

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 1

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVIII,
У78 № 1 (280). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 151 с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии" опубликованы статьи по актуальным вопросам в области теории и практики устойчивого развития и в области цифровой технологии и химического инжиниринга в рамках МКХТ-2024.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития» и конференции обучающихся факультета цифровых технологий и химического инжиниринга (ЦиТХИн).

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

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Конференция «Образование и наука для устойчивого развития»

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

- Абрамова Е.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.
Влияние добавок основной и солевой форм лизина на физико-химические характеристики нековалентных криогелей поливинилового спирта.....8
- Андриянова Д.В., Глебова Ю.В., Насикан О.О., Кривобородов Е.Г.
Влияние природы катиона олигосульфанидов на их поведение в основных средах11
- Балезина В.К., Мурадян С.А., Кривобородов Е.Г.
Кинетика взаимодействия диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой.....14
- Егорова А.Н., Жегучева Ю.В.
Взаимодействия в системе «ионная жидкость (диметилфосфат⁻¹ – три-*n*-бутилметилфосфония⁺¹) – элементарная сера» по результатам квантово-химического моделирования17
- Жуков Р.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.
Влияние гуанидин гидрохлорида на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта при разных путях введения хаотропной добавки в полимерную матрицу20
- Калинин А.Ю., Завьялов А.П., Подорожко Е.А., Артюхов А.А.
Высокопористые альгинатные криогели для применения в медицине23
- Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г.
Обратная вулканизация. Структура полимеров и методы её анализа26
- Молохов И.А., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Свириденкова Н.В.
Взаимодействие сульфата церия (IV) и тиоцианата калия в водном растворе.....30
- Рунцо А.И., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.33
Изучение устойчивости нековалентных криогелей поливинилового спирта к действию концентрированных водных растворов соляной кислоты.....33
- Рыжова А.С., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.
Новые носители на основе физических криогелей поливинилового спирта для депо-форм ампициллина.....36
- Тарасова Н.П., Занин А.А., Караваев С.Е., Ксенофонтов Н.А., Иванов А.Б.
Влияние растворённого кислорода на процесс электронно-лучевой полимеризации элементарного фосфора в водной среде38

Социально-экономические аспекты устойчивого развития

Николаева М.А., Гоманова С.О.

Экологическое просвещение как способ минимизации количества текстильных отходов (на примере студенческого проекта)43

Олимпиаев Я.И., Гоманова С.О.

Подходы к экологизации школьного курса химии46

Окружающая среда и устойчивое развитие

Бакурова Э.Ю., Имшенник Е.В., Нахутин А.И., Тарасова Н.П.

Краткие результаты разработки уточненных коэффициентов выбросов углекислого газа от нефтехимической промышленности на предприятиях Российской Федерации50

Гончаров А.С., Рязанцев А.А., Либерман Е.Ю., Иванов П.И.

Перспективы извлечения редкоземельных элементов из отходного фосфогипса АО «Воскресенские минеральные удобрения»55

Наконечная А.С., Дубинина Е.О.

Опреснение морских вод в глубоководном желобе Святой Анны: связь изотопных параметров и солености59

Кравцова Д.Д., Михайлова А.Н., Полтавский Е.А., Кузнецов В.А.

Разработка подходов к оценке влияния города на состояние деревьев в городских парках63

Верхососова А. И, Безроднов И. А, Аверина Ю. М.

Парниковый эффект. Виды парниковых газов и их опасность67

Конференция обучающихся факультета ЦиТХИн

Архипов А.М., Лобанов А.В., Сидоренко Н.В.

Разработка программного модуля для конструирования схем химико-технологических производств в 2D представлении70

Гусева Н.В., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М., Зверева О.В.

Применение CALS-технологий при организации водного хозяйства промышленного предприятия73

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

Исследование активности, селективности и стабильности катализаторов на основе Pt-Sn/MFI в реакции неокислительного дегидрирования пропана76

Довбенко А.Р., Лебедев И.В.

Использование методов интеллектуального анализа для моделирования высвобождения активных фармацевтических ингредиентов80

| | |
|---|------------|
| Касаткин А.М., Быков В.И., Эгембердиев М.Р. Сравнительный обзор PLA, TPU и SBS полимеров для элементов аппаратов химической технологии | 83 |
| Кислюк А.С., Крашенинников Р.С., Абрамов А.А., Лебедев И. В. Разработка информационной системы учёта оборудования и реактивов для лаборатории производства аэрогелей | 87 |
| Куценко А.С., Аверина Ю.М., Николаева Н.И. Актуальные вопросы обращения с использованными химическими источниками тока | 91 |
| Личкин М. А., Васецкий А. М. Нейросетевые модели в химической промышленности..... | 94 |
| Ильина С.И., Сахапов Д.Р., Маслова В.В., Быков В.И., Равичев Л.В. Электромембранные процессы – задачи и решения..... | 97 |
| Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А., Ненашев Д.И. Синтез цеолитсодержащего нанокатализатора PtCu-ZSM-5 и исследование его активности и стабильности в реакции дегидрирования пропана в пропилен | 101 |
| Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Редюк Д.А. Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана на нанокатализаторе PtSnCu/MFI, полученного методом пропитки..... | 104 |
| Рыбакова А.Л., Спешилов И.О., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е. Влияние бромсвязывающего агента на характеристики водородно-броматной батареи..... | 107 |
| Саленко Е.Ю., Лебедев И.В. Использование методов решеточных уравнений Больцмана и псевдопотенциалов для моделирования гидродинамики в пористых структурах..... | 110 |
| Курлаева Т.И., Аверина Ю.М., Мозгунов В.А., Зверева О.В. Анализ нормативно-правовых документов с целью выявления признаков опасных производственных объектов на складах нефтеперерабатывающих предприятий | 114 |
| Чекурова С. С., Аверина Ю.М., Богомолов Б. Б. Организационно-экономическое моделирование бизнес-процесса производства мембран на основе керамических материалов | 116 |
| Аверина Ю.М., Зверева О.В., Верхососова А.И., Гусева Н.В. Системный анализ оценки степени экологической полноценности лакокрасочного материала при организации замкнутых систем водообеспечения производств | 121 |

Цифровая кафедра

| | |
|--|------------|
| Губанова Е.М. HTTP: ключевой протокол интернета и его значение для цифровой безопасности | 125 |
|--|------------|

Глебездина У.С., Додонова А.А.

Внедрение 3D-моделей для оптимизации производства в химической отрасли129

Гордионков И.А., Антонов Д.А.

Моделирование процесса замены растворителя под давлением при получении аэрогелей133

Тинякова Е.А., Додонова А.А.

Основные направления цифровизации фармацевтического производства137

Непряхин В.Ю., Антонов Д.А.

Язык программирования Python: расчет процесса кристаллизации143

Сереброва А.С., Чуднова Т.А., Аверина Ю.М.

Разработка алгоритма цифровизации внедрения методики испытаний конверсионных покрытий147

**Конференция «Образование и наука для
устойчивого развития»**

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

УДК 544.777

Абрамова Е.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Влияние добавок основной и солевой форм лизина на физико-химические характеристики нековалентных криогелей поливинилового спирта

Абрамова Екатерина Олеговна - студентка 1 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов; инженер-исследователь Института элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова; aeo111@mail.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Колосова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, к.х.н.

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., профессор

Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова, Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д.28.

В работе были получены криогели поливинилового спирта, сформированные методом «замораживания-оттаивания» растворов поливинилового спирта с добавками лизина и лизина гидрохлорида. Изучено влияние аминокислоты на физико-химические и термические характеристики полученных материалов. Также исследованы особенности высвобождения аминокислот из гелевой матрицы.

Ключевые слова: криогели ПВС, криотропное гелеобразование, лизин, косметология, кинетика высвобождения лекарственного средства

The effect of additives of the basic and salt forms of lysine on the physico-chemical characteristics of non-covalent poly(vinyl alcohol) cryogels

Abramova E.O.^{1,2}, Kolosova O.Yu.², Lozinsky V.I.²

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this work, cryogels of poly(vinyl alcohol), formed by the method of "freezing-thawing" solutions of poly(vinyl alcohol) with the addition of lysine and lysine hydrochloride, were studied. The effect of aminoacid on the physicochemical and thermal characteristics of the obtained materials has been studied. The features of the release of amino acids from the gel matrix were also studied.

Keywords: cryogels PVA, cryotropic gelation, lysine, cosmetology, drug release

Введение

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – гетерофазные макропористые полимерные гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) концентрированных растворов данного полимера [1]. Полимерные криогели и криоструктураты были широко исследованы и используются во многих практических областях. Среди них – биоматериалы медицинского назначения, материалы для методов разделения и очистки, пищевые технологии. Можно упомянуть такие интересные области применения криогелей ПВС, как материалы для очистки и реставрации старых и современных произведений искусства [2]. Одним из перспективных направлений применения криогелей поливинилового спирта является косметология. Благодаря таким свойствам криогелей ПВС как нетоксичность, гипоаллергенность и пористая структура, криогели ПВС могут применяться в качестве косметических патчей.

Образование криогелей происходит в замороженной системе, и при последующем оттаивании системы формируется трехмерная

полимерная сетка. В свою очередь, узлы трехмерной полимерной сетки таких криогелей стабилизированы водородными связями [1].

Формирование криогелей

Неглубокое замораживание систем растворитель – низкомолекулярное соединение и растворитель – высокомолекулярное соединение приводит к фазово-неоднородным системам, включающим незамершую жидкую микрофазу (НЖМФ). Если исходный препарат содержит гелеобразователи, то полимерный каркас соответствующего криогеля формируется как раз в таких незамерших микрообластях замороженного образца (рис. 1). Характерной особенностью различных полимерных криогелей является их гетерофазная и гетеропористая морфология. Кроме того, в получающемся криогеле макропоры обычно сообщающиеся, поскольку при замерзании каждый кристалл растворителя растет до соприкосновения с гранью другого кристалла [1].

Научный и прикладной интерес представляют физические криогели поливинилового спирта, приготовленные на основе водных растворов этого полимера и содержащие различные растворимые низкомолекулярные добавки, способные изменять реологические свойства полученных криогелей ПВС.



Рис. 1. 1- Полимерный предшественник, 2- растворитель, 3- низкомолекулярные вещества, 4- поликристаллы замершего растворителя, 5 – НЖМФ, 6 – полимерная сетка гелевой фазы гетерофазного криогеля, 7- макропоры, 8- растворитель.

В данной работе криогели поливинилового спирта были получены в присутствии лизина и лизина гидрохлорида, были оценены физико-механические и теплофизические свойства образующихся криогелей ПВС, была изучена кинетика высвобождения аминокислоты из гелевой матрицы.

Лизин — незаменимая аминокислота, содержащаяся почти во всех белках, улучшает общий азотный баланс в организме. Она помогает вырабатывать коллаген, способствующий разглаживанию мелких морщин, необходима для роста и восстановления тканей, благодаря чему находит применение в составах уходовых средств для лица и тела, шампунях, а также тканевых масок и патчей (рис. 2) [3].

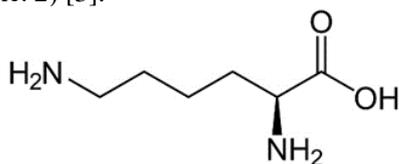


Рис. 2. Формула лизина

Из водного раствора поливинилового спирта с концентрацией полимера 100 г/л были сформированы образцы как с добавками лизина и лизина гидрохлорида в варьируемых концентрациях, так и без добавок. Образцы для измерения модулей упругости готовили в разъемных дюралюминиевых контейнерах, а для измерения температуры плавления в пластиковых пробирках. Образцы замораживали и инкубировали при -20°C в течение 12 ч, а затем оттаивали со скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, которая задавалась микропроцессором криостата.

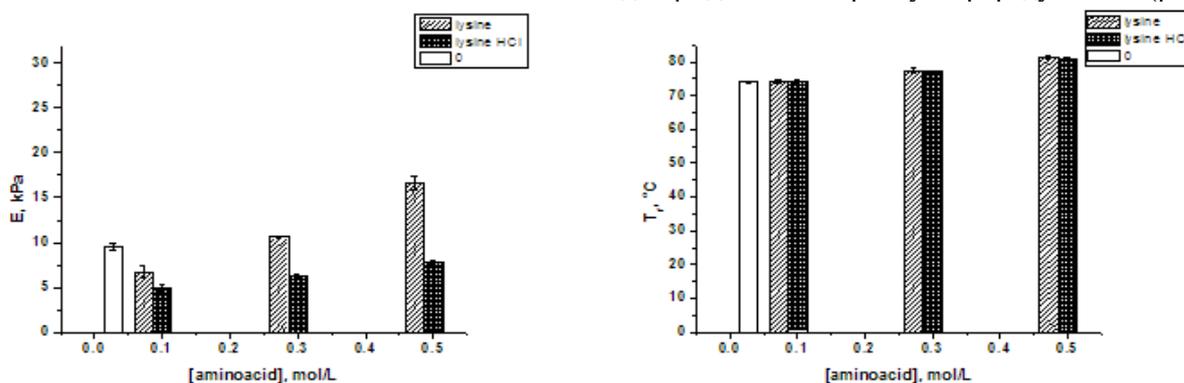


Рис.3. Графики зависимостей модулей упругости E и температуры плавления криогелей ПВС от концентрации добавок лизина и гидрохлорида лизина в образцах.

Влияние добавок аминокислоты на физико-механические и теплофизические свойства криогелей ПВС

Так, значение модуля Юнга исходного образца, сформированного без добавок, составляло 9.96 ± 0.6 кПа, а значение модуля Юнга образца, сформированного с добавками лизина 0.3 моль/л, составляло 12.32 ± 0.44 кПа, тогда как для образца с добавками гидрохлорида лизина с этой же концентрацией (0.1 моль/л), значение модуля Юнга было значительно ниже 6.8 ± 0.3 кПа (рис. 3). При концентрации лизина 0.5 моль/л в криогелях ПВС значения модуля Юнга достигали 17.3 ± 0.3 кПа, а в случае добавки гидрохлорид лизина при этой же концентрации значения модуля упругости составляло 7 ± 0.5 кПа. То есть, при определенной концентрации добавок лизина как в основной так и солевой форме наблюдается повышение упругости образцов. Причем, в случае добавок лизина гидрохлорида, значения модулей упругости оказывались заметно ниже значений модулей упругости для образцов с добавками лизина-основания при равных мольных концентрациях добавок. Таким образом, лизин и лизин гидрохлорид проявляют себя как космотропные агенты и способствуют образованию узлов трехмерной сетки в гелях. Очевидно, что влияние ионной силы в лизин гидрохлориде приводит к еще большему образованию водородных связей [5].

Значения температуры плавления криогелей ПВС также монотонно повышаются с увеличением концентрации добавок. Так, температура плавления криогеля ПВС без добавок была $73 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$, а температура плавления КПВС с добавками лизина (концентрация 0.5 моль/л) $79.2 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$, что подтверждает космотропную природу лизина (рис.3).

Изучение динамики высвобождения аминокислот из матрицы криогелей ПВС

Следующим этапом работы было изучение динамики высвобождения аминокислот из матрицы криогеля ПВС. Высвобождение проводили в водное окружение, через определенные интервалы времени отбирали аликвоты. Далее проводили нингидриновую реакцию и записывали оптическое поглощение на длине волны 400 нм. Концентрацию веществ в растворе (рис. 4) находили по предварительно построенным калибровочным кривым.

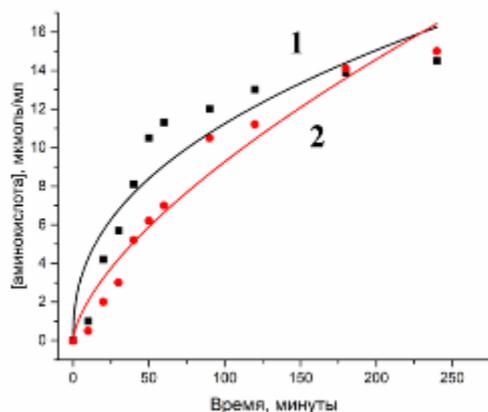


Рис. 4. Динамика высвобождения лизина – 1 и гидрохлорида лизина – 2 из матрицы криогеля ПВС

Установлено, что высвобождение лизина и гидрохлорида лизина протекает свободно без диффузионных затруднений.

Заключение

Таким образом, принимая во внимание, полученные значения модулей упругости и

температур плавления образцов, а также данные по кинетике высвобождения лизина, эти криогели поливинилового спирта могут найти применение в косметологии.

Исследование направлено на достижение Цели 3: Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – №7. – С. 641-655.
2. Hassan С.М., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/ thawing methods // Adv. Polym. Sci. – 2000. –V. 153. – P.37-52.
3. <https://cosmobase.ru/handbook/show/lysine>
4. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018. – V. 102. – P. 169–177.
5. Kurochkin Ilya I., Kurochkin Ilya N., Kolosova Olga Yu, Lozinsky Vladimir I. Cryostructuring of Polymeric Systems: Application of Deep Neural Networks for the Classification of Structural Features Peculiar to Macroporous Poly(vinyl alcohol) Cryogels Prepared without and with the Additives of Chaotropes or Kosmotropes // Molecules – 2020. – V.25. – № 19. – P.1-22

УДК 544.4.032.7

Андриянова Д.В., Глебова Ю.В., Насикан О.О., Кривобородов Е.Г.

Влияние природы катиона олигосульфанидов на их поведение в основных средах

Андриянова Дарья Владимировна – студентка 1-го курса магистратуры; dasha.andriyanova2001@yandex.ru.

Глебова Юлия Витальевна – студентка 3-го курса бакалавриата; yglebova03@gmail.com

Насикан Оксана Олеговна – студентка 3-го курса бакалавриата; ksusha0605200367@gmail.com

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; vv1992@yandex.ru.

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

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

В работе изучено влияние природы катиона олигосульфанидов на их поведение в органических средах с различными соединениями, содержащими аминогруппу. С помощью методов рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии на различных ядрах проанализированы взаимодействия между (фосфонокси)олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия с дифениламино, уротропином, *p*-диметиламино-бенз-альдегидом, триэтиламино, нафтиламино, диоктиламино, анилином, 2,4,6-триметил-анилином.

Ключевые слова: элементная сера, ионные жидкости, гетероциклический синтез, амины

Influence of the nature of oligosulfanide cation on their behavior in basic media

Andriyanova D.V., Glebova Y.V., Nasikan O.O., Krivoborodov E.G.

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

In this work the influence of the nature of the oligosulfanide cation on their behavior in organic media with various compounds containing an amino group has been studied. The interactions between 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy)oligosulfanide with diphenylamine, urotropine, *p*-dimethylamino-benz-aldehyde, triethylamine, naphthylamine, dioctylamine, aniline, 2,4,6-trimethyl-aniline were analyzed using X-ray diffraction analysis and NMR spectroscopy at different nuclei.

Key words: elemental sulfur, ionic liquids, heterocycle synthesis, amines

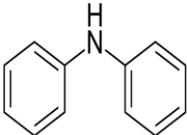
Введение

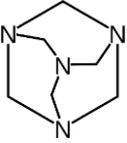
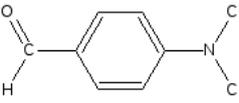
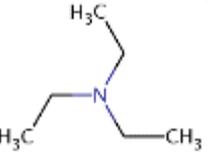
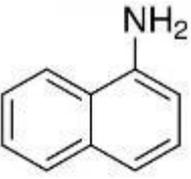
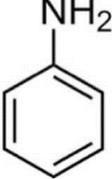
Олигосульфаниды – это ионные соединения, недавно впервые полученные на кафедре ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» путём низкотемпературного синтеза из элементной серы и диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей [1]. Благодаря своему строению, включающему олигосульфанид-анион с локализованным отрицательным зарядом на конце цепи из атомов серы, эти соединения потенциально могут найти применение в процессах тионирования различных компонентов и синтезе серосодержащих органических соединений, необходимых для

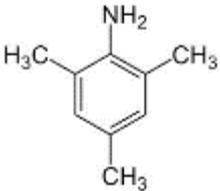
функционирования фармацевтической отрасли [2]. В данной работе была взята группа веществ: морфолин, дифениламин, уротропин, *p*-диметиламино-бенз-альдегид, триэтиламин, диоктиламин, нафтиламин, анилин, 2,4,6-триметиланилин, с целью определения природы поведения олигосульфанидов на примере (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в средах с органическими основаниями. Последние широко применяются в синтезе многих важных соединений в качестве катализатора или исходных реагентов. Первичные экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Характеристика исследуемых систем и первичные результаты экспериментов

| Реагент 1 | Реагент 2 (амин) | Структурная формула амина | Условия протекания реакции | Описание результата | Фотография первичных результатов |
|---|------------------|---|-----------------------------|--|--|
| (фосфонокси) олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия | Дифениламин |  | T – 333K в течение 10 часов | 1) Система после добавления воды и высушивания. Были получены розрачные кристаллы 2) Двухфазная система с полупрозрачной янтарной верхней и | 1)  2)  |

| | | | | | |
|--|---|--|---|--|--|
| | | | | мутной белой нижней фазами | |
| Гексаметилен-тетрамин (уротропин) |  | T – 293K н.у. | Прозрачные кристаллы в растворе ацетона |   | |
| п- диметиламино- -бенз-альдегид |  | T – 293K н.у. | Прозрачная жидкость янтарного цвета |  | |
| Триэтиламин |  | T – 293K н.у. | Двухфазная система мутной янтарной верхней и коричневой твердой нижней фазами |  | |
| Нафтиламин |  | T – 293K н.у. | Двухфазная система с мутной янтарной верхней и тёмно- жёлтой твёрдой нижней фазами, нижняя фаза извлечена в виде кристаллов |   | |
| (фосфонокси) олигосульфат ид 1,3- диметилимида золия |  | T – 293K н.у. | Двухфазная система с полупрозрачной коричневой верхней и мутной жёлтой нижней фазами |  | |
| Аминобензол (анилин) |  | T – 343K в течение 10 часов 1)Соотношен ие 1:2 2) Соотношение 1:1 | Двухфазная жидкость, состоящая из полупрозрачной желтой нижней и темно- бордовой верхней фаз |  | |

| | | | | | |
|--|-----------------------|---|--|---|---|
| | 2,4,6-Триметил-анилин |  | <p>T – 343K, в течение 10 часов</p> <p>1)Соотношение 1:2</p> <p>2) Соотношение 1:1</p> | <p>1)Полупрозрачная красная жидкость</p> <p>2)Двухфазная жидкость, состоящая из темно-бордовой верхней и полупрозрачно-красной нижней фаз</p> |  |
|--|-----------------------|---|--|---|---|

Результаты РСА для кристаллических осадков, полученных в ходе рассмотренных взаимодействий, а также ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C растворов реакционных систем показали, что продуктом взаимодействия во всех случаях является диметилимидазол-2-тион. Исходя из полученных экспериментальных данных, была предположена схема образования диметилимидазол-2-тиона в исследуемых системах (схема 1). Вероятно, процесс образования диметилимидазол-2-тиона протекает

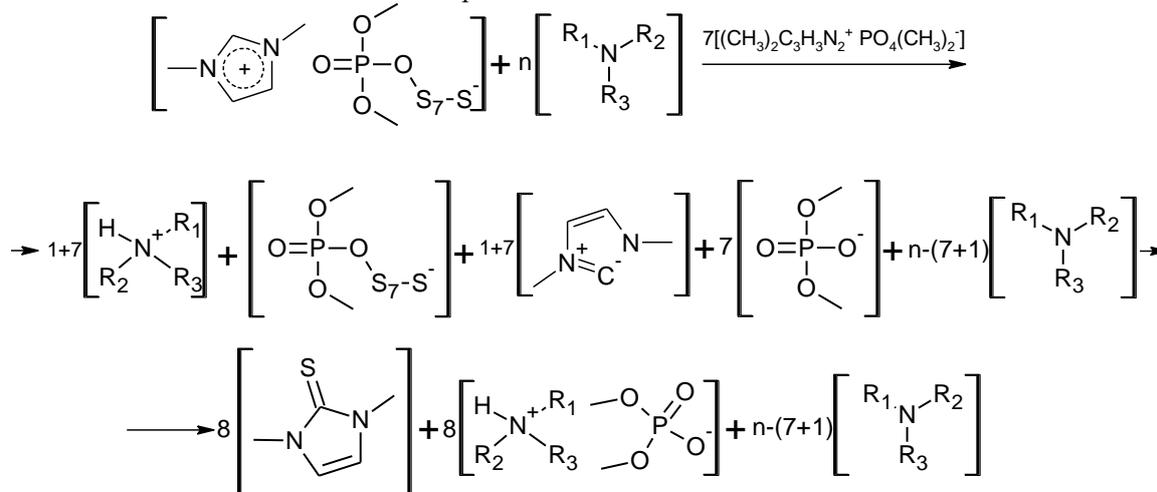


Схема 1. Предполагаемая схема образования диметилимидазол-2-тиона при взаимодействии (фосфоноокси) олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия с амином в органической среде

Таким образом, проведенные исследования взаимодействия (фосфоноокси) олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия с замещенными аминами различной основности показывают, что определяющим фактором в данных условиях является природа катиона олигосульфанидов.

Данное исследование направлено на достижение Цели 3: Хорошее здоровье и благополучие.

Список литературы

1. Tarasova N. et al. Reaction of 1, 3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental

через стадию депротонирования имидазолиевого катиона исходной ионной жидкости или олигосульфанида. О депротонировании катионов имидазолия в присутствии органических оснований свидетельствует возможность проведения реакции Бейлиса-Хиллмана при взаимодействии гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия с бензальдегидом в условиях катализа DABCO [3].

sulfur // Pure and Applied Chemistry. – De Gruyter. 2020. – V. 92. – №. 8. – P. 1297-1304.

2. Андриянова Д. В. и др. Синтез серосодержащих гетероциклических структур с использованием диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №. 2 (251). – С. 46-49.

3. Aggarwal V. K., Emme I., Mereu A. Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalyzed Baylis–Hillman reaction // Chemical Communications. – 2002. – №. 15. – P. 1612-1613.

УДК 544.4.032.7

Балезина В.К., Мурадян С.А., Кривобородов Е.Г.

Кинетика взаимодействия диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой

Балезина Виктория Константиновна – студентка 3-го курса бакалавриата; nearlyjoe.re@gmail.com.

Мурадян Самсон Артушевич – аспирант, ассистент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; Muradyan.S.A@muctr.ru.

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент, кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; vv1992@yandex.ru.

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

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

В работе изучено влияние температуры на конверсию серы при синтезе (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в среде орто-ксилола при трех различных температурах с шагом в 20К по данным арбитражного метода измерения массовой доли серы. Была предложена схема механизма, объясняющего результаты данного исследования, а также определен факт нестабильности полученного продукта при растворении в хлороформе.

Ключевые слова: ионные жидкости, элементарная сера, олигосульфаниды

Kinetics of interaction of dimethylphosphate-containing ionic liquids with elemental sulfur

Balezina V.K., Muradyan S.A., Krivoborodov E.G.

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

The effect of temperature on sulfur conversion during the synthesis of 1,3-dimethylimidazolium (phosphonooxy)oligosulfanide in ortho-xylene medium at three different temperatures with a step of 20K according to the data of the arbitration method of measuring the mass fraction of sulfur was studied in this work. A scheme of the mechanism explaining the results of this study was proposed and the fact of instability of the obtained product when dissolved in chloroform was determined.

Keywords: ionic liquids, elemental sulfur, oligosulfanides.

Раскрытие серного цикла (S₈) — важный этап многих химических процессов, но требует значительных энергетических затрат. Изучение взаимодействия ионных жидкостей с серой открывает новые возможности для решения этой проблемы. В данной работе исследуется реакция диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементарной серой в *o*-ксилоле, при различных температурах, которая приводит к раскрытию серного цикла. В качестве модельной системы выбран диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия. Полученные результаты представляют большой интерес для разработки энергоэффективных технологий с использованием серы [1].

Были получены данные арбитражного метода измерения массовой доли серы в системах (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия (ФООС) – хлороформ (рис. 1), где ФООС был синтезирован при различных температурах, включающих 303 К, 323 К, 343 К, соответственно табл. 1, в которой приведены результаты измерений энергодисперсионного анализатора Спектроскан S, а также представлены результаты пересчета данных концентраций элементарной серы из массовых процентов в моли. Выявлено отношение количества молей серы, приходящейся на 1 моль (ФООС), а также степень

конверсии серы из раствора в продукт реакции. Результаты расчетов представлены на рис. 2 и 3.



Рис. 1. Системы «(фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия – хлороформ», где ФООС синтезированы при различных температурах

Таблица 1.

Данные исследования систем «(фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия – хлороформ»

| № пробы/температура | V, мл | C S, масс. % | Q S, моль | Моль серы на 1 моль ИЖ | Y, % по S |
|---------------------|-------|--------------|-----------|------------------------|-----------|
| 1/303К | 5,4 | 0,731 | 0,00176 | 0,2220 | 31,656% |
| 2/323К | 5,2 | 0,837 | 0,00195 | 0,2869 | 35,102% |
| 3/343К | 5,1 | 0,821 | 0,00188 | 0,3018 | 33,605% |

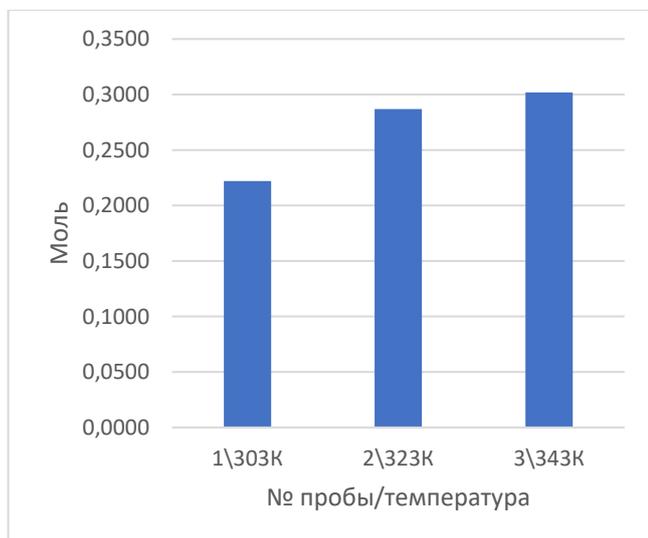


Рис. 2. Количество моль серы, приходящееся на 1 моль ИЖ

При рассмотрении полученных данных, можно отметить, что с ростом температуры процент конверсии серы из растворителя (в данном случае орто-ксилол) в ФООС растет на 3,446% при температурах 303-323 К. С ростом температуры увеличивается доля молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления энергетического барьера реакции. Это приводит к увеличению скорости химического взаимодействия между серой и ионной жидкостью [2-3].

Однако при температуре выше 323 К можно наблюдать снижение конверсии серы в целевой продукт, несмотря на то, что обычно повышение температуры ускоряет химические реакции, а также увеличивает их глубину протекания. Для объяснения наблюдаемого феномена можно выдвинуть следующее предположение. При температурах выше 323 К кинетическая энергия молекул S_8 значительно возрастает. Это приводит к увеличению вероятности разрыва ковалентных связей S-S в кольцевой структуре S_8 и к более активному образованию линейных молекул серы. По этой причине образуются цепочки серы, которые поддерживаются в линейном (раскрытом) состоянии в (фосфонокси)олигосульфаниде 1,3-диметилимидазолия [4].

Одновременно с активизацией раскрытия S_8 при повышении температуры увеличивается кинетическая энергия молекул ионной жидкости (ИЖ) - диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия. В

результате молекулы ИЖ становятся более подвижными и пространственно менее доступными для образования стабильных связей с цепочками серы. Это снижает эффективность присоединения линейных молекул серы к ИЖ, что в конечном итоге приводит к снижению конверсии серы в ФООС [5].

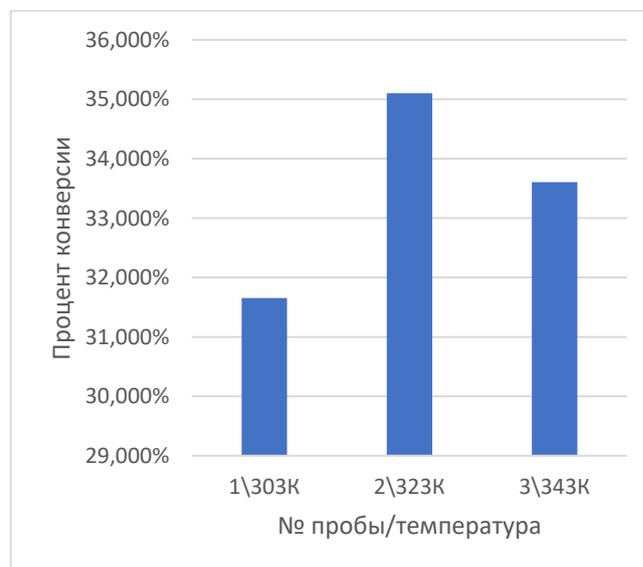


Рис. 3. Процент конверсии серы в ФООС

В синтезированном (фосфонокси)олигосульфаниде 1,3-диметилимидазолия концентрация ионов 1,3-диметилимидазолия достаточно высока. Это создает благоприятную среду для стабилизации линейных полисульфидных цепей [6]. При растворении (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в хлороформе происходит значительное снижение концентрации ионов 1,3-диметилимидазолия. Это ослабляет влияние на линейные цепи, делая их более склонными к деполимеризации, что приводит к образованию более термодинамически стабильных мономерных кольцевых форм серы (S_8 , S_6 и др.).

Таким образом, исходя из полученных данных, можно заключить, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия демонстрирует нестабильное поведение после растворения в среде хлороформа. В последствии визуально наблюдалось выпадение серы в осадок в виде кристаллов и других форм, что подтверждает вышеописанное предположение. Данный факт ставит под вопрос использование

арбитражного метода измерения массовой доли серы в системах (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия – хлороформ, что дает повод для поисков наиболее подходящих растворителей для данного анализа.

Исследование направлено на достижение Цели 9: Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.

Список литературы

1. Steudel R., Eckert B. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I. // Top. Curr. Chem. – 2003. – V.230. – P. 1-79.
2. Steudel R. Homocyclic sulfur molecules // Top.Curr.Chem. – 1982. –V.102. – P. 149.
3. Meyer C. Elemental Sulfur: Chemistry and Physics / C. Meyer, N. Kharasch // Interscience Publishers. – 1965. P. 390.
4. Tarasova N. P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhev Y. O. Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: reaction mechanisms and green prospects // RSC Advances. – 2021. – № 15. – P. 9008–9020.
5. L Ngo H., LeCompte K., Hargens L., B. McEwen A. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // Thermochemica Acta. – 2000. – № 357-358. – P. 97-102.
6. Kuhlmann E., Himmler S., Giebelhaus H., Wasserscheid P. Imidazolium dialkylphosphates—a class of versatile, halogen-free and hydrolytically stable ionic liquids // Green Chemistry. – 2007. – № 9. – P. 233–242.

УДК 544.18

Егорова А.Н., Жегучева Ю.В.

Взаимодействия в системе «ионная жидкость (диметилфосфат⁻¹ – три-*n*-бутилметилфосфония⁺¹) – элементарная сера» по результатам квантово-химического моделирования

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

Жегучева Юлия Владимировна – студентка; zhegucheva.iuliia@gmail.com.

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

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

По результатам квантово-химического моделирования показано, что в системе ДМФ⁻¹–S₈–PC₁₃H₃₀⁺¹ происходит устойчивое раскрытие серного кольца и охарактеризованы внутримолекулярные взаимодействия в образовавшемся комплексе.

Ключевые слова: ионные жидкости, диметилфосфат-анион, молекула S₈, метод Кона-Шэма, электронная плотность, катион три-*n*-бутилметилфосфония⁺¹.

Interactions in the system "ionic liquid (dimethylphosphate⁻¹ – tri-*n*-butylmethylphosphonium⁺¹) – elemental sulfur" based on the results of quantum chemical modeling

Egorova A.N., Zhegucheva Y.V.

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

Based on the results of quantum chemical modeling, it is shown that in the DMF⁻¹-S₈-PC₁₃H₃₀⁺¹ system, a stable opening of the sulfur ring occurs and intramolecular interactions in the resulting complex are characterized.

Key words: ionic liquids, dimethylphosphate anion, S₈ molecule, Kohn-Sham method, electronic density, tri-*n*-butylmethylphosphonium⁺¹ cation.

Перевод элементарной серы в активную форму важен для ее технологического использования. Результаты экспериментальных исследований указывают на то, что этот процесс может происходить в результате раскрытия серного кольца при взаимодействии элементарной серы с ионными жидкостями, содержащими в своем составе диметилфосфат-анион (ДМФ⁻¹) [1].

Квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе ДМФ⁻¹–S₈–PC₁₃H₃₀⁺¹, где (ДМФ⁻¹–PC₁₃H₃₀⁺¹) – реальная ионная жидкость, включающая катион три-*n*-бутилметилфосфония⁺¹ полуэмпирическим методом РМЗ и методом Кона-Шэма на уровне ВЗLYP/STO-3G показало, что в последнем случае серное кольцо действительно раскрывается с образованием соответствующих комплексов [2].

Повышение уровня расчета по методу Кона-Шэма при оптимизации геометрии комплексов до ВЗLYP/6-311G* с последующим расчетом полных энергий на уровне ВЗLYP/6-311+G* было проведено в данной работе с целью определения наиболее устойчивой конфигурации комплекса и формирующих его взаимодействий.

Геометрии четырех модельных систем ДМФ⁻¹–S₈–PC₁₃H₃₀⁺¹, полученных методом РМЗ, были оптимизированы методом Кона-Шэма на уровне ВЗLYP/STO-3G и обозначены **A**, **B**, **C** и **D**. Расчет показал, что на этом уровне теории серное кольцо выглядит раскрытым и наиболее устойчивыми по отношению к изолированным молекулам являются модели **B** и **D** [2]. Повышение уровня теории до ВЗLYP/6-311G* при оптимизации геометрии моделей

показало, что во всех четырех моделях взаимодействие реальной ионной жидкости диметилфосфат⁻¹–три-*n*-бутилметилфосфония⁺¹ с элементарной серой так же приводит к устойчивому раскрытию серного кольца и образованию связанных систем (**A**, **B**, **C**, **D**) (рис. 1).

Все расчеты проводили для синглетного состояния. Полные энергии систем и многоэлектронные волновые функции, полученные на уровне теории ВЗLYP/6-311+G*, использовали для определения устойчивости систем и расчета теоретической электронной плотности (ЭП) и ее характеристик. Расчеты проводили с использованием программ HyperChem [3], Firefly version 8 [4] и AIM2000 [5].

Как показали проведенные в данной работе расчеты на уровне ВЗLYP/6-311G*//ВЗLYP/6-311+G*, наиболее устойчивой по отношению к изолированным молекулам является модель **D** (см. рис. 1). Для анализа межатомного связывания нами проведен квантово-топологический анализ распределения электронной плотности в этой модели. Большое количество критических точек связи (КТ) и проходящих через них связевых путей между атомами указывает на сформированность комплекса ДМФ⁻¹–S₈–PC₁₃H₃₀⁺¹ (рис. 2).

Согласно [6] по топологическим характеристикам критических точек связи атомные взаимодействия можно разделить на три группы, границы между которыми определяются значениями $h(r_b)=0$ (т.е. $|v(r_b)|/g(r_b)=1$) и $\nabla^2\rho(r_b)=0$ (т.е. $|v(r_b)|/g(r_b)=2$), где $\rho(r_b)$ и $\nabla^2\rho(r_b)$ – электронная плотность и лапласиан ЭП в КТ связи, $v(r_b)$ и $g(r_b)$ – локальная плотность потенциальной и кинетической энергии электронов.

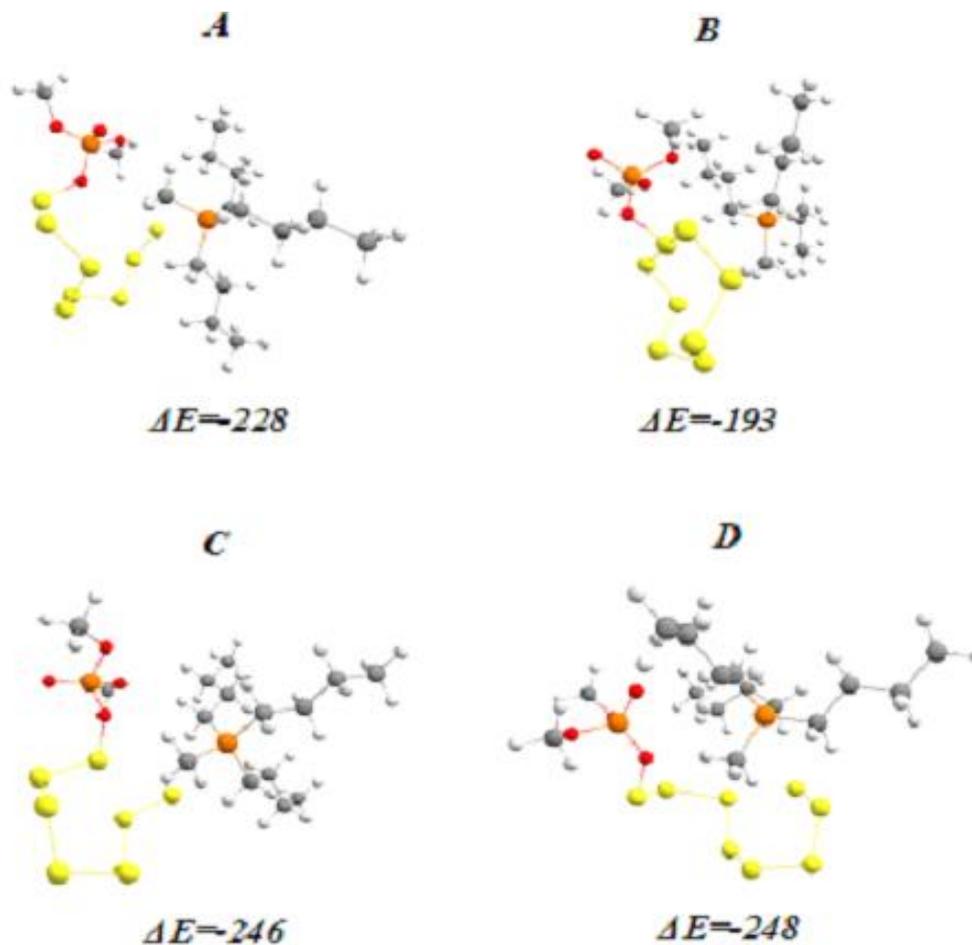


Рис. 1. Результаты оптимизации геометрии моделей системы $\text{DMF}^1\text{-S}_8\text{-PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ на уровне расчета B3LYP/6-311G^* . ΔE – устойчивость комплекса по отношению к изолированным молекулам, кДж/моль (расчет B3LYP/6-311+G^*).

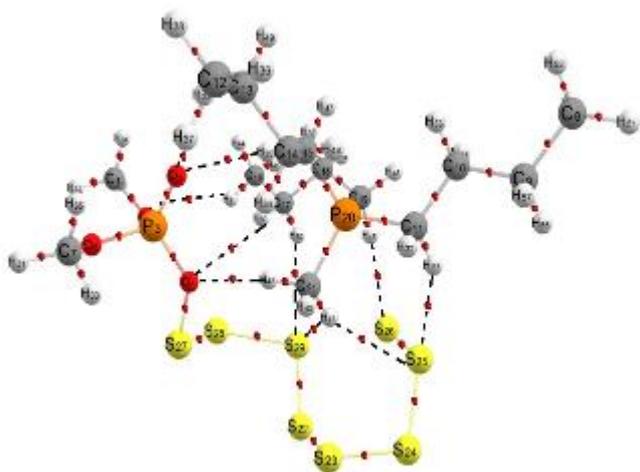


Рис. 2. Оптимизированная структура комплекса $\text{DMF}^1\text{-S}_8\text{-PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ (D). Расчет методом $\text{B3LYP/6-311G}^*/\text{B3LYP/6-311+G}^*$. Показаны взаимодействия: сплошные линии – ковалентные, пунктир – нековалентные. Красные точки – критические точки связи.

Два предельных случая относятся к I-ой группе, куда входят идеализированные взаимодействия типа

замкнутых оболочек ($\nabla^2\rho(r_b)>0$, $h(r_b)>0$), и III-ой группе – идеализированным ковалентным взаимодействиям ($\nabla^2\rho(r_b)<0$, $h(r_b)<0$). II-я группа включает взаимодействия промежуточного типа ($\nabla^2\rho(r_b)>0$, $h(r_b)<0$). Внутри каждой группы взаимодействия могут быть дополнительно классифицированы по параметру степени связывания $I_b=h(r_b)/\rho(r_b)$, где $h(r_b)=g(r_b)+v(r_b)$ – плотность полной электронной энергии. В I-й группе этот параметр положителен и чем больше величина I_b , тем более слабое взаимодействие реализуется между парой атомов. В группах II и III параметр $I_b<0$ и его величина симбатна степени ковалентности связи. Таким образом, параметр I_b полезен для классификации атомных взаимодействий в непрерывной шкале.

Классификация внутримолекулярных взаимодействий в комплексе D проведена на основе расчета топологических характеристик критических точек связи.

К структурообразующим взаимодействиям в комплексе D могут быть отнесены: взаимодействия между атомом кислорода DMF^1 и атомом серы серного кольца ($\text{O}_4\text{-S}_{27}$), между концевым атомом серы и атомом водорода $\text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ ($\text{S}_{26}\dots\text{H}_{45}$), взаимодействия $\text{O}_4\dots\text{H}_{42}$ и $\text{O}_5\dots\text{H}_{35}$ между атомами кислорода DMF^1 и атомами водорода групп CH_3

катиона $\text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$, на что указывают параметры критических точек связи.

Взаимодействие $\text{O}_4 - \text{S}_{27}$ характеризуется межатомным расстоянием 1.824 \AA ($\rho(r_b) = 0.1341 \text{ а.е.}$, $\nabla^2 \rho_b = 0.0008 \text{ а.е.}$), относится ко II группе и может рассматриваться как взаимодействие с определенной долей ковалентности.

Взаимодействия атомов серы раскрытого серного кольца с атомами водорода катиона $\text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ являются нековалентными взаимодействиями различной силы. Взаимодействие атомов S_{29} и S_{25} с атомами водорода $\text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ являются бифуркатными: во взаимодействии $\text{H}_{41} \dots \text{S}_{29} \dots \text{H}_{59}$ межатомное расстояние $\text{S}_{29} \dots \text{H}_{59}$ меньше, а величина ЭП в межатомном пространстве больше, чем для $\text{H}_{41} \dots \text{S}_{29}$; во взаимодействии $\text{H}_{41} \dots \text{S}_{25} \dots \text{H}_{53}$ межатомное расстояние $\text{S}_{25} \dots \text{H}_{41}$ меньше, а величина ЭП в межатомном пространстве больше, чем для $\text{H}_{53} \dots \text{S}_{25}$. Нековалентное взаимодействие $\text{S}_{26} \dots \text{H}_{45}$ характеризуется самым коротким межатомным расстоянием (2.851 \AA) и наибольшим значением ЭП в межатомном пространстве (0.0092 а.е.) среди взаимодействий типа $\text{S} \dots \text{H}$ в комплексе $\text{DMF}^{-1} - \text{S}_8 - \text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$.

Атомы водорода катиона $\text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ образуют межатомные взаимодействия не только с атомами серы серного кольца, но и с атомами кислорода аниона DMF^{-1} . Эти взаимодействия являются водородными связями различной силы. Взаимодействия $\text{H}_{60} \dots \text{O}_4 \dots \text{H}_{42}$ и $\text{H}_{33} \dots \text{O}_5 \dots \text{H}_{35}$ являются бифуркатными, преобладающими в них являются межатомные связи $\text{O}_4 \dots \text{H}_{42}$ и $\text{O}_5 \dots \text{H}_{35}$, соответственно.

Таким образом, наиболее устойчивой является система, отвечающая модели **D**, в которой формируется комплекс $\text{DMF}^{-1} - \text{S}_8 - \text{PC}_{13}\text{H}_{30}^{+1}$ с наибольшим раскрытием серного кольца. Некоторые из межатомных взаимодействий в комплексе

являются структурообразующими, другие играют вторичную роль при образовании системы. Взаимодействие $\text{O}_4 - \text{S}_{27}$ представляет собой полярную ковалентную связь, тогда как взаимодействия $\text{S} \dots \text{H}$ и $\text{O} \dots \text{H}$ можно охарактеризовать как нековалентные взаимодействия с различной степенью ионности.

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

Список литературы

1. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhuev Y. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry (United States). – 2020. – V. 92. – № 8. – P. 1297-1304.
2. Егорова А.Н., Жегучева Ю.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе «ионная жидкость (диметилфосфат⁻¹ – три-*n*-бутилметил-фосфония⁺¹) – элементная сера» // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37. – №3. – С.23-25.
3. <http://www.hyper.com>.
4. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
5. AIMPAC, AIM2000 – URL: www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/imagemap/imagemap.htm.
6. Marabello D., Bianchi R., Gervasio G., Cargnoni F. An experimental (120 K) and theoretical electron-density study of KMnO_4 and KClO_4 . // Acta Cryst. – 2004. – V. A 60. – P. 494-501.

УДК 544.777

Жуков Р.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Влияние гуанидин гидрохлорида на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта при разных путях введения хаотропной добавки в полимерную матрицу

Жуков Рустам Олегович – студент 2 курса магистратуры института проблем устойчивого развития; r_zhukov@list.ru

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

Колосова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, к.х.н.

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии биополимеров Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова, Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д.28.

*В данной работе добавки гидрохлорид гуанидина были введены в матрицу криогелей ПВС двумя способами: в первом случае добавки агента были внесены непосредственно в исходный раствор полимера до его криогенной обработки, во втором - сформированный криогель ПВС был насыщен в водном растворе гуанидин гидрохлорида. Были измерены модули Юнга и температуры плавления полученных образцов.**Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, криотропное гелеобразование, хаотропы, гуанидин гидрохлорид, криогенная обработка.***The influence of guanidine hydrochloride on the physicochemical properties of poly(vinyl alcohol) cryogels under different routes of introducing a chaotropic additive into the polymer matrix**Zhukov R.O.¹, Kolosova O.Yu.², Lozinsky V.I.²¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*In this work, guanidine hydrochloride additives were introduced into the matrix of PVA cryogels in two ways: in the first case, the agent additives were added directly to the initial polymer solution before its cryogenic treatment, in the second case, the formed PVA cryogel was saturated in an aqueous solution of guanidine hydrochloride. Young's moduli and melting temperatures of the resulting samples were measured.**Keywords: Poly(vinyl alcohol) cryogels, cryotropic gelation, chaotropes, guanidine hydrochloride, cryogenic treatment*

Криогели на основе поливинилового спирта являются перспективным материалом медико-биологического назначения. Основные достоинства криогелей ПВС — быстрота получения, биосовместимость, хорошие физико-механические свойства, отсутствие токсичности [1].

Известно, что на свойства криогелей ПВС влияет множество факторов: характеристики исходного полимера (молекулярная масса, степень дезацелирования, тактичность цепей), режим криогенной обработки, растворителя и наличие низкомолекулярных добавок в исходном растворе полимера. Так, ранее было показано, что криогели ПВС, сформированные из ДМСО-растворов полимера образуются менее прочными и термостабильными, по сравнению с КППВС, сформированными из водных растворов [2]. Варьирование режима криогенной обработки также сказывается на физико-химических свойствах получаемых КППВС: увеличение продолжительности периода замораживания и уменьшение скорости оттаивания образцов приводит к получению более упругих материалов [3]. Известно, что низкомолекулярные водорастворимые добавки могут как промотировать образование дополнительных водородных связей в полимерной сетке геля (трегалоза), так и приводить к их разрушению (мочевина) [4].

В работе были сформированы криогели ПВС с добавками гуанидин гидрохлорида (ГХ) (рис. 1) различной концентрации, были оценены физико-химические свойства полученных образцов. Далее был изучен второй способ введения низкомолекулярных водорастворимых добавок в матрицу криогелей – а именно насыщение предварительно сформированных образцов в водных растворах хаотропного агента.

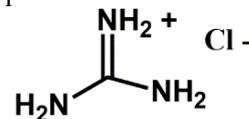


Рис. 1. Формула гуанидин гидрохлорида

Криогели ПВС были сформированы из 10% водного раствора полимера в дюралюминиевых формах в программируемом криостате Julabo при следующем режиме: замораживание и выдерживание в замороженном состоянии при -20°C 12 часов, затем медленное оттаивание при нагревании со скоростью 0.03°C/мин.

При введении ГХ в исходный раствор полимера максимальная концентрация добавки составляла 0.3 моль/л, при повышении концентрации добавки гелеобразования не происходило (рис.2). То есть, гуанидин гидрохлорид проявлял сильные

хаотропные свойства и препятствовал образованию водородных связей в сетке, что, как следствие, приводило к снижению значений модулей упругости образцов и значений температур их плавления вплоть до полной невозможности гелеобразования [4-6]. У образцов, сформированных с добавками ГГХ концентрацией 0.3 моль/л наблюдалось заметное (в 3 раза) снижение значений модуля Юнга по сравнению с исходным образцом без добавок – до 3 кПа, температура плавления такого образца составляла 66 ± 0.4 °С, что почти на 6°С ниже температуры плавления криогеля без добавок.

Далее добавки ГГХ были введены в матрицу криогелей ПВС по второму пути. Предварительно сформированные образцы были насыщены в водных растворах хаотропного агента в разных концентрациях – от 1 до 4 моль/л (рис. 3). Образцы криогелей были

помещены в стеклянные бюксы с растворами добавок и были выдержаны в течении 72 часов до достижения равновесной концентрации в системе.

Так, значения модуля Юнга для образца, насыщенного раствором ГГХ с концентрацией 2 моль/л, составляет 6.5 ± 0.7 кПа, в случае насыщения сформированных криогелей в водных растворах хаотропного агента, значения модулей упругости образцов также монотонно снижались, и при установлении равновесной концентрации в растворе 4 моль/л значение модуля упругости было 2.5 ± 0.4 кПа, что составляет 33% от значений модуля упругости начального криогеля до его помещения в раствор ГГХ. Температура плавления образцов понижалась до значений 64 ± 0.5 °С.

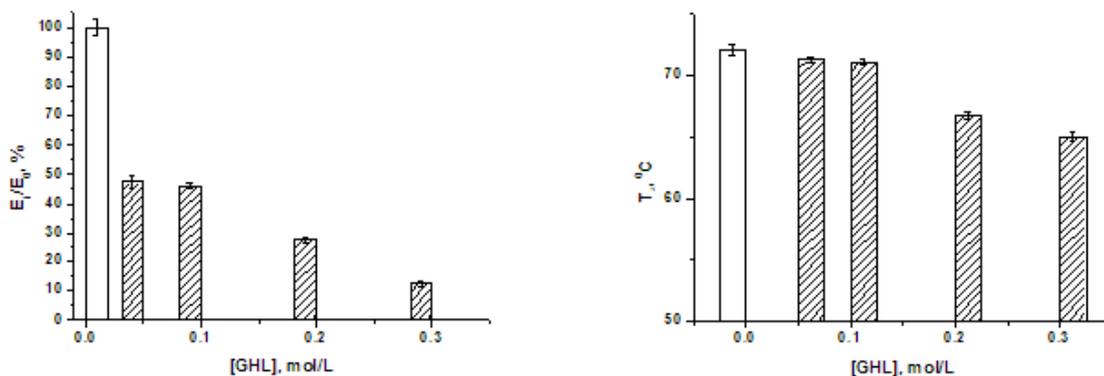


Рис. 2. Диаграммы зависимости модуля упругости и температур плавления КГПВС от концентрации гуанидина гидрохлорида (в исходном растворе полимера).

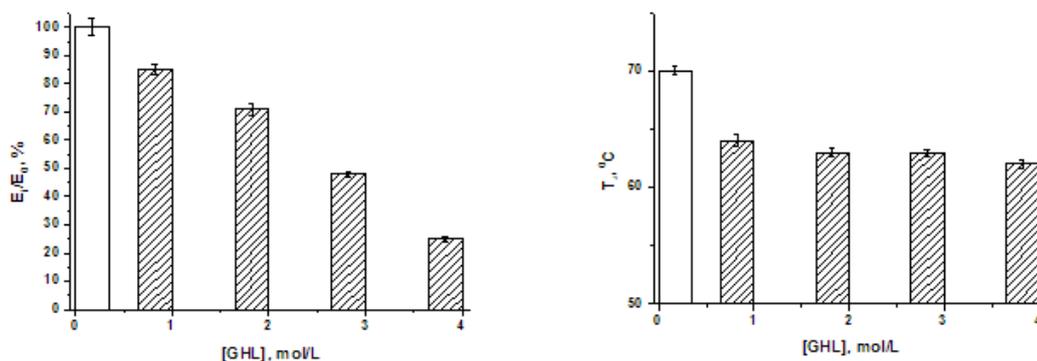


Рис.3. Диаграмма зависимости модуля упругости и температура плавления КГПВС от концентрации гуанидина гидрохлорида.



Рис.4. Фотографии криогелей ПВС. Слева – сформированный КГПВС без добавок; справа – этот же КГПВС, насыщенный в растворе ГГХ до установления равновесной концентрации 4 моль/л.

В данной работе показано, что введение хаотропных агентов методом насыщения сформированных криогелей в водных растворах позволяет вводить хаотропные агенты в криогели поливинилового спирта на порядок в более высоких концентрациях.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – Т. 67 – №7. – С. 641-655.
2. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В., Бакеева И.В. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. физико-химические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимера в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами// Коллоидный Журнал. – 2017. –Т.79. – № 6. – С. 756–765.
3. Лозинский В.И., Дамшкалин Л.Г., Курочкин И.И., Курочкин И.Н. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 33. Влияние скорости охлаждения водных растворов поливинилового спирта при их замораживании на физико-химические свойства и пористую структуру получаемых криогелей// Коллоидный Журнал. –2012. –Т. 74. – № 3. – С. 343–352.
4. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018 – V. 102 – P. 169-177.
- 5 Kurochkin I. I., Kurochkin I. N., Kolosova O. Yu, Lozinsky V. I. Cryostructuring of Polymeric Systems: Application of Deep Neural Networks for the Classification of Structural Features Peculiar to Macroporous Poly(vinyl alcohol) Cryogels Prepared without and with the Additives of Chaotropes or Kosmotropes // Molecules. – 2020 – V.25 – № 19 – P.1-22.
6. Lozinsky V. I., Shchekoltsova A. O., Sinitskaya E. S., Vernaya O. I. et al. Influence of succinylation of a wide-pore albumin cryogels on their properties, structure, biodegradability, and release dynamics of dioxidine loaded in such spongy carriers// International Journal of Biological Macromolecules. – 2020 – V.160 – P.583-592.

УДК 678.554

Калинин А.Ю., Завьялов А.П., Подорожко Е.А., Артюхов А.А.

Высокопористые альгинатные криогели для применения в медицине

Калинин Александр Юрьевич – студент 4 курса кафедры биоматериалов; dino.kalinin@yandex.ru.

Завьялов Александр Павлович – студент 1 курса кафедры биоматериалов.

Артюхов Александр Анатольевич – д.х.н., профессор.

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

Подорожко Елена Анатольевна – к.т.н., старший научный сотрудник.

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН», Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.

В статье рассмотрено влияние условий приготовления раствора реакционной смеси на основе альгиновой кислоты, параметров криогенной обработки, а также скорости оттаивания и дополнительной обработки на гидратные и физико-механические свойства криогелей, образующихся путем внутреннего гелеобразования. Регулирование частоты сшивки и конечных свойств криогелей альгиновой кислоты достигается варьированием содержания компонентов реакционной смеси, температурных и временных параметров замораживания и оттаивания.

Ключевые слова: альгинат натрия, криогели, модуль упругости, водоудерживающая способность, макропористость, раневые покрытия

Highly porous alginate cryogels for medical application

Kalinin A.Yu.¹, Zavyalov A.P.¹, Podorozhko E.A.², Artyukhov A.A.^{1,2}

¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The article discusses the influence of the conditions for preparing a solution of a reaction mixture based on alginic acid, the parameters of cryogenic processing, as well as the rate of thawing and additional processing on the hydration and physicochemical properties of cryogels formed through internal gelation. Regulation of the frequency of crosslinking and the final properties of alginic acid cryogels is achieved by varying the content of the components of the reaction mixture, temperature and time parameters of freezing and thawing.

Keywords: sodium alginate, cryogels, modulus of elasticity, water holding capacity, macroporosity, wound coatings

Введение

Альгиновая кислота - анионный полисахарид, легко формирующий гели в водных растворах при добавлении противоположно заряженных агентов (многозарядные катионы неорганических солей или катионные полимеры). В настоящее время получение гомогенных альгинатных гидрогелей достаточно часто осуществляется по методу внутреннего желирования, когда при медленном подкислении раствором D-глюконо-δ-лактоном происходит разложение карбоната кальция, который участвует в координационной связи с карбоксильными группами альгината натрия [1]. Однако большинство описанных в литературе и используемых на практике гидрогелей на основе альгинатов представляют собой непористые системы, или же несшитые пористые криоструктуры, неустойчивые при физиологических условиях.[2] При этом одним из основных требований, предъявляемых к ряду медицинских изделий, например, раневых покрытий и некоторых имплантатов для замещения дефектов тканей, является наличие системы связанных между собой пор. Одним из наиболее технически доступных методов получения пористых гидрогелевых систем является метод криоструктурирования, заключающийся в формировании пространственной структуры материала в присутствии гетерофазы замерзшего растворителя.

В данной работе было изучено влияние параметров криогенного воздействия, соотношения веществ в реакционной смеси для формирования высокопористых сшитых альгинатных криогелей, обладающих достаточным уровнем упругих и влагоудерживающих показателей, необходимых для использования материала в качестве основы некоторых медицинских изделий.

Объекты и методы исследований

Альгинатные криогели получали из смеси альгината натрия, CaCO₃, Na₄P₂O₇ и глюконолактона в дистиллированной воде при замораживании, выдерживания в замороженном состоянии и последующем оттаивании.

Механические свойства криогелей исследовали с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus. Влагоудерживающую способность определяли гравиметрическим методом. Морфологию тонких срезов (≤1мм) лиофильно высушенных образцов криогелей изучали с помощью оптического микроскопа NikonSMZ1000. Изучение процесса охлаждения и замораживания водных систем осуществляли с помощью погружной термпары и последующей компьютерной обработкой результатов.

Обсуждение результатов

При формировании высокопористых альгинатных криогелей необходимым условием благоприятного

гелеобразования является рассмотрение влияния двух конкурирующих параметров процесса – скорости охлаждения реакционной смеси и скорости гидролиза глюконолактона. Гликонолактон в воде гидрализуется, понижая pH раствора, что способствует диссоциации водонерастворимой соли CaCO_3 с освобождением иона Ca^{2+} , вступающего в координационную связь с группами COO^- альгината. Этот процесс может происходить в течение 15-30 минут при комнатной температуре. Поэтому для формирования пористой сетки криогеля важно, чтобы гелеобразование не произошло до начала стадии кристаллизации растворителя. На рисунке 1 видно, что кристаллизация растворителя при -15°C происходит раньше наступления полной сшивки альгината. Определение скорости охлаждения системы и продолжительности кристаллизации растворителя показало, что пористая морфология формируется при прочих равных условиях при температурах замораживания в диапазоне -15 - 20°C .

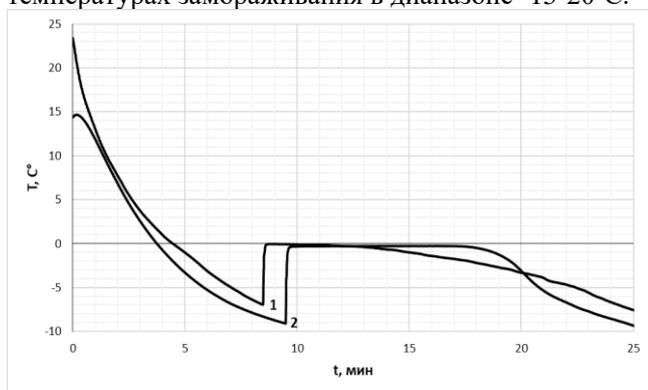


Рис. 1. Термограммы замораживания (-15°C) водных систем: 1- вода; 2 - реакционная смесь на основе 2% раствора альгината.

Физико-механические и гидратационные свойства пористых альгинатных криогелей в значительной степени зависели от соотношения исходных компонентов реакционной смеси. В исследованиях были использованы растворы альгината натрия с концентрациями 1.5-2.5%. Было установлено, что при концентрации раствора альгината натрия $\leq 1.5\%$ криогели получались с минимальными значениями модуля упругости (не более 1,3 кПа), а при концентрации альгината 2.5% водные растворы имели высокую вязкость, что затрудняло дальнейшие манипуляции с ними. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили на системах с содержанием альгината 2.0%.

При оптимальном содержании альгината натрия были найдены молярные соотношения исходных веществ: карбонат кальция : альгинат натрия – 0,25:1; карбонат кальция : пирофосфат натрия 1:0,25; карбонат кальция : глюконолактон – 1:3,5. При этом сочетании агентов были получены альгинатные криогели с благоприятным сочетанием показателей упругих свойств ($E_{\text{упр}}=2,52$ кПа) и влагоудерживающей способности (55,9г $\text{H}_2\text{O}_{\text{своб}}$ / г сухого вещества) (табл.1).

При изучении методом оптической микроскопии лиофильно высушенных альгинатных криогелей было установлено, что их морфология представляет собой высокопористую сетку (рис. 2а), содержащую сообщающиеся между собой поры с размером до 150 мкм, причем в достаточно тонких стенках сетки криогеля имеются более мелкие поры, обеспечивающие дополнительную коммуникацию в межпоровом пространстве (рис.2б).

Таблица 1. Свойства альгинатных криогелей

| Образец | $E_{\text{упр}}$, кПа | г $\text{H}_2\text{O}_{\text{своб}}$ /г сух.в-ва | г $\text{H}_2\text{O}_{\text{связ}}$ /г сух.в-ва |
|------------------------------------|------------------------|--|--|
| Алг-2,0%,Са:Алг=0,25:1,Са:Гл=1:2,5 | 1,84 | 77,8 | 11,8 |
| 1:3,5 | 2,52 | 55,9 | 9,51 |
| 1:4,5 | 1,77 | 48,4 | 7,23 |

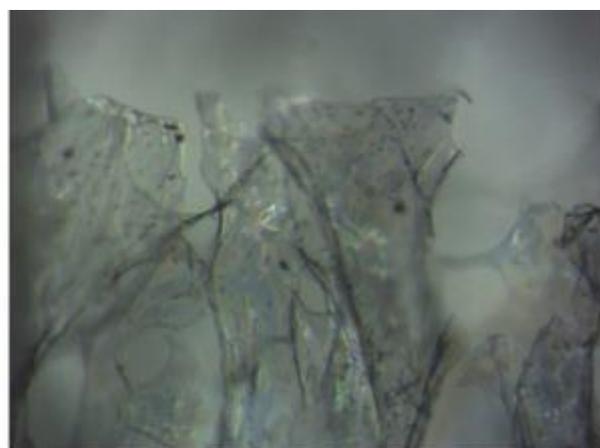
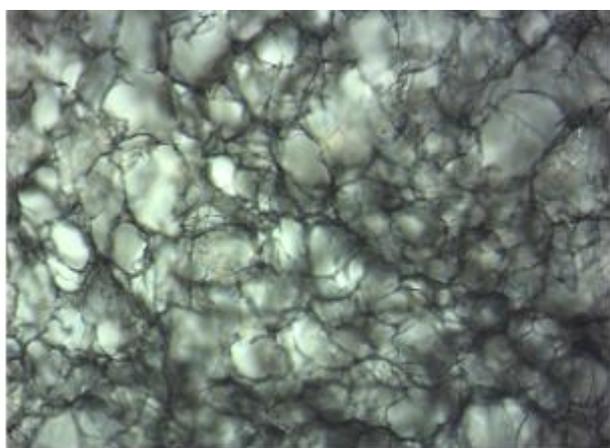


Рис. 2. Микрофотографии срезов высушенных образцов 2% альгинатных криогелей

Для оценки потенциальной возможности применения разработанных материалов в качестве основы гемостатических средств для наружного применения была проведена оценка гемостатической активности образцов синтезированных криогелей, признанных оптимальными, на модели капиллярно-паренхиматозного кровотечения. В качестве экспериментальных животных были выбраны крысы. Сравнение полученных образцов альгинатных криогелей проводили с коллагеновой гемостатической губкой производства ООО «Лужский завод «Белкозин» по отношению к контрольному образцу - марлевому бинту (ООО «Хлопчатобумажная компания «Навтекс», Россия). На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана совокупная гемостатическая активность альгинатных криогелей - 63,2 (для коллагеновой губки - 66,4).

Заключение

Таким образом, была показана принципиальная возможность получения высокопористых альгинатных криогелей, обладающих достаточными прочностными показателями и необходимыми гидратацией и термостойкостью. Материалы на

основе макропористых альгинатных криогелей продемонстрировали заметную гемостатическую активность, сопоставимую с активностью одного из лучших местных гемостатических средств, имеющихся на отечественном рынке. При этом стоит отметить, что коммерческий препарат дополнительно содержит в своем составе борную кислоту, заметно повышающую гемостатическую активность полимерных материалов.

Исследование направлено на достижение Цели 3: Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Список литературы

1. Шипунов Ю.А., Конева Е.Л., Постнова И.В. Гомогенные гели: фазовое поведение и реологические свойства// ВМС. сер.А. – Т.44. – №7. – С.1201-1211.
2. Lin X., Duan Y., Lan Q., Xu Y., Xia Y., Huang Zh., Song L., Zhang Y. Alginate-based cryogels for combined chemo/photothermal antibacterial therapy and rapid hemostasis// ACS Omega. – 2023. – 8. – P.4889-4898.

УДК 691.175

Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г.

Обратная вулканизация. Структура полимеров и методы её анализа

Киракосян Диана Валерьевна – аспирант, kirakosyan.diana2015@yandex.ru

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

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

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

В этой статье рассматривается структура полимеров, полученных методом обратной вулканизации, и методы ее анализа. Для анализа структуры и свойств серосодержащих полимеров повсеместно используют такие методы анализа, как инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), Рамановскую спектроскопию (РС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), сканирующую электронную микроскопию/энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (СЭМ-ЭДС), рентгеноструктурный анализ (РСА), термогравиметрический анализатор (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и т.д.

Ключевые слова: обратная вулканизация, серосодержащие полимеры, элементная сера, аналитические методы, масс-спектрометрия.

Inverse vulcanization. Structure of polymers and methods of its analysis

Kirakosyan D.V., Krivoborodov E.G.

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

This article reviews the structure of polymers obtained by reverse vulcanization and methods for its analysis. To analyze the structure and properties of sulfur-containing polymers, analytical methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy/X-ray energy dispersion (SEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analyzer (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) et al.

Key words: inverse vulcanization, sulfur-containing polymers, elemental sulfur, analytical methods, mass spectrometry.

Введение

Утилизация различных видов отходов все больше уделяется внимания многими странами, обретая глобальный характер. Это затрагивает различные сектора и области производств экономичных продуктов с добавленной стоимостью, подходящих для различных применений. Многие структурные подразделения разных стран стремятся к устойчивому развитию с использованием принципов зеленой химии. Техническая сера является побочным продуктом газо- и нефтеперерабатывающих производств (рис. 1). Ежегодно около 70 млн тонн серы производится во всем мире, представляет собой дешевый и распространенный материал, который в настоящее время используется недостаточно и открыто храниться на полигонах [1].

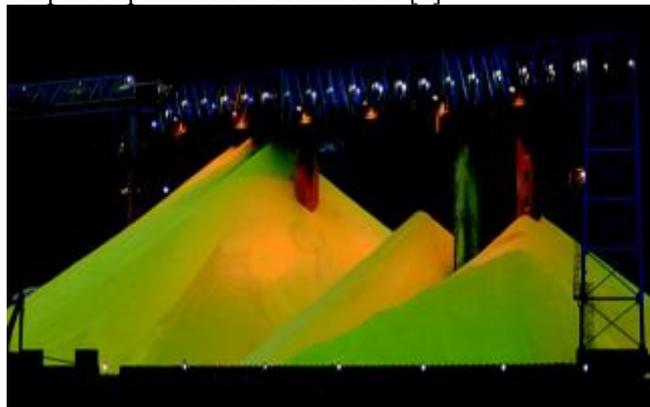


Рис.1. Накопление элементарной серы на нефтеперерабатывающем заводе [3].

Известно более 30 аллотропных форм серы, которые образуют кольцевые структуры из 6–20 атомов серы. Сера имеет наибольшее количество аллотропных модификаций среди всех химических элементов таблицы Менделеева и образует различные фазы в зависимости от температуры и давления. При этом S_8 является наиболее стабильной формой среди всех аллотропных форм при стандартных температуре и давлении [3].

Сероорганические полимеры, полученные из S_8 , представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, которые появились в результате обратной вулканизации. Данное направление начало активно развиваться с 2013 года в области химии полимеров. Хотя за последнее десятилетие были достигнуты многочисленные успехи в процессе полимеризации серосодержащих полимеров, понимание механизма обратной вулканизации и структурных характеристик получаемых сополимеров с высоким содержанием серы остается не до конца решенной задачей [2]. В данной работе рассматривается структура полимеров, полученных методом обратной вулканизации, и методы ее анализа.

Для оценки химических, морфологических, структурных, термических, реологических и механических свойств полимеров на основе серы используются различные аналитические методы, все из которых варьируются в зависимости от типа сомономера, участвующего в реакции и условиях

термической обработки. Наиболее часто встречаемая научная литература затрагивает такие области применения серосоединяющих полимеров, как электрохимия (Li-S батареи) [5, 7], оптика [9], создание нановолокна [10], удаление (очистка) солей тяжёлых металлов (Cu(II), Cr(III), Hg (II) и др.) из воды и почвы [8], описание механизма, структуры, методов анализа полимеров [4, 7], реология полимеров [6], утилизация отходов [11]. И чаще всего в данных статьях указываются следующие методы анализа: инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), термогравиметрический анализатор (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

(ЭДС), рентгеноструктурный анализ (РСА), эксклюзионная хроматография (ЭХ), оптическая спектроскопия (ОС), порошковая рентгеновская дифракция (ПРД), эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [4].

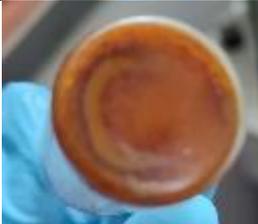
Экспериментальная часть

Для экспериментов была использована молотая техническая сера (ХЧ, «РусХим»). Элементную серу расплавляли (1-4 г) на плитке при температуре 120-130° С, затем добавляли к расплавленной сере в пропорции, указанной в таблице 1, по массе 0,5-4 г органические компоненты и перемешивали на магнитной мешалке с подогревом на глицириновой бане при температуре 165-170 °С в течении 30-40 мин.

Таблица 1.

Результаты синтеза обратновулканизованных полимеров

| Компонент 1 | Компонент 2 | Пропорция | Оцениваемая вязкость/агрегатное состояние | Изображение |
|-------------|--------------------------|-----------|---|---|
| Сера | Масло | 2:1 | тв. вещество |  |
| Сера | Лимонен | 2:1 | низкая |  |
| Сера | Этерифицированное масло | 2:1 | тв. вещество |  |
| Сера | Акриламид | 2:1 | полимер не образовался | |
| Сера | П-дихлобензол | 2:1 | полимер не образовался | |
| Сера | Диметил-п-фенилен-диамин | 2:1 | полимер не образовался | |
| Сера | Лимонен | 1:1 | низкая |  |

| | | | | |
|------|--------------------|-----|--------------|---|
| Сера | Стирол | 1:1 | низкая |  |
| Сера | Олеиновая кислота | 1:1 | низкая |  |
| Сера | Сквален | 1:1 | тв. вещество |  |
| Сера | Мирцен | 1:1 | низкая |  |
| Сера | Сорбиновая кислота | 1:1 | низкая |  |

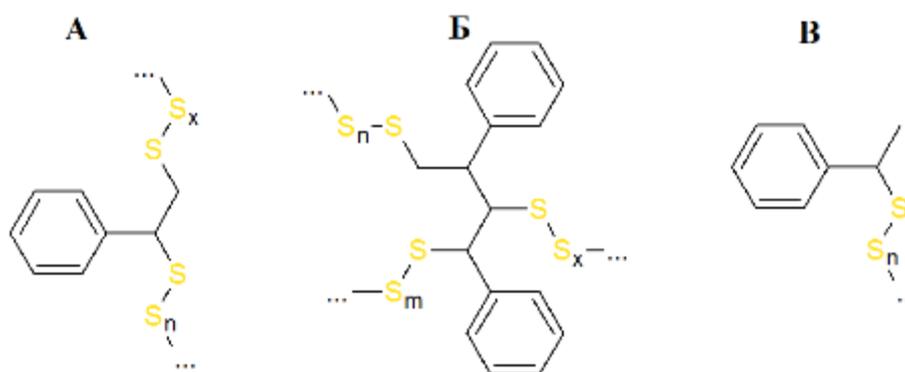


Рис.2. Конфигурации макромолекулярных фрагментов сополимера серы (А – линейная, Б- сшитая, В – концевая) [12].

По совокупности известных данных анализа структур полученных высокомолекулярных соединений можно заключить, что в составе полимеров присутствуют сшитые, линейные и концевые фрагменты (рис. 2), причем количество серы в линейных последовательностях достигает 7-8 атомов.

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

Выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-23-00543

Список литературы

1. Abbasi A., Yahya W.Z.N., Nasef M.M. Sulfur-based polymers by inverse vulcanization: a novel path to foster green chemistry, *Green Materials*, ICE Publishing (United Kingdom). – 2020. – V. 8 (4). – P. 172–180.
2. Bao J., Martin K.P., Cho E., Kang K-S., Glass R.S., Coropceanu V., Bredas J-L., Parker W.O. Jr., Njardarson J.T., Pyun J., On the Mechanism of the Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur: Structural Characterization of Poly(sulfur-random-(1,3-diisopropenylbenzene)) // *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (USA). – 2023. – V. 145 (22). – P. 12386–12397.
3. Priyadarshi R., Khan A., Ezati P., Tammina S.K., Priyadarshi S., Bhattacharya T., Kim J.T., Rhim J.W., Sulfur recycling into value-added materials: a review // *Environmental Chemistry Letters*, IOP Publishing (United Kingdom). – 2023. – V. 21. – P. 1673–1699.
4. Ghumman A.S. M., Nasef M.M., Shamsuddin R., Abbasi A., Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges // *Polymers and Polymer Composites*, RAPRA Technology Ltd. (United Kingdom) . – 2021. – V. 29 (8). – P. 1333-1352.
5. Griebel J.J., Glass R.S., Char K., Pyun, J., Polymerizations with elemental sulfur: a novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense // *Progress in Polymer Science*, Elsevier BV (Netherlands). – 2016. – V. 58. – P. 90-125.
6. Bischoff D. J., Lee T., Kang K. S., Molineux J., Parker W.O. Jr., Pyun J., Mackay M. E., Unraveling the rheology of inverse vulcanized polymers // *Nature Communications*, Nature Research (United Kingdom). – 2023. – V. 14 (1). – 7553.
7. Zhang T., Hu F., Shao W., Liu S., Peng H., Song Z., Song C., Li N., Jian X., Sulfur-rich polymers based cathode with epoxy/ally dual-sulfur-fixing mechanism for high stability lithium-sulfur battery // *ACS Nano*, American Chemical Society (USA). – 2021. – V. 15 (9). – P. 15027-15038.
8. Lyu S., Abidin Z.Z., Yaw T.C.S., Resul M.F.M.G., Inverse vulcanization induced oxygen modified porous polysulfides for efficient sorption of heavy metals // *Environmental Science and Pollution Research International*, Springer Science+Business Media (Luxemburg). – 2024. – V. 31 (11). – P. 16940-16957.
9. Park S., Lee D., Cho H., Lim J., Char K., Inverse Vulcanization Polymers with Enhanced Thermal Properties via Divinylbenzene Homopolymerization-Assisted Cross-Linking // *ACS Macro Letters*, American Chemical Society (USA). – 2019. – V. 8 (12). – P. 1670-1675.
10. Parreño R. P. Jr., Liu Y. L., Beltran A. B., Sulfur copolymers (SDIB) from inverse vulcanization of elemental sulfur (S8) for polymer blend // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing (United Kingdom). – 2020. – V. 778 (1). – 012023.
11. Lee S.J., Han G.Y., Yi M.B., Back J.H., Kim H.J., From waste to tape: Inverse vulcanization of sulfur and solvent-based depolymerization for preparation of pressure-sensitive adhesives // *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier (Netherlands). – 2024. – V. 29. – P. 1798-1804.
12. Pyun J., Carrozza C. F., Silvano S., Boggioni L., Losio S., Angelis A.R., Parker W. Nuclear magnetic resonance structural characterization of sulfur-derived copolymers from inverse vulcanization. Part 1: Styrene // *Journal of Polymer Science*, John Wiley & Sons (USA). – 2022. – V. 60 (24). – P. 3471-3477.

УДК 546.655.4

Молохов И.А., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С., Свириденкова Н.В.

Взаимодействие сульфата церия (IV) и тиоцианата калия в водном растворе

Молохов Илья Александрович – студент, бакалавр; pro100molokhov@gmail.com

Бушуев Николай Николаевич – профессор, док. техн. наук, профессор кафедры общей и неорганической химии; bushuev.n.n@muctr.ru

Зинин Дмитрий Сергеевич – канд. хим. наук, инженер кафедры общей и неорганической химии; zinin.d.s@muctr.ru

Свириденкова Наталья Васильевна – доцент, канд. хим. наук, декан факультета естественных наук, заведующая кафедрой общей и неорганической химии; sviridenkova.n.v@muctr.ru

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

В работе исследовано взаимодействие сульфата церия(IV) $Ce(SO_4)_2$ и тиоцианата калия $KSCN$ в водном растворе с получением осадка двойного сульфата калия-церия(III) $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Рентгенографическим и термографическим методами выполнена оценка качества продукта $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$, по сравнению с аналогичным продуктом, полученным осаждением из растворов простых сульфатов K_2SO_4 и $Ce_2(SO_4)_3$.

Ключевые слова: церий(III), церий(IV), тиоцианат калия, двойной сульфат, кристаллогидрат, термография, рентгенография

Interaction of cerium (IV) sulphate and potassium thiocyanate in aqueous solution

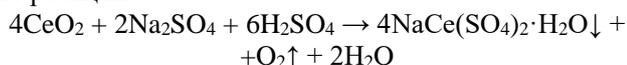
Molokhov I.A., Bushuev N.N., Zinin D.S., Sviridenkova N.V.

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

The interaction of cerium(IV) sulfate $Ce(SO_4)_2$ and potassium thiocyanate $KSCN$ in an aqueous solution was studied in this work to obtain a precipitate of double potassium-cerium(III) sulfate $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Using X-ray diffraction and thermographic analysis, the quality of the $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ product was assessed in comparison with a similar product, obtained by precipitation from solutions of simple sulfates K_2SO_4 and $Ce_2(SO_4)_3$.

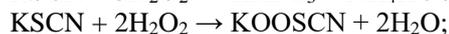
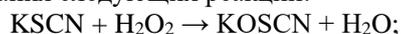
Keywords: cerium(III), cerium(IV), potassium thiocyanate, double sulfate, crystallohydrate, thermography, X-ray diffraction

Введение. Окисление и восстановление церия часто используется в аналитической химии, неорганическом синтезе и химической технологии. Переход $Ce(III) \leftrightarrow Ce(IV)$ позволяет мягко окислить различные органические вещества и выделить церий из смеси лантаноидов. Например, авторы работы [1] предлагают трудно вскрываемый концентрат, содержащий диоксид церия(IV) CeO_2 , конвертировать в малорастворимый двойной сульфат натрия-церия(III) $NaCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$ в водном растворе по реакции:



В работе [2] в качестве восстановителя церия(IV) предложено использовать тиоцианат калия $KSCN$ для синтеза двойного сульфата калия-церия(III) $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Авторы работы [3] следуют аналогичной методике синтеза, используя $KSCN$ при получения кристаллогидратов двойных сульфатов калия и лантаноидов La, Nd, Sm, Gd, Dy. К сожалению, в цитируемых работах [2-3] не указаны химические реакции, положенные в основу осуществленного неорганического синтеза двойных солей. Возможной причиной является то, что процесс окисления $KSCN$ достаточно сложен и протекает в несколько стадий. В работе [4] исследовано взаимодействие водных растворов тиоцианата калия $KSCN$ и пероксида водорода H_2O_2 . В зависимости от количества внесенного пероксида водорода наблюдается разная

глубина окисления тиоцианат-аниона в результате протекания следующих реакций:



В настоящей работе предпринята попытка интерпретировать материал, представленный в работах [2-3], повторить эксперимент и записать протекающие реакции.

Экспериментальная часть. В настоящей работе исследовано восстановление сульфата церия(IV) $Ce(SO_4)_2$ с помощью тиоцианата калия $KSCN$ в водном растворе. Термографическим и рентгенографическим методами выполнена оценка качества продукта $KCe(SO_4)_2 \cdot H_2O$, по сравнению с аналогичным продуктом, полученным осаждением из растворов простых сульфатов K_2SO_4 и $Ce_2(SO_4)_3$.

Процесс взаимодействия водных растворов сульфата церия(IV) и тиоцианата калия, при стехиометрическом отношении 1:1 можно представить в виде предполагаемой химической реакции:



Тиоцианат калия $KSCN$ можно применять не только как восстановитель $Ce(IV)$, но и как источник катионов калия [3] при осаждении двойных сульфатов по возможной обменной реакции:





где Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy

Нами выполнено сравнение качества образцов двойного сульфата $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного в результате окислительно-восстановительной реакции между KSCN и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (эксперимент № 1), а также синтезированного по реакции между простыми сульфатами церия(III) и калия (эксперимент № 2):



В качестве исходных реагентов были использованы химически чистые соединения и дистиллированная вода. Расчетные количества 1 моль/л растворов KSCN и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, K_2SO_4 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ сливали вместе, перемешивали в течение 6 часов и отфильтровывали полученные осадки. Образцы $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ высушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °С и подвергали термографическому и рентгенографическому анализу. Термограммы синтезированных соединений в интервале температур от 50 до 500 °С представлены на рисунках 1-2.

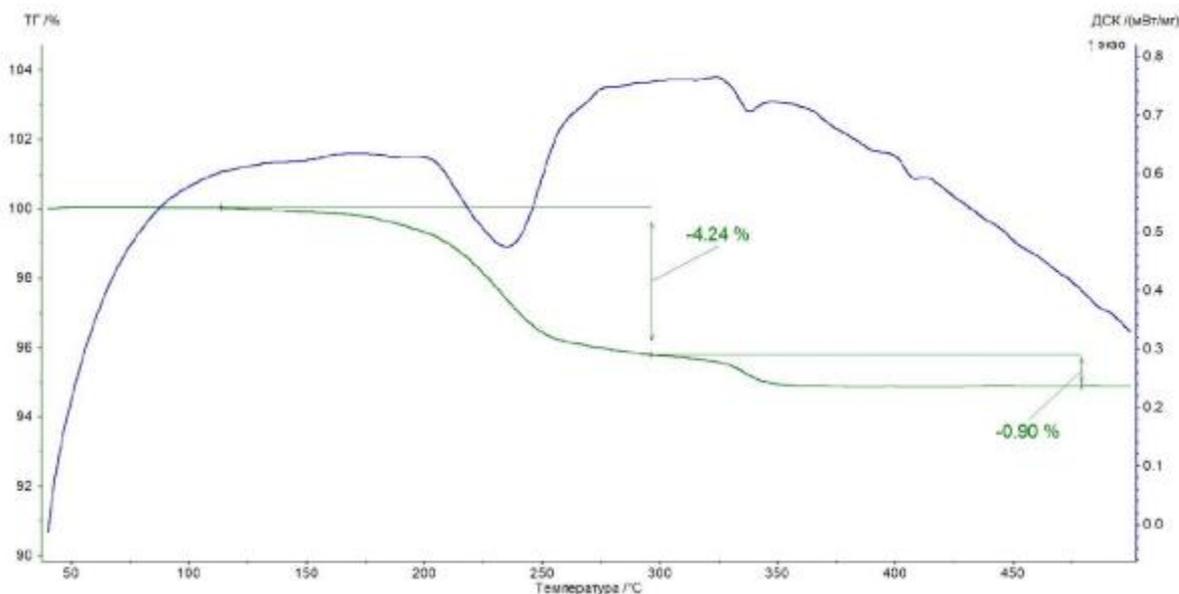


Рис. 1. Термограмма образца $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированного по окислительно-восстановительной методике из водных растворов KSCN и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - эксперимент № 1

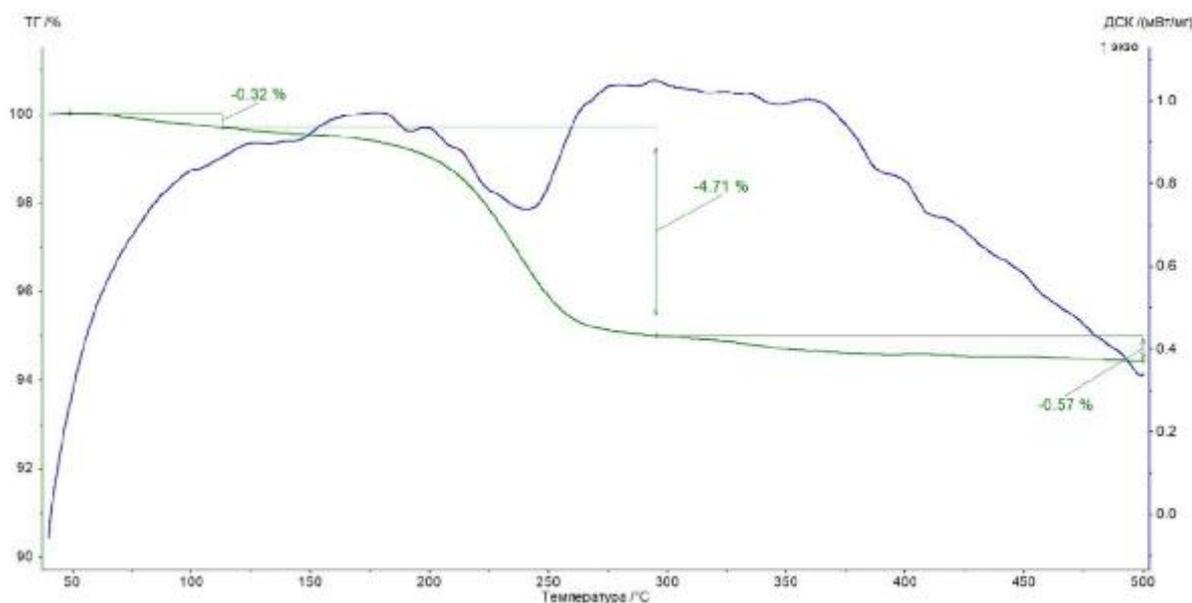


Рис. 2. Термограмма образца $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированного по обычной методике из водных растворов простых сульфатов K_2SO_4 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ - эксперимент № 2

Результаты термографии исследованных образцов показывают, что окислительно-восстановительная методика синтеза $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ позволяет получить более качественный продукт, по сравнению с обычной методикой синтеза с

использованием простых сульфатов. На рис. 1 кривые потери массы ТГ имеют более выраженные точки перегиба и плато по сравнению с рис. 2. Полученные термографические данные свидетельствуют, что

обезвоживание структуры $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в две стадии.

В таблице 1 представлены результаты теоретического расчета и экспериментальные данные по обезвоживанию образцов двойного сульфата калия-церия(III). В таблице 1 данные эксперимента № 1 лучше согласуются с теоретическим расчетом, чем

данные эксперимента № 2. Установлено, что 90 % воды удаляется при нагревании образцов $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до температуры 240 °С. Небольшое количество воды (около 10 %) сохраняется и соответствует составу двойного сульфата $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$, который полностью обезвоживается при температуре 340 °С.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и теоретических данных по обезвоживанию образцов $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Химическая реакция в температурном интервале | Эксперимент № 1 | Эксперимент № 2 | Теоретический расчет |
|--|-----------------|-----------------|----------------------|
| От 50 до 250 °С: $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O} + 0,9\text{H}_2\text{O}\uparrow$ | 4,24 % | 5,03 % | 4,164 % |
| От 300 до 400 °С: $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCe}(\text{SO}_4)_2 + 0,1\text{H}_2\text{O}\uparrow$ | 0,90 % | 0,57 % | 0,463 % |
| Суммарная реакция: $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCe}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$ | 5,14 % | 5,60 % | 4,627 % |

По данным порошковой рентгенографии синтезированных образцов моногидрата двойного сульфата калия-церия(III) вычислены параметры элементарной ячейки, которые представлены в таблице № 2. Рассчитанные параметры элементарной ячейки образцов $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных различными методами, оказались очень близки друг к другу. Но более высокий фактор F(30) свидетельствуют о синтезе хорошо закристаллизованного продукта по окислительно-восстановительной методике.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Параметры элементарной ячейки | Эксперимент № 1 | Эксперимент № 2 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| Сингония | Моноклинная | Моноклинная |
| Пространственная группа | $P 2_1/c$ | $P 2_1/c$ |
| a, Å | 10,935(2) | 10,935(2) |
| b, Å | 15,423(3) | 15,418(2) |
| c, Å | 10,073(2) | 10,072(1) |
| Угол β° | 112,231(9) | 112,245(8) |
| Объем V, Å ³ | 1572,6(7) | 1571,6(5) |
| Фактор F(30) | 39,1 | 20,8 |

Заключение. Результаты настоящей работы показали, что более качественный продукт можно получить по окислительно-восстановительной методике синтеза $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с использованием тиоцианата калия и сульфата церия(IV). Осаждение двойного сульфата калия-церия(III) проводят в достаточно мягких условиях при комнатной

температуре 20-25 °С, используя растворы с концентрацией 1 моль/л. Выпаривание до суха продуктов реакции позволяет удалить летучие соединения (HSCN и HOSCN) и получить двойную соль $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в чистом виде. Готовый продукт обладает четкой кристаллической структурой. Дегидратация $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает в две стадии при температурах 240 и 340 °С.

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

Список литературы

- Um N., Hirato T. Conversion kinetics of cerium oxide into sodium cerium sulphate in $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ solution // *Materials Transactions*. – 2012. V. – 53. – № 11. – P. 1992-1996. DOI: 10.2320/matertrans.M-M2012827
- Jemmali M., Walha S., Ben Hassen R., Vaclac P. Potassium cerium(III) bis(sulfate) monohydrate, $\text{KCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica Section C*. – 2005. – V. 61. – № 7. – P. i73-i75. DOI: 10.1107/S0108270105006219
- Kazmierczak K., Hoppe H.A. Syntheses, crystal structures and vibrational spectra of $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2010. – V. 183. – № 9. – P. 2087-2094. DOI:10.1016/j.jssc.2010.07.024
- Willson I.R., Harris G.M. The Oxidation of thiocyanate ion by hydrogen peroxide. II. The Acid-catalyzed // *Journal of the American Chemical Society*. – 1961. – Vol. 83. – № 2. – P. 286-289. DOI: 10.1021/ja01463a007

УДК 544.777

Рунцо А.И., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Изучение устойчивости нековалентных криогелей поливинилового спирта к действию концентрированных водных растворов соляной кислоты

Рунцо Анна Игоревна - студентка, ai.runtso@yandex.ru.

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

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

Колосова Ольга Юрьевна – к.х.н., старший научный сотрудник.

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., главный научный сотрудник.

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119334, улица Вавилова, дом 28, строение 1.

*В работе получены нековалентные криогели поливинилового спирта методом «замораживания-оттаивания» и далее изучена устойчивость этих гелей к действию концентрированных водных растворов соляной кислоты.**У полученных материалов оценены такие физико-механические параметры, как геометрические размеры образца, модули упругости и температура плавления. Показано, что при определенных концентрациях соляной кислоты криогели ПВС не теряют упругость и теплостойкость.**Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, криогенная обработка, хаотропы.***Study of the stability of non-covalent poly(vinyl alcohol) cryogels to the action of concentrated aqueous solutions of hydrochloric acid**Runtso A.I.¹, Kolosova O.Yu.², Lozinsky V.I.²¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*In this work, non-covalent cryogels of polyvinyl alcohol were obtained by the “freeze-thaw” method and then the stability of these gels to the action of concentrated aqueous solutions of hydrochloric acid was studied. The obtained materials were assessed for such physical and mechanical parameters as the geometric dimensions of the sample, elastic moduli and melting point. It has been shown that at certain concentrations of hydrochloric acid, PVA cryogels do not lose their elasticity and heat resistance.**Keywords: poly(vinyl alcohol) cryogels, cryogenic treatment, chaotropes***Введение**

Криогели поливинилового спирта (КППВС) – это нековалентные (физические) гели, образующиеся в результате криогенной обработки (замораживание/выдерживание в замороженном состоянии/оттаивание) концентрированных растворов данного полимера. Ключевой морфологической особенностью криогелей ПВС является их макропористость, возникающая в результате образования поликристаллов замерзшего растворителя и последующего их плавления при оттаивании. Физико-химические свойства и макропористая структура таких криогелей зависят от множества факторов, к которым относятся молекулярные характеристики используемого полимера, его концентрация в исходном растворе и условия криогенной обработки [1-3].

В данной работе были сформированы криогели ПВС из водного раствора полимера (рис. 1). Полученные криогели ПВС были насыщены водными растворами соляной кислоты в концентрациях от 1 до 4 моль/л. Для таких образцов были измерены геометрические размеры, оценены модули упругости и температура плавления. Далее эти образцы были промыты большим избытком дистиллированной воды до практически полного отмывания соляной кислоты из образцов. Физико-химические параметры были повторно оценены и для отмывтых криогелей.



Рис. 1. Схема получения криогелей ПВС, насыщенных в концентрированной соляной кислоте.

Формирование КППВС для измерения их физико-механических характеристик осуществляли в разъемных цилиндрических дюралюминиевых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Контейнеры переносили в камеру прецизионного программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при заданной отрицательной температуре в течение 12 ч, а затем оттаивали со скоростью 0.03 °С/мин, которая задавалась микропроцессором криостата.

Компрессионный модуль Юнга (E) образцов определяли с помощью автоматического анализатора текстуры TA-Plus (Lloyd Instruments Ltd., Великобритания) из прямолинейного участка зависимости напряжения от деформации при скорости приложения нагрузки 0.2 мм/мин. Измерения проводили до достижения 30%-ной деформации образца.

Температуру плавления КГПВС определяли аналогично известной методике [4-6]. Для этого плотно закрытую полиэтиленовую пробирку с криогелем, в нижней части столбика которого находится металлический шарик, помещали вверх дном в водяную баню с мешалкой. Повышение температуры осуществляли со скоростью $0.4 \pm 0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$. За точку плавления принимали температуру T_f , при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на пробку пробирки.

Измерения модуля сдвига и температуры плавления проводили для двух параллельных образцов, сами же препараты готовили в 3-5 независимых экспериментах. Полученные результаты усредняли.

Особенности влияния водных растворов соляной кислоты на физико-химические свойства криогелей ПВС.

Было найдено, что для КГПВС, выдержанных в 1-4 молярных водных растворах HCl происходит значительное увеличение объема по сравнению с исходным ненасыщенным образцом (рис. 2). Так, в случае концентрации кислоты 3 и 4 моль/л объем насыщенного криогеля увеличивается до 250%. Объем образцов после отмывания в воде уменьшается.

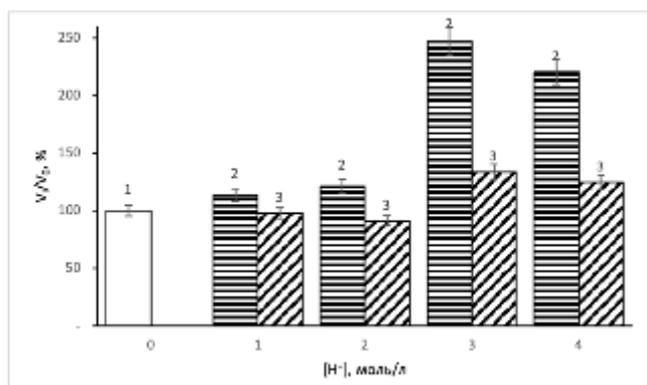


Рис. 2. Влияние различных концентраций растворов соляной кислоты на зависимость объема криогелей ПВС. (1 – КГПВС до помещения в HCl, 2 – КГПВС после выдерживания в HCl, 3 – КГПВС после отмывания в дистиллированной воде).

Значения модуля Юнга для насыщенных в соляной кислоте образцов были ниже по сравнению с исходными образцами (рис. 3). Например, для КГПВС, насыщенных в растворе HCl с молярностью 3 и 4, отношение значения модуля упругости насыщенного образца к исходному падали до 20%. После промывания в избытке воды образцов, были вновь измерены значения модуля Юнга. Значения у «отмытых» образцов были немного выше значений модуля упругости образцов насыщенных в HCl, при этом в случае насыщения образцов в растворах HCl с концентрацией 1 и 2 моль/л значения модуля упругости «отмытых» криогелей превышали значения модуля упругости исходных образцов, а при насыщении КГПВС в растворах HCl с концентрацией 3 и 4 моль/л отношение значений модулей упругости

«отмытого» образца к значениям модуля исходного криогеля доходило лишь до 30%, то есть были намного ниже.

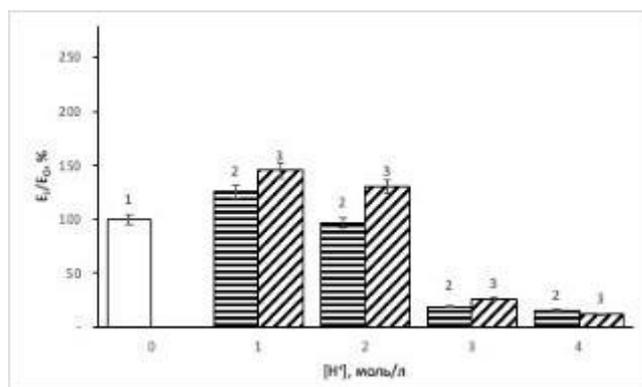


Рис. 3. Влияние различных концентраций растворов соляной кислоты на зависимость модуля Юнга криогелей ПВС (1 – КГПВС до помещения в HCl, 2 – КГПВС после выдерживания в HCl, 3 – КГПВС после отмывания в дистиллированной воде).

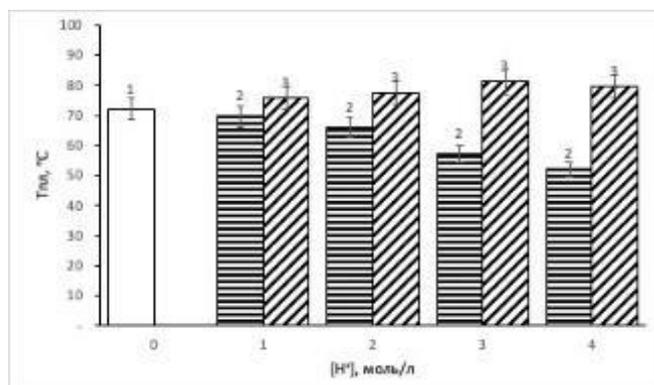


Рис. 4. Влияние различных концентраций растворов соляной кислоты на зависимость температуры плавления криогелей ПВС (1 – КГПВС до помещения в HCl, 2 – КГПВС после выдерживания в HCl, 3 – КГПВС после отмывания в дистиллированной воде).

Температура плавления насыщенных образцов монотонно снижалась и достигала значений 52°C для КГПВС, насыщенного в растворе 4 М HCl (рис. 4). При этом, после отмывания в избытке воды, температура плавления «отмытых» образцов повышалась и значения температур плавления для «отмытых» образцов были выше температуры плавления исходного криогеля ПВС.

Заключение

Таким образом, при насыщении криогелей ПВС в растворах соляной кислоты, наиболее заметные изменения в физико-химических свойствах проявляются при концентрациях кислоты 3 и 4 моль/л. При этих концентрациях кислоты происходит значительное депротонирование ОН-групп полимерной цепи, что приводит к увеличению объема криогелей (набуханию), уменьшению прочностных характеристик образцов (снижение значений модуля Юнга), и понижению температур плавления. После отмывания соляной кислоты из образцов не

происходит восстановления параметров до первоначального состояния (к значениям исходного криогеля ПВС), что говорит о необратимом влиянии соляной кислоты на криогели ПВС.

Исследование направлено на достижение Цели 3: Хорошее здоровье и благополучие.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы:

1. Chen Ya-N., Jiao Ch., Zhao Y., Zhang J., Wang H.. Self-Assembled Polyvinyl Alcohol-Tannic Acid Hydrogels with Diverse Microstructures and Good Mechanical Properties. // ACS Omega. – 2018. – V. 3. – P. 11788–11795; DOI:10.1021/acsomega.8b02041
2. Kurochkin I.I., Kurochkin I.N., Kolosova O.Yu, Lozinsky V.I. Cryostructuring of Polymeric Systems †: Application of Deep Neural Networks for the Classification of Structural Features Peculiar to Macroporous Poly(vinyl alcohol) Cryogels Prepared without and with the Additives of Chaotropes or Kosmotropes // Molecules. – 2020. – V.25. – № 19. – P.1-22.
3. Колосова О.Ю., Рыжова А.С., Чернышев В.П., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования

полимерных систем. 65. характер изменений физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта, вызываемых действием водных растворов аминокислот общей формулы $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ // Коллоидный журнал. – 2023. – Т. 85. – № 6. – С. 748-761.

4. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Б.Л. Шаскольский, Бабушкина Т.А., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии. // Колоидн. журн. – 2007 – Т.69. – С. 798-816.

5. Лозинский В.И., Дамшкалн Л.Г., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием. // Коллоидн. ж. – 2008. – Т.70. – С. 212-222.

6. Савина И.Н., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 23. Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами, содержащими ионогенные группировки. // Коллоид. Жур. – 2004. – Т. 66. – С. 388.

УДК 544.777

Рыжова А.С., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Новые носители на основе физических криогелей поливинилового спирта для депо-форм ампициллина

Рыжова Александра Сергеевна – студент; alex.r@internet.ru.

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

Колосова Ольга Юрьевна – к.х.н., с.н.с.

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., зав. лаб.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

В данной работе сформированы криогели поливинилового спирта, с добавками ампициллина - антибиотиком пенициллинового ряда - в различных концентрациях. Полученные данные позволяют оценить возможность использования криогелей ПВА в биомедицинских целях, в качестве носителей "депо-форм" для адресной доставки лекарственных препаратов, имеющих сходную структуру.

Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, покрытия на раны, антибиотики пенициллинового ряда, ампициллин.

New carriers based on physical cryogels of poly(vinyl alcohol) for depot forms of ampicillinRyzhova A.S.¹, Kolosova O.Yu.², Lozinsky V.I.²¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

In this work, poly(vinyl alcohol) cryogels were formed with the addition of ampicillin, a penicillin antibiotic, in various concentrations. The obtained data make it possible to assess the possibility of using PVA cryogels for biomedical purposes, as carriers for "depo-forms" for targeted delivery of drugs that have a similar structure.

Key words: poly(vinyl alcohol) cryogels, wounds dressings, penicillin antibiotic, ampicillin.

В последнее время активно ведутся исследования по созданию новых «депо-форм» для биологически активных веществ пролонгированного действия. «Депо-формы» для наружных поверхностей часто создаются на основе гидрогелей, поскольку гидрогели не нарушают воздухообмен на поверхности раны, а также способствуют оптимальному увлажнению раны благодаря воде, входящей в состав геля. Одними из таких перспективных материалов являются криогели поливинилового спирта.

Криогели поливинилового спирта, или КГПВС, представляют собой упруговязкие макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания и оттаивания концентрированных растворов поливинилового спирта. Эти материалы сочетают в себе высокую прочность и эластичность, наличие системы взаимосвязанных макропор, биосовместимость и нетоксичность [1, 2, 3].

В данной работе было изучено влияния биологически активного вещества – ампициллина - антибиотика пенициллинового ряда (рис. 1) на физико-химические свойства получаемых криогелей и была оценена динамика его высвобождения из гелевой матрицы в водное окружение.

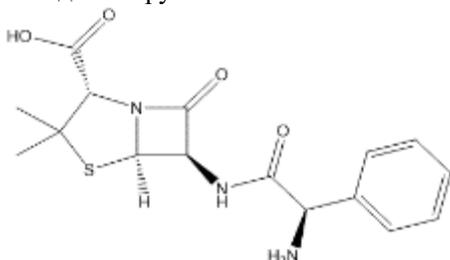


Рис. 1. Химическая структура ампициллина

Криогели ПВС получали методом «замораживания-оттаивания» водных растворов полимера с концентрацией ПВС 100 г/л. Добавки ампициллина в разных концентрациях вносились в исходный раствор полимера (рис. 2).

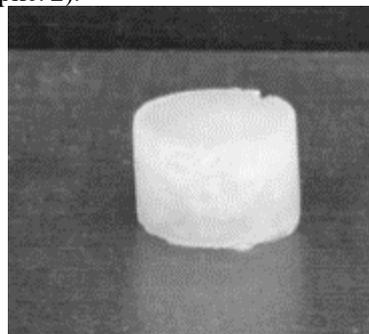


Рис. 2. Фотография криогеля ПВС с добавками ампициллина.

Физико-химические и термодинамические свойства криогелей ПВС с добавками ампициллина

Так, значения модуля упругости повышались с ростом концентрации ампициллина в образцах (рис. 3). Если значение модуля Юнга для образца без добавок было 7.6 ± 0.4 кПа, то для образца, сформированного с добавками антибиотика 0.02 моль/л составляло уже 7.9 ± 0.3 кПа, а в случае добавки ампициллина с концентрацией 0.2 моль/л в криогелях ПВС - 10.7 ± 0.5 кПа. Очевидно, что ампициллин проявляет космотропные свойства и прототирует образование дополнительных водородных связей в геле [4, 5].

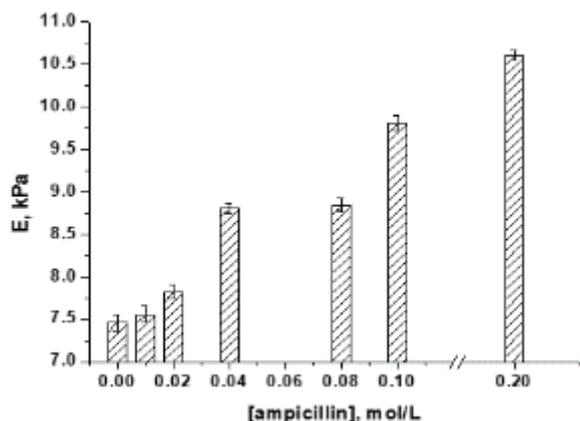


Рис. 3. Диаграммы зависимости модуля упругости E криогелей ПВС от концентрации ампициллина в образцах

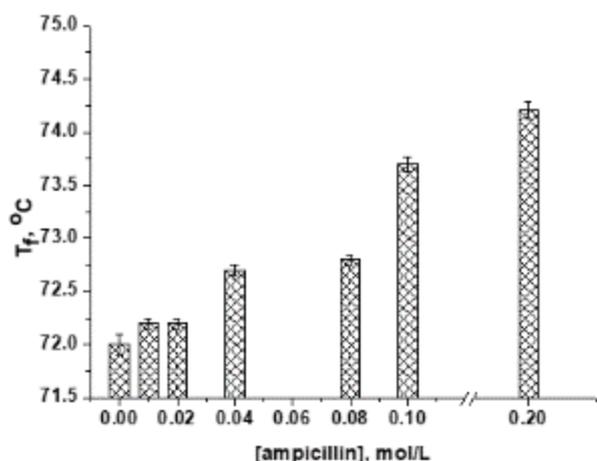


Рис. 4. Диаграммы зависимости температуры плавления T_f криогелей ПВС от концентрации ампициллина в образцах.

Температура плавления криогелей ПВС также монотонно возрастала с ростом концентрации антибиотика в образцах (рис. 4). Так, температура плавления для криогеля ПВС, сформированного в отсутствие добавок была 72.0 ± 0.2 °C, а для образца, сформированного с добавками ампициллина (0.02 моль/л) составляла 72.3 ± 0.2 °C, тогда как при концентрации добавки ампициллина в криогеле 0.2 моль/л значения температуры плавления возрастали до 75 ± 0.3 °C. Полученные данные подтверждают космотропную природу ампициллина.

Динамика высвобождения ампициллина из матрицы криогелей ПВС

Изучение динамики высвобождения антибиотика из криогеля в водное окружение проводили следующим образом: образец криогеля ПВС, сформированный с добавками антибиотика концентрацией 0.1 моль/л, объемом 1.8 мл помещали в стеклянный бюкс с дистиллированной водой (объемом 10 мл), через определенные интервалы времени отбирались пробы из раствора, потери воды компенсировали. Концентрацию вещества определяли по предварительно построенному калибровочному графику (рис. 5).

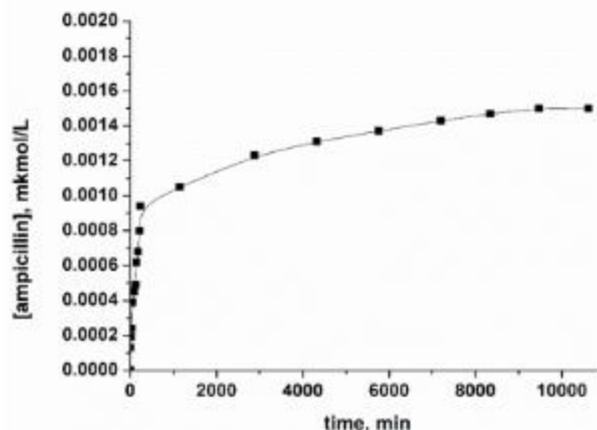


Рис. 5. Динамика высвобождения ампициллина из криогелей ПВС в водное окружение

Установлено, что высвобождение добавки антибиотика из матрицы криогеля в водное окружение и достижение равновесия в растворе происходит относительно медленно. Показано, что выход ампициллина из гелевой матрицы протекает в отсутствие диффузионных препятствий. Таким образом, криогели поливинилового спирта могут быть потенциальными носителями для «депо-форм» биологически активных веществ схожей природы.

Исследование направлено на достижение Цели 3: Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи хим. – 1998. – Т. 67. – № 7. – С. 641–655. doi: 10.1070/RC1998v067n07ABEH000399.
2. Hassan C.M., Stewart J.E., Peppas N.A. Diffusion characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminar devices // Eur. J. Pharm. Biopharm. – 2000. – V. 49. – P. 161–165. doi: 10.1016/s0939-6411(99)00056-9.
3. Lozinsky V.I., Okay O. Basic principles of cryotropic gelation // Adv. Polym. Sci. – 2014. – V. 263. – P. 49-102. doi: 10.1007/978-3-319-05846-7_2.
4. O. Yu Kolosova, I. N. Kurochkin, I. I. Kurochkin, V. I. Lozinsky. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // Eur. Polymer J. – 2018. – V. 102. – P. 169–177. doi: 10.3390/molecules25194480.
5. Kolosova O. Yu., Karelina P. A., Vasil'ev V. G., Grinberg V. Ya., Kurochkin I. I., Kurochkin I. N., Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 58. Influence of the $H_2N-(CH_2)_n-COOH$ -type amino acid additives on formation, properties, microstructure and drug release behaviour of poly(vinyl alcohol) cryogels // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – V. 167. – № 105010.

УДК 544.546

Тарасова Н.П., Занин А.А., Караваев С.Е., Ксенофонтов Н.А., Иванов А.Б.

Влияние растворённого кислорода на процесс электронно-лучевой полимеризации элементарного фосфора в водной среде

Тарасова Наталия Павловна – член-корреспондент РАН, д.х.н., проф., директор Института химии и проблем устойчивого развития

Занин Алексей Андреевич – к.х.н., доц., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Караваев Станислав Евгеньевич – студент Института химии и проблем устойчивого развития

Ксенофонтов Никита Алексеевич – студент Института химии и проблем устойчивого развития

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.

Иванов Анатолий Борисович – к.х.н., научный консультант по радиационно-технической обработке материалов на линейном ускорителе электронов

² ЗАО «ИНТЕХ», Воронежская обл., Нововоронеж, Воронежское ш., 5*Рассмотрены результаты радиационно-химического синтеза фосфорсодержащих полимеров в водной среде под воздействием ускоренных электронов. Структура синтезированных фосфорсодержащих полимеров, определённая методом времяпролётной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией MALDI-TOF, проанализирована в том числе в сравнении с образцами коммерчески доступного красного фосфора.**Ключевые слова: радиационная химия, фосфор, красный фосфор, радиационная полимеризация, фосфорсодержащие полимеры***The influence of dissolved oxygen on the process of electron beam polymerization of elemental phosphorus in an aqueous environment**Tarasova N.P.¹, Zanin A.A.¹, Karavaev S.E.¹, Ksenofontov N.A.¹, Ivanov A.B.²¹ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² CJSC InTech, Novovoronezh, Russian Federation*The results of radiation-chemical synthesis of phosphorus-containing polymers in an aqueous media under the accelerated electrons are considered. The structure of the synthesized phosphorus-containing polymers, determined by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry MALDI-TOF, was analyzed in comparison with samples of commercially available red phosphorus.**Key words: radiation chemistry, phosphorus, red phosphorus, radiation polymerization, phosphorus-containing polymers.***Введение**

Широкое применение полимерных форм фосфора, в том числе красного фосфора (в производстве фосфорорганических соединений для текстильных и химических производств, фосфорилирующих агентов, антипиренов, пиротехники, противозадирных смазочных материалов, спичек), является причиной наблюдаемого в последнее время повышенного интереса к способам их получения и модификации [1–5]. Полимерные формы фосфора рассматриваются как альтернатива белому фосфору, характеризующемуся высокой реакционной способностью, пожаро- и взрывоопасностью и токсичностью [6]. Накопленный опыт исследований радиационно-иницированных процессов синтеза фосфорсодержащих полимеров позволяет говорить о том, что воздействие излучений высоких энергий позволяет осуществлять подобные процессы в различных средах с минимальным риском с точки зрения пожарной безопасности. Сопоставление результатов, полученных при использовании в качестве инициатора полимеризации элементарного фосфора γ - и β -излучения, позволяет заключить, что воздействие γ -излучения по сравнению с β -излучением приводит к более

эффективному протеканию данных процессов и позволяет достичь конверсии белого фосфора в полимерную форму до 87% в зависимости от состава реакционной среды [7–12]. Однако необходимость использования вещественных источников γ - и β -излучения, то есть соответствующих радионуклидов, в любом случае связана с потенциальным риском радиоактивного загрязнения окружающей среды. С этой точки зрения более безопасным является воздействие пучка ускоренных электронов [13–14].

В данной работе рассмотрены результаты синтеза фосфорсодержащих полимеров (красного фосфора) из элементарного (белого) фосфора в процессе облучения ускоренными электронами в водной среде при различных условиях.

Экспериментальная часть

В ходе работы было подготовлено две серии образцов элементарного (белого) фосфора, предварительно очищенного хромовой смесью [15]. Образцы помещали в стеклянные пробирки: в первой серии образцов пробирки были заполнены дистиллированной водой, во второй серии – дегазированной дистиллированной водой. Закрытые пробирки облучали пучком ускоренных электронов с

энергией 7 МэВ на ускорителе электронов «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70 с магнетроном МИ-470 (ЗАО «ИНТЕХ»), характеристики которой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики ускорителя «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70

| Параметр | Значения параметра |
|---|--------------------|
| Энергия пучка | 7,0 МэВ |
| Ток пучка | 500±20 мкА |
| Скорость вращения крайней точки транспортёра | 1-2,8 см/сек |
| Поглощённая доза на расстоянии 600 мм от выходного окна | 11,5±1,2 кГр |
| Поглощённая доза на расстоянии 4300 мм от выходного окна ускорителя | 3,0 кГр |
| Ширина горизонтальной развёртки пучка | До 600 мм |
| Частота следования импульсов тока пучка | 300-400 МГц |
| Расстояние от выходного окна ускорителя до облучаемой продукции | 600 мм |
| Мощность пучка, подаваемая на вход ускорителя | до 40 кВт |
| Длительность импульса | 7 мкс |
| Частота сканирования пучка | до 3 Гц |

Образцы после облучения приобретали цвет от тёмно-оранжевого до красно-коричневого, что типично для полимерных форм фосфора, в том числе для красного фосфора. Облучённые образцы подвергали экстракции в аппарате Сокслета для выделения и очистки образовавшегося продукта, в качестве экстрагента использовался бензол. После облучения и экстракции в целом образцы сохраняли исходную внешнюю форму, внутренняя часть образцов имела более тёмный оттенок и более плотную структуру, чем поверхностные слои, характеризующиеся более светлым оттенком и рыхлой структурой.

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов (исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева) показал наличие помимо фосфора незначительного количества кислорода, что говорит об окислении поверхностного слоя синтезированных фосфорсодержащих продуктов.

Данные о конверсии белого фосфора в красный, определённой после экстракции непрореагировавшего белого фосфора, приведены в таблице 2 (1–5 – в качестве среды использовалась дистиллированная вода, 6–10 – дегазированная дистиллированная вода). Поглощённая доза определялась с использованием стандартных образцов поглощённой дозы фотонного и электронного излучений СО ПД (Ф) Р-5/50 путём сравнения оптической плотности облученной пленки детекторов со значением оптической плотности

контрольного образца на спектрофотометре СФ-46 ($\lambda = 512$ нм). В исследованном диапазоне значений поглощённой дозы 800–4000 кГр конверсия возрастает линейно. При этом как в среде дистиллированной, так и в среде дегазированной воды при одинаковых значениях поглощённой дозы достигаются близкие значения конверсии, что позволяет сделать вывод о незначительном влиянии растворённых газов, в частности, кислорода, на протекание процессов электронно-лучевой полимеризации элементного фосфора. Это отличает полимеризацию в водной среде от аналогичных процессов в неводных растворителях (в частности, в бензоле), протекающих в условиях инициирования γ -излучением, в которых присутствие кислорода в значительной степени снижало накопления фосфорсодержащих полимеров в диапазоне значений поглощённой дозы 0,2–1,2 кГр [16]. Причиной может являться генерация кислородсодержащих радикалов, иницирующих полимеризацию, в результате радиолиза воды, являющейся средой процесса.

Таблица 2. Зависимость конверсии элементного фосфора в фосфорсодержащие полимеры от поглощённой дозы

| № | Поглощённая доза, кГр | Конверсия, % |
|----|-----------------------|--------------|
| 1 | 800 | 20 |
| 2 | 1000 | 22 |
| 3 | 2000 | 32 |
| 4 | 3000 | 43 |
| 5 | 4000 | 49 |
| 6 | 800 | 19 |
| 7 | 1000 | 22 |
| 8 | 2000 | 34 |
| 9 | 3000 | 42 |
| 10 | 4000 | 50 |

Полученные образцы были также проанализированы методом времяпролётной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией MALDI-TOF в целях идентификации структуры. Спектрометрия MALDI-TOF проводилась в Институте биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАН на масс-спектрометре Bruker Ultraflex II в положительных ионах в рефлекторном режиме с ускоряющим напряжением 25 кВ, десорбция осуществлялась Nd:YAG лазером, длина волны 355 нм без использования матрицы.

MALDI-спектры полученных образцов были сопоставлены с MALDI-спектром коммерчески доступного красного фосфора (хч., «Реахим»), представленным на рис. 1. В MALDI-спектре красного фосфора наблюдается серия интенсивных сигналов, отличающихся на 61,94 Да, что соответствует двум атомам фосфора. В данном образце красного фосфора отсутствуют примеси, что подтверждается совпадением сигналов на спектре, в точности соответствующим массам фрагментов полимерной цепи; так, наиболее интенсивный сигнал

$m/z = 774,368$ соответствует фрагменту цепи P_{25} с расчётной массой $774,344$ Да.

MALDI-спектры фосфорсодержащих полимеров, полученных при разных дозах облучения на электронном ускорителе, во многом сходны. В качестве наиболее наглядного примера рассмотрен MALDI-спектр образца 5 (рис. 2), полученного в результате облучения со значением поглощённой дозы 4000 кГр.

Для полученных образцов (на примере образца 5) разница интенсивных сигналов составляет около 62 Да, однако, это значение соответствует не двум массам атомов фосфора, а разбивается на 32 и 30 Да, что говорит о присутствии в образце дополнительных элементов. На рассматриваемом спектре выделяются наиболее интенсивные сигналы $744,222$ m/z и $528,427$ m/z . Расчётные массы полимерных цепочек атомов фосфора P_{24} и P_{17} имеют значения $743,370$ Да и $526,55$

Да, соответственно, и присутствуют в спектре красного фосфора (рис. 1), хотя в нём сигнал P_{24} имеет меньшую интенсивность, чем P_{17} . Можно предположить, что сигнал $744,222$ m/z с наибольшей интенсивностью соответствует фрагменту $P_{23}O_2$, для которого расчётное значение массы составляет $744,395$ Да (погрешность $0,173$ Да), а сигнал $528,427$ m/z соответствует фрагменту $P_{15}O_4$, имеющего расчётное значение массы $528,604$ Да (погрешность $0,177$ Да).

Помимо рассмотренных сигналов следует также отметить сигналы $216,816$ m/z и $991,160$ m/z , соответствующие фрагментам P_7 и P_{32} ; сигналы $682,281$ m/z , $806,161$ m/z , соответствующие фрагментам $P_{21}O_2$, $P_{25}O_2$; сигналы $466,484$ m/z , $590,374$ m/z , $838,132$ m/z , соответствующие фрагментам $P_{13}O_4$, $P_{17}O_4$, $P_{25}O_4$.

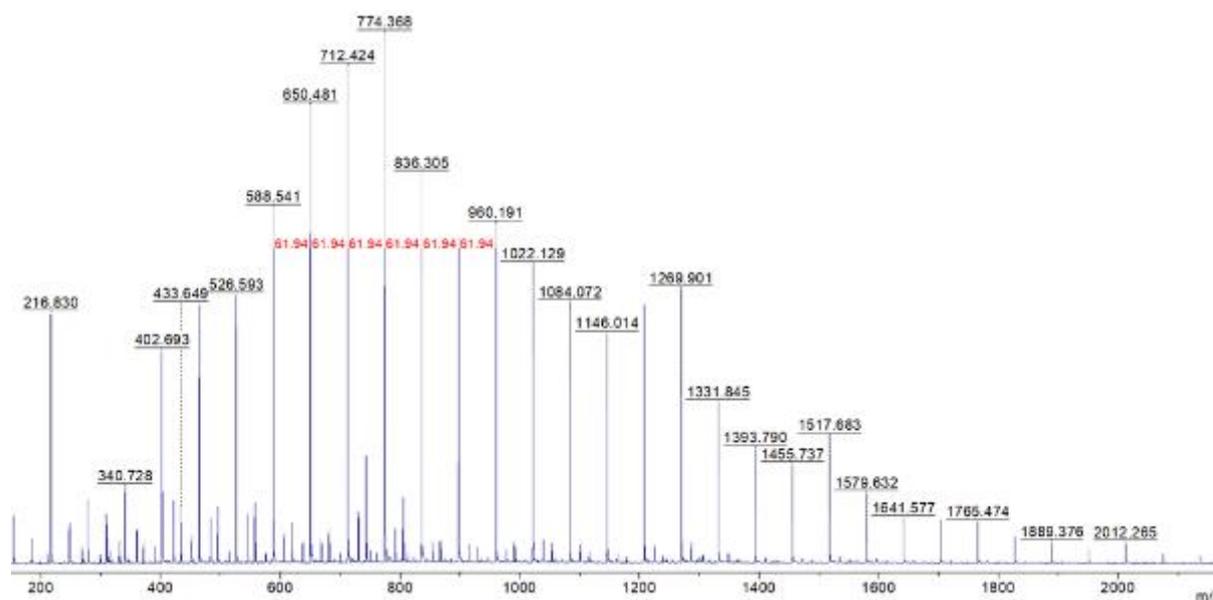


Рис. 1. MALDI-спектр (200–2000 m/z) красного фосфора, зарегистрированный в положительных ионах

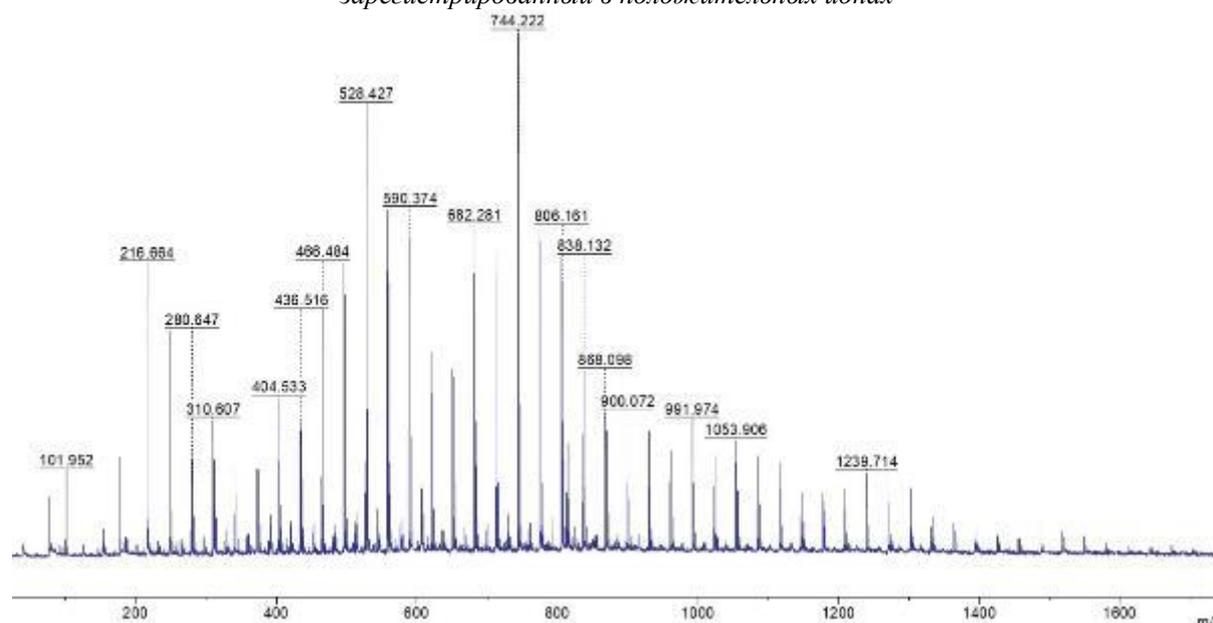


Рис. 2. MALDI-спектр (100–1400 m/z) образца 5, зарегистрированный в положительных ионах

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного анализа и анализа MALDI-TOF синтезированных образцов позволяют сделать заключение о присутствии в их структуре полимерных цепей атомов фосфора и полимерных фрагментов, включающих в их состав атомы кислорода (источником кислорода является вода, при радиолизе которой образуется ряд окислителей – OH^\cdot , HO_2^\cdot , H_2O_2). Принципиальных отличий как в данных рентгенофлуоресцентного анализа, так и в данных MALDI-TOF для образцов, полученных в дистиллированной и дегазированной воде, не наблюдается, что говорит об отсутствии заметного влияния присутствия растворённого кислорода на протекание процессов электронно-лучевой полимеризации элементного фосфора в рассматриваемых условиях.

Заключение

В рассматриваемых условиях отмечена линейная зависимость увеличения конверсии элементного фосфора в полимерную форму с увеличением поглощённой дозы с достижением максимального значения 49–50 %. Для дальнейшего повышения конверсии элементного фосфора предполагается исследование введения различных добавок в реакционную среду, поскольку увеличение только значения поглощённой дозы приведёт к значительному увеличению длительности процесса [8, 16]. Результаты исследования полученных продуктов методами рентгенофлуоресцентного анализа и MALDI-TOF свидетельствуют о том, что они представляют собой фосфорсодержащие полимеры, включающие окисленные фрагменты, что может являться результатом участия кислородсодержащих продуктов радиолиза воды в процессе полимеризации.

Выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00543

Список литературы

1. Cheng-May F., Chen-Chen E., Lling-Lling T., Abdul Rahman M., Siang-Piao C. Red Phosphorus: An Up-and-Coming Photocatalyst on the Horizon for Sustainable Energy Development and Environmental Remediation // *Chemical Reviews*, ACS (USA). – 2022. – V. 122 – № 3 – P. 3879–3965.
2. Г. Т. Шечков. Перспективы технологии красного фосфора с заданными свойствами // *Ползуновский вестник*. 2011. № 4-2. С. 206–213.
3. Г. В. Плотникова, К. Л. Кузнецов, В. А. Куимов, Н. А. Белогорлова, С. Ф. Малышева, А. В. Рычков, Н. К. Гусарова. Новый антипирен для поливинилхлоридных пластицолой // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. № 6. С. 100–106.
4. Г. П. Гайдар. Влияние термической обработки на термоэлектрическую добротность кремния, легированного методом ядерной трансмутации // *Электронная обработка материалов*. 2020. № 56. С. 61–66.
5. Е. С. Демидов, И. С. Рассолова, О. Н. Горшков, В. К. Васильев, М. О. Марычев, А. Н. Михайлов, Д. И. Тетельбаум, С. А. Филиппов. Люминесцентные свойства пористого кремния, сформированного на p+ и p-монокристаллах, легированных ионной имплантацией бора или фосфора // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2007. № 6. С. 22–27.
6. Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtyugin V.G., Daminova A.G., Grigoryeva T.V., Romanova Y.D., Romanova V.A., Babaev V. M., Buzyurova D. N., Babynin E. V., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger* // *Applied Biochemistry and Microbiology*, Springer International Publishing AG (Switzerland). – 2020. – V. 56 – P. 194–201.
7. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S. Influence of Media on Processes of Radiation-Induced Polymerization of White Phosphorus // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, aylor & Francis Group (Great Britain). – 2008. – V. 183 – № 2-3 – P. 586–593.
8. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Zanin A.A. Role of reaction media in "green" radiation-induced polymerization of white phosphorus // *Pure and Applied Chemistry*, IUPAC & De Gruyter (USA). – 2009. – V. 81 – № 11 – P. 2115–2122.
9. Tarasova N.P. Radiation-Induced Synthesis of Polymers on the Basis of Elemental Phosphorus // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, Taylor & Francis Group (Great Britain). – 2008. – V. 183 – № 2-3 – P. 300–305.
10. Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, А. С. Вилесов, В. П. Шевченко, В. М. Бяков. Полимеризация белого фосфора в условиях внутреннего облучения (β -3H) // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 423. № 6. С. 767–770.
11. Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, А. А. Занин. Радиационно-химическая трансформация элементного фосфора в присутствии ионных жидкостей // *Доклады Академии наук*. 2013. Т. 449. № 4. С. 1–4.
12. N. P. Tarasova, A. A. Zanin. Synthesis of inorganic polymers under ionizing and super high frequency irradiation: role of reaction media // *Pure and Applied Chemistry*. 2019. V. 91. № 4. P. 671–686.
13. N. Tarasova, A. Zanin, P. Sobolev, A. Ivanov. New approaches to the synthesis of modified red phosphorus under the high-energy radiation // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2022. V. 197. № 5–6. P. 608–609.
14. Н. П. Тарасова, Е. М. Костин, А. А. Занин, Е. Г. Кривобородов. Полимеризация элементного фосфора под действием пучка ускоренных электронов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2023. № 3. С. 39–42.
15. Руководство по неорганическому синтезу в 6 т. Т. 2. Пер. с нем./Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 388 с.
16. Тарасова Н. П., Надъярных Г. В., Костиков В. В., Чистяков В. Н., Сметанников Ю. В. Полимеризация элементного фосфора в неводных растворах // *Высокомолекулярные соединения, Серия А*. 1996. Т. 38. № 9. С. 1467–1471.
17. Н. П. Тарасова, Ю. В. Сметанников, И. М. Артемкина, И. А. Лавров, М. А. Синайский, В. И. Ермаков. Влияние полярности среды на процесс ионной радиационно-инициированной полимеризации элементного (белого) фосфора // *Химическая технология*. 2006. № 410. С. 640–642.

Социально-экономические аспекты устойчивого развития

УДК 504.03

Николаева М.А., Гоманова С.О.

Экологическое просвещение как способ минимизации количества текстильных отходов (на примере студенческого проекта)

Николаева Марина Александровна – студентка 1-го года обучения в магистратуре кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; m-nikolaeva18@mail.ru

Гоманова Сильвия Олеговна – кандидат социологических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

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

В статье представлены основные возможности продления жизненного цикла одежды. Рассмотрены различные подходы и способы обновления и создания вещей. Показана роль социально-экологической проектной деятельности по экологическому просвещению студенческой молодежи и формированию устойчивых практик обращения с одеждой.

Ключевые слова: экологическое просвещение, апсайклинг, потребители, обучающиеся, текстильные отходы, жизненный цикл одежды, индустрия моды

ECOLOGICAL EDUCATION AS A WAY TO MINIMIZE THE AMOUNT OF TEXTILE WASTE (BASED ON THE EXAMPLE OF A STUDENT PROJECT)

Nikolaeva M.A.¹, Gomanova S.O.¹

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

The article presents the main possibilities for extending the life cycle of clothing. Various approaches and ways of updating and creating things are considered. The role of socio-ecological project activities in environmental education of students and the formation of sustainable practices for handling clothing is shown.

Key words: environmental education, upcycling, consumers, students, textile waste, clothing life cycle, fashion industry

Введение

В последние годы четко прослеживается тенденция сокращения продолжительности жизненного цикла одежды, что связано с ухудшением качества вещей, быстрой сменой модных трендов и коллекций и низкой стоимостью товара. В России одно из центральных мест на повестке дня занимает проблема быстрого увеличения объема текстильных отходов производства и потребления, существенная часть которых подвергается захоронению на полигонах, свалках или отправляется на мусоросжигательные заводы. Постоянный рост количества отходов в индустрии моды требует поиска альтернативных путей решения проблемы.

Экологическое просвещение играет важную роль в формировании экологической культуры населения. Оно направлено на повышение осведомленности людей о проблемах окружающей среды, формирование ценности природы, а также на переход к экологически ответственному поведению. Социально-экологическое просвещение с элементами вовлечения в практическую деятельность может выступать важным инструментом экологизации населения в сфере проблем индустрии моды.

Основная часть

Стратегии потребителей в обращении с одеждой играют ключевую роль в системе управления отходами и продлении жизненного цикла текстильных изделий, так как именно они определяют их дальнейший путь. Повторное использование вещей, в том числе по прямому назначению, является

важным механизмом сокращения текстильных отходов [1].

Практика восстановления потребительских свойств текстильных изделий с помощью их ремонта или обращения в химчистки позволяет значительно увеличить срок службы одежды.

Одним из распространенных способов повторного использования одежды является ее передача близким, знакомым или нуждающимся. Например, онлайн-сервис Дарудар дает возможность найти людей, которым необходима та или иная вещь, и передать ее им безвозмездно.

Кроме того, продажа и покупка вещей на вторичном рынке позволяет увеличить продолжительность их жизненного цикла. Одной из характерных черт современного рынка одежды в России стало развитие торговли одеждой в секонд-хендах и винтажных магазинах. Секонд-хенд – это магазин одежды, бывшей в употреблении. Примером таких магазинов могут служить Планета Секонд Хенд, Charity Shop, Свалка, Архиватор, Кооператив «Сияние». В винтажный магазин, в отличие от секонд-хенда, попадают вещи возрастом от 20 лет, чаще всего известных дизайнерских брендов, хорошо сохранившиеся, функционально пригодные и представляющие особую ценность. Примером винтажных магазинов могут служить Mix and Match Vintage, Legacy Showroom, Kings of Denim, Strogo Vintage Association, BonAppartement, Vintage Voyage. Покупка одежды в секонд-хендах значительно продлевает срок службы вещей, а функционирование винтажных магазинов создает ценность имеющимся.

Сервисы объявлений позволяют легко продавать и покупать подержанные вещи. Наиболее известными среди населения интернет-сервисами для размещения объявлений являются «Авито», «Юла» и «Яндекс.Маркет».

Аренда одежды на мероприятие также позволяет продлить ее срок эксплуатации, поскольку зачастую наряд покупается на «один выход» и после никогда не используется. Интересно, что есть сервисы аренды и повседневной одежды, но у них достаточно скудный ассортимент и они мало популярны.

Достаточно новым направлением для России являются своп-вечеринки (от англ. swop – «менять»), которые предполагают обмен одеждой в приятной атмосфере. В настоящее время своп-вечеринки набирают мировую популярность, символизируя рациональное потребление вещей.

Апсайклинг (от англ. upcycling – «переработка») является одним из способов минимизации количества текстильных отходов посредством преобразования бывших в употреблении вещей различными способами. Целью апсайклинга является продление жизненного цикла одежды путем получения нового изделия из подержанных предметов с повышением их ценности. Апсайклинг – это достаточно большое направление, включающее в себя множество различных подходов. Первый подход подразумевает обновление и декорирование бывших в употреблении вещей с сохранением их первоначальных свойств, а второй – предполагает преобразование во что-то новое с приобретением новых функций [2]. Также существуют несколько способов преобразования вещи методом апсайклинга, например, перекраивание, кастомизация, крашение, отбеливание, добавление декоративных элементов.

Сегодня апсайклинг особо актуален в индустрии моды как тренд осознанного потребления. Мировые бренды, такие как Marime Serre, Greg Lauren, 1/OFF, Chorova Lowena, Duran Lantink, для своих коллекций используют вещи из секонд-хендов, нераспроданную одежду из стоков и остатки собственного производства. Российские бренды также не отстают от тенденций, направленных на экологичность. На Московской неделе моды в 2024 г. были представлены апсайкл-коллекции брендов by/DAS/ и Твид&Ко. Кроме того, наиболее известными отечественными брендами, продлевающими жизненный цикл бывшей в употреблении одежды, являются Vina, Maison Zuzu, RigRaiser, Pijmak.

С целью исследования практик утилизации одежды, в апреле 2023 года авторами был проведен социологический опрос обучающихся Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. Анкетирование проводилось в апреле 2023 г. в онлайн формате. Ссылка на опрос распространялась среди обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева через официальные социальные сети и мессенджеры. Выборка квотная. Критериальными фильтрами выборки были: 1) наличие статуса обучающегося вуза, 2) очная форма обучения, 3) достижение совершеннолетия. Основываясь на

данных, предоставленных администрацией Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, генеральная совокупность составляет 6 420 человек. В генеральную совокупность входят обучающиеся РХТУ им. Д.И. Менделеева очной формы. Таким образом, при доверительной вероятности в 95% и интервале в $\pm 5\%$, размер репрезентативной выборочной совокупности составил 363 человека.

Авторское исследование показало, что среди молодежи РХТУ им. Д.И. Менделеева почти не используются практики апсайклинга. Социологический опрос студентов показал, что только около 8% респондентов декорируют или перешивают бывшую в употреблении одежду и делают из нее различные изделия, поделки. Кроме того, большая часть обучающихся (63,9%) отмечает, что выбрасывает непригодную для дальнейшей носки одежду. Следовательно, необходимо проводить просветительские мероприятия, направленные на экологизацию сознания и практик обучающихся как движущей силы общества в области обращения с одеждой.

В современном мире возникает необходимость нахождения креативных путей для формирования собственного имиджа и его уникальности. Апсайклинг может выступать способом привлечения внимания молодежи к проблемам индустрии моды и увеличения количества текстильных отходов. Для осуществления задачи экопросвещения в РХТУ им. Д.И. Менделеева в конце 2023 г. студентами кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» был реализован социально-экологический проект, направленный на развитие экологических практик обучающихся в сфере повторного использования одежды.

Цель проекта: с 7 сентября по 24 декабря 2023 года научить не менее 40 обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева продлевать жизненный цикл одежды.

Задачи проекта:

1. проинформировать обучающихся о проблемах индустрии моды;
2. организовать своп-вечеринку в университете;
3. провести серию тематических мастер-классов по апсайклингу и научить участников изготавливать новые вещи из ненужной одежды;
4. украсить главную ёлку РХТУ им. Д.И. Менделеева игрушками из ненужной одежды;
5. провести конкурс «Лучшая новогодняя игрушка» (из ненужной одежды) среди факультетов.

Положительный эффект от студенческого проекта заключается в повышении информированности студентов в области обращения с одеждой, а также получение практических навыков.

Лекции играют большую роль в экологическом просвещении. Они информируют слушателей о существующих проблемах и возможных путях их решения за счет выявления причинно-следственных

связей. В связи с этим большое внимание в реализации проекта было уделено теоретической базе, раскрывающей проблематику текстильных отходов в кратком и научно-популярном формате с целью привлечения внимания слушателей. Презентации проводились перед каждым мастер-классом по апсайклингу. Кроме того, в проекте приняли участие приглашенные спикеры – экоблогер

Мария Сморгина и член команды Экоцентра «Сборка» Полина Разуваева-Капитонова.

В ходе реализации проекта были проведены 7 мастер-классов по апсайклингу (рис. 1) на различную тематику – кастомизация одежды и шопперов, декор (гирлянды) и изделия для дома (мешочки для хранения вещей), елочные игрушки.



Рис. 1. Мастер-класс по апсайклингу

Также в рамках проекта была украшена главная ёлка РХТУ им. Д.И. Менделеева игрушками, сделанными на мастер-классе по апсайклингу, проведен конкурс на лучшую новогоднюю игрушку и выявлены победители путем онлайн-голосования.

Мероприятия посетили около 100 обучающихся, из них 65 человек получили практический опыт изготовления новых вещей из бывшей в употреблении одежды. За период проведения проекта был собран 251 предмет гардероба, из 47 были изготовлены различные поделки в технике апсайклинг с использованием различных подходов, а 137 – переданы в специализированные пункты сбора одежды.

Студенческий проект получил положительный отклик от участников, многие из которых посетили более одного мастер-класса по апсайклингу. Также стоит отметить, что успешность реализации проекта была отмечена профессорско-преподавательским составом и руководством вуза.

Заключение

Обучающиеся как часть молодежи в большой степени подвержены влиянию индустрии моды, а поскольку РХТУ им. Д.И. Менделеева недавно стал членом Ассоциации «зеленых» вузов России, важным является исследование практик студентов в том числе в области обращения с одеждой и их экологическое

просвещение. В формировании экологической культуры важную роль играет экологическое просвещение с вовлечением в практическую деятельность. Апсайклинг способствует экологизации сознания, развитию творческого потенциала и формированию новых ценностей, а положительный эмоциональный отклик способствует закреплению теоретического материала и желанию применить его на практике. Таким образом, апсайклинг как нишевая практика не может помочь существенно снизить количество отходов индустрии моды, но эффективен для привлечения внимания молодежи к проблеме их образования.

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

Список литературы

1. Федеральный закон от 24.06.1998 №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: сайт. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (дата обращения: 17.04.2024).

2. Карнаухова Д.П. Апсайклинг: новая жизнь ненужных вещей // Экология и безопасность жизнедеятельности: Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. 25 окт. 2023 г. Кемерово, 2023. С. 309.1–309.5.

УДК 504.75.05/ 372.854

Олимпиев Я.И., Гоманова С.О.

Подходы к экологизации школьного курса химии

Олимпиев Ярослав Игоревич

Студент, кафедра ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9., yarolimp09@gmail.com

Гоманова Сильвия Олеговна*

Доцент, к.с.н. кафедра ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9., gomanova.s.o@muctr.ru

Данное исследование посвящено обзору педагогических подходов, направленных на экологизацию школьных дисциплин с применением знаний, умений и навыков экологического образования в интересах устойчивого развития. На основе анализа предпринята попытка сформулировать возможные подходы к экологизации курса химии в учреждениях общего образования с разным уровнем ее изучения.

Ключевые слова: экологическое образование в интересах устойчивого развития, компетенция, эколого-гуманистический подход, химия, школа

Approaches to environmentalization of school chemistry courses

Olimpiev Yaroslav Igorevich

Student, UNESCO Chair in Green Chemistry for Sustainable Development, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, yarolimp@gmail.com

Gomanova Silvia Olegovna*

Associate professor, UNESCO Chair in Green Chemistry for Sustainable Development, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, gomanova.s.o@muctr.ru

This study is devoted to the review of pedagogical approaches aimed at greening school disciplines using knowledge, skills and abilities of environmental education in the interests of sustainable development. Based on analysis, an attempt was made to formulate possible approaches to greening chemistry courses in general education institutions with different levels of study.

Keywords: environmental education for sustainable development, competence, ecological and humanistic approach, chemistry, school

В наши дни количество экологических проблем растёт, рискогенность окружающей среды увеличивается, а число людей, заинтересованных и компетентных в решении данных проблем, не является достаточным. Воспитание экологически грамотного и вместе с тем инициативного населения необходимо начинать с детства. Школьное образование является фундаментальным этапом формирования личности и первым обязательным этапом образовательной системы. В связи с этим вопрос экологизации школьного образования и, в частности, предмета «Химия» как основы понимания многих процессов, происходящих в окружающей среде, является актуальным. Необходимость включения в школьную программу основ и законов экологического образования в интересах устойчивого развития (ЭОУР) уже не вызывает сомнений, но способы реализации все еще являются спорным моментом.

Экологическое образование в интересах устойчивого развития – процесс воспитания и обучения, направленный на формирование ценностных ориентаций, поведенческих норм и специальных знаний, способствующих выполнению гражданином обязанностей в области охраны окружающей среды, формированию экологически

ориентированного поведения и сопровождающийся констатацией достижения обучающимися установленных государственных образовательных уровней [1].

В литературе выделяют три основных подхода, позволяющие сформировать у детей знания, умения и навыки с опорой на основы ЭОУР, которые они смогут с пользой применять в будущем. Первым является **лично-ориентированный подход**, направленный на формирование и развитие у детей мыслительных и поведенческих способностей, а также определённых черт характера. Основными принципами данного метода являются:

- 1) восприятие учебного процесса с позиции личной деятельности учащегося;
- 2) школьники должны опираться на предшествующие знания, умения и опыт при получении новых и применении их на практике;
- 3) использование полученных навыков на практике и ответственность за полученные результаты;
- 4) знания являются не объектом в данном подходе, а средством развития личности;
- 5) результатом образования с позиции данного подхода является развитие у учащихся творческих, духовных, интеллектуальных, социальных качеств.

Данный подход позволяет воспитать в детях уверенность в себе, определить потенциал учащихся, изучить их поведение в различных ситуациях. При внедрении личностно-ориентированного способа выделяют несколько особенностей:

- 1) ориентация на различные уровни сложности в учебном материале, а также на предоставляемое время для изучения этого материала;
- 2) разделение детей на группы по соответствующим характеристикам (знания, способности, успеваемость и другие);
- 3) определение ребёнка как уникального и неповторимого;
- 4) большая роль возлагается на преподавателя, который должен заинтересовывать и мотивировать учащихся;
- 5) узнавать и находить перспективы развития потенциала школьников с позиции психолого-поведенческих качеств;
- 6) опираться на интересы ребёнка и способствовать их поддержке;
- 7) создание взаимоотношений, позволяющих детям самим принимать решения в различных ситуациях.

Последнему пункту отводится большое значение. Именно ориентация на диалог, взаимовыгодное сотрудничество, а также совместное понимание поставленных целей и желаемых результатов при изучении химии способствуют наиболее продуктивной научной деятельности в условиях школьного образования. Педагог одновременно должен быть собеседником, помощником в исследовании, своеобразным ментором, экспертом и человеком, который создает благоприятные условия для учёбы. Личностно-ориентированный подход предоставляет ученикам свободу выбора форм обучения; определяет и учитывает интересы и способности учащихся; позволяет приучить школьников к самостоятельной деятельности; благодаря различным методам преподнесения информации (диалог, игровые, ситуативные, диагностические) способствует развитию большего интереса при изучении [2].

Системно-деятельностный подход – метод организации учебной деятельности, опирающийся на самостоятельность и подразумевающий развитие инициативных качеств учащихся. Данный подход позволяет:

1. научиться понимать окружающий мир;
2. развить навыки критического мышления, прогностичность, гибкость ума;
3. научиться работать в коллективе;
4. научиться правильно задавать вопросы, ставить цели и задачи, выходить из различных ситуаций.

Для реализации системно-деятельностного подхода важно, чтобы:

1. основной целью учащихся было не только приобретение умений, навыков и знаний, но и самостоятельная работа по их поиску;

2. образовательный процесс был последовательным и комплексным;
3. уровень материала соответствовал (и иногда превосходил) государственным стандартам;
4. при решении поставленных задач у учащихся преобладали многогранность и вариативность, а также нестандартное мышление;
5. в процессе получения знаний развивались творческие способности [3].

Третий подход – **компетентностный**, который сегодня является наиболее популярным и повсеместно используется в образовательных стандартах. Основным результатом внедрения данного метода в образовательную программу является формирование у учащихся определённых образовательных компетенций (в зависимости от профиля общеобразовательной организации). **Компетенция** – это сочетание определенных навыков, умений и знаний в конкретной предметной области, в которой ребенок чувствует себя настолько уверенно, что способен решать поставленные перед ним задачи. Несмотря на существующий европейский перечень компетенций [4], предложенная Хуторским [5] дифференциация на предметные, общепредметные и ключевые компетенции является более актуальной с позиции экологизации школьного курса химии. Предметные – имеют конкретное описание, селективны, относятся к определенному школьному предмету; общепредметные – формируются с уклоном на приоритетный образовательный профиль (естественно-научный, социальный); ключевые – формируются на основе общепредметных. Для оценки компетенций существует такое понятие как **компетентность** – комплексная характеристика, выступающая в роли показателя овладения у учащихся соответствующей компетенцией. Выделяют 6 ключевых образовательных компетентностей: учебно-познавательная, информационная, коллективная, социально-гражданская, общекультурная, личностного роста и развития. Как можно увидеть на рисунке 1, они приобретаются учащимися поэтапно. Рассматривая процесс экологизации школьного курса химии, итогом получения всех этих шести компетенций является формирование экологической компетентности, при достижении которой учащиеся приобрели определенные способности, которые они смогут применить при постановке и решении различных экологических вопросов в самостоятельной деятельности.

На основе трёх вышеуказанных подходов был предложен новый эколого-гуманистический подход (рис. 2), позволяющий учащимся получить и в дальнейшем реализовывать знания, умения и навыки, основанные на экологических ценностях; успешно, организованно и конструктивно решать социально-экологические проблемы; уметь оценивать коллективную и самостоятельную деятельность в социуме на благо общества и окружающей среды.



Рис. 1. Взаимосвязь ключевых образовательных компетенций



Рис. 2. Взаимосвязи методов модернизации образования

На основе анализа федеральных рабочих программ основного общего образования и среднего общего образования по предмету «Химия» были предложены варианты по экологизации учебного процесса. Основными отличительными характеристиками проанализированных материалов разных уровней изучения материала (базового и углублённого) являются: рекомендуемая учебная литература, количество изучаемых тем и часов в неделю для данного предмета. Так, для базового уровня в связи с меньшим количеством предоставляемых часов экологизация возможна через дополнение базовых тем, прописанных в календарно-тематическом плане. Например, в тему «Сера и её соединения» включить такие понятия, как «кислотные дожди», «смог», «очистка отходящих газов». Но данный вариант малопригоден в условиях базового уровня, так как выделенных часов еле хватает на изучение основ. Более реальным авторам видится формирование экологической компетенции через внеурочные формы занятий: создание экологических факультативов, кружков, мастер-классов, экскурсий или тематических классных часов. Что же касается углублённого уровня, то для повышения экологической грамотности учащихся возможно как уменьшение часов для самостоятельной работы в пользу проектной

деятельности и введения новых тем, так и внеурочные способы формирования экологической компетентности.

Список литературы

1. ЮНЕСКО. URL: <https://www.unesco.org/ru/articles/yunesco-polovina-vsekh-detey-ne-poseschayuschikh-shkolu-zhivut-v-stranakh-zatronutykh-konfliktami> (дата обращения: 03.02.2024).
2. Аргунова М.В., Ермаков Д.С., Плюснина Т.А. Экологическое образование в интересах устойчивого развития как надпредметное направление модернизации школьного образования // Москва. – 2010.
3. Шинкарева Н. В. и др. Системно-деятельностный подход как средство активизации познавательной деятельности учеников // Международный научный – 2015. – с.65.
4. Совет Европы: Симпозиум по теме «Ключевые компетенции для Европы»: Док. DECS / SC / Sec (96) 43. – Берн, 1996.
5. Хуторской А.В. Ключевые компетенции как компонент личностно-ориентированной парадигмы образования // Ученик в обновляющейся школе: сб. науч. тр. / под ред. Ю.И. Дика, А.В. Хуторского. – М.: ИОСО РАО, 2002. – 488 с.

Окружающая среда и устойчивое развитие

УДК 504.3.054/504.38

Бакурова Э.Ю., Имшенник Е.В., Нахутин А.И., Тарасова Н.П.

Краткие результаты разработки уточненных коэффициентов выбросов углекислого газа от нефтехимической промышленности на предприятиях Российской ФедерацииБакурова Эльвира Юрьевна^{1,2}, младший научный сотрудник, e.bakurova@igce.ruИмшенник Екатерина Владимировна¹, к.г.н., ведущий научный сотрудникНахутин Александр Ильич¹, к.ф.-м.н., Зав. отделомТарасова Наталия Павловна², чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»¹Институт глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля, Россия, Москва, ул. Глебовская, д.20Б.²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, Миусская пл., 9.

Нефтехимическая промышленность является ключевым источником выбросов диоксида углерода в Российской Федерации. Ранее выбросы от нефтехимических источников оценивались по методике 1 уровня Межправительственной группы экспертов по изменению климата. Уточненные коэффициенты выбросов диоксида углерода позволяют проводить более корректную оценку выбросов диоксида углерода. В статье представлены краткие результаты разработки уточненных коэффициентов выбросов от производства метанола, этилена и технического углерода в Российской Федерации.

Ключевые слова: диоксид углерода, коэффициент выбросов, нефтехимическая промышленность, изменение климата, РКИК ООН.

Summary results of developing of refined carbon dioxide emission factors from petrochemical production at the enterprises of the Russian FederationBakurova E.Yu.^{1,2}, Imshennik E.V.¹, Nakhutin A.I.¹, Tarasova N.P.²¹Yu.A. Izrael Institute of Global Climate and Ecology, Moscow, Russia.²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Petrochemical industry is a significant source of greenhouse gas emissions in the Russian Federation. Improvement of greenhouse gas emissions estimation from petrochemical sources is very important for the correct assessment of greenhouse gas emissions in the Russian national greenhouse gas inventory. In the article refined carbon dioxide emission factors from methanol, ethylene and carbon black productions in the Russian Federation are presented.

Keywords: carbon dioxide, emission factor, petrochemical industry, climate change, UNFCCC.

Введение

Настоящая работа посвящена описанию кратких результатов разработки уточненных коэффициентов выбросов CO₂ от производства метанола, этилена и технического углерода.

В нефтехимической промышленности, в соответствии с руководством МГЭИК [1], оцениваются выбросы диоксида углерода и метана от следующих источников: производство этилена, производство метанола, производство окиси этилена, производство винилхлорида, производство акрилонитрила и производство технического углерода (сажи). Структура выбросов CO₂ от нефтехимических производств представлена на рисунке 1.

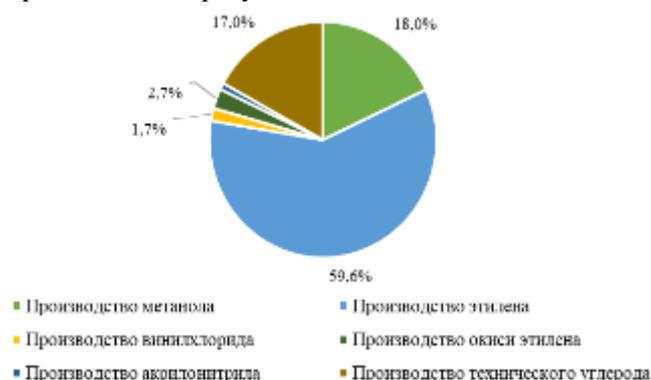


Рисунок 1. Структура выбросов CO₂ от нефтехимической промышленности в 2021 г. [2]

CO₂ является основным парниковым газом от производства нефтехимической продукции, его доля в 2021 году превысила 96% эмиссии парниковых газов в данной категории. Вклад выбросов CO₂ от производства метанола, этилена и технического углерода в категорию нефтехимической промышленности достигает 95%. Эти факторы, как и высокие темпы роста производства, а вместе с ним и выбросов, обуславливают нахождение нефтехимической промышленности в списке ключевых категорий Национального кадастра выбросов и абсорбции парниковых газов Российской Федерации.

Оценка выбросов от нефтехимического производства производилась по методике первого уровня МГЭИК [2], однако, так как выбросы CO₂ от нефтехимической промышленности являются ключевой категорией в национальном кадастре выбросов парниковых газов, их оценка должна выполняться по методике второго уровня МГЭИК, учитывающей национальные технологические особенности производств продуктов нефтехимической промышленности в России.

Текущее состояние отрасли производства нефтехимических продуктов**Производство метанола**

Российская Федерация, как один из крупнейших в мире производителей метанола, располагает мощностями для производства более 5,6

млн. тонн метанола в год, 40% из которого направляется на экспорт. Более 80% производимого метанола выпускается на четырех предприятиях – АО «Метафракс Кемикалс» в г. Губаха Пермского края, АО «Щекиноазот» в Тульской области, ООО «Газпром метанол» в г. Томск и ООО «Томет» в Самарской области. Производство метанола также осуществляется на заводах компаний «АО Ангарская нефтехимическая компания», АО «Аммоний», ПАО «Акрон», АО «НАК Азот» и АО «Невинномысский азот». Малотоннажные производства в данной работе рассмотрены не были, поскольку их оцененная суммарная мощность не превышает 1% от совокупного производства метанола в Российской Федерации.

Предприятия-производители метанола в России используют для производства преимущественно природный газ, за исключениями в виде использования синтез-газа от производства ацетиленов на АО «Невинномысский азот» и продувочных газов от других производств на АО «АНХК». Методы получения синтез-газа для дальнейшего производства метанола также различны. Применяются технологии паровой/паровоздушной конверсии метана с предварительным риформингом, пароуглекислотной конверсии метана и паровой конверсии природного газа (таблица 1).

Таблица 1
Предприятия-производители метанола в Российской Федерации [3]

| № | Название предприятия | Производственная мощность, тыс. тонн/год | Сырье для производства метанола | Технология получения синтез газа |
|---|--------------------------|--|--|---|
| 1 | АО «Щекиноазот» | 1 400 | Природный газ | паровая конверсия метана с предварительным риформингом (установка М-500); совместное производство аммиака и метанола, паровая и паровоздушная конверсия с предварительным риформингом (установка МиА), паровая и парокислородная конверсия метана с предварительным риформингом (установка М-450) |
| 2 | АО «Метафракс Кемикалс» | 1 230 | Природный газ | паровая конверсия метана и парциальное окисление природного газа кислородом |
| 3 | ООО «Томет» | 1 000 | Природный газ | пароуглекислотная конверсия метана |
| 4 | ООО «Газпром метанол» | 840 | Природный газ | паровая конверсия природного газа |
| 5 | АО «НАК «Азот» | 300 | Природный газ | паровая конверсия природного газа |
| 6 | АО «Аммоний» | 233,8 | Природный газ | Совместное производство аммиака и метанола паровая конверсия метана и вторичный риформинг (паровоздушная конверсия) |
| 7 | АО «Невинномысский Азот» | 130 | Синтез-газ от производства ацетиленов | производство синтез газа отсутствует |
| 8 | ПАО «Акрон» | 110 | Природный газ | нет данных- |
| 9 | АО «АНХК» | 70 | продувочные и танковые газы других производств | паровая конверсия углеводородных газов |

Производство этилена

Производство этилена в категории нефтехимических источников является крупнейшим источником диоксида углерода. В настоящий момент этилен производится в процессе пиролиза углеводородного сырья на 11 предприятиях, преимущественно расположенных в Приволжском федеральном округе (7 предприятий). 2 производства располагаются в Сибирском федеральном округе, по одному в Северо-Кавказском и Уральском федеральных округах.

Основными источниками выбросов диоксида углерода на пиролизном производстве являются печи пиролиза, нагревательные печи газа регенерации и факелы. На выбросы CO₂ от процесса пиролиза главным образом влияет выход метано-водородной фракции, выход которой, в свою очередь, определяется составом пирогаза, вошедшего в процесс. Выход продуктов пиролиза существенно отличается от типа потребляемого в процессе сырья. Так, при пиролизе этана выход этилена на ~28% абс. выше, чем при пиролизе бензина, и на ~22% абс. выше, чем при пиролизе пропана или бутана. Так как

выбросы CO₂ от пиролизного производства определяются выходом метано-водородной фракции, основной задачей работы стало определение ретроспективных показателей выхода метана и водорода на предприятиях с 1990.

Основным сырьем, потребляемым на производствах, является этан, широкая фракция летучих углеводородом (сжиженные углеводородные газы) и бензин (рисунок 2).

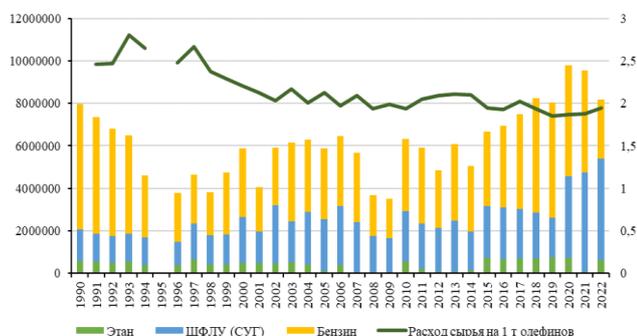


Рисунок 2 Структура сырья по типам (m) и расходный коэффициент пиролизных производств (m/m) в период 1990-2022 гг.[4]

Производство технического углерода

Производство технического углерода обуславливает около 17% выбросов CO₂ от производства нефтехимических продуктов в Российской Федерации. На 2023 год функционирует

более восьми производителей, шесть из которых производят более 98% технического углерода в стране.

Основными методами, используемыми для производства технического углерода, являются печная и термическая технологии (таблица 2). Ключевым образом они различаются по виду потребляемого сырья и выходу продукта производства. Так, печная технология используется для производства более 95% выпускаемого технического углерода в стране, ее использование с переработкой жидкого и твердого нефтехимического сырья, позволяет получать технический углерод с выходом 40-60%. Термическая технология реализована на единственном предприятии в стране с применением газообразного сырья, что позволяет получать технический углерод с выходом до 30%. Преобладающими видами сырья в целом по стране являются каталитические газойли, мазуты и тяжелые смолы пиролиза. В качестве газообразного сырья на Сосногорском газоперерабатывающем заводе применяются сухой отбензиненный газ и газ стабилизации. На всех предприятиях в качестве вторичного сырья и, одновременно, топлива, используется природный газ. Источником выбросов диоксида углерода в процессах производства технического углерода являются непосредственно реакторы, в которых сырье подвергается термическому разложению.

Таблица 2

Крупнейшие производители технического углерода в Российской Федерации

| № | Название предприятия | Производственная мощность, тыс. тонн/год | Технология производства |
|---|---|--|-------------------------|
| 1 | АО «Ярославский технический углерод имени В.Ю. Орлова» | 350 | Печная |
| 2 | ОАО «Омсктехуглерод» | 280 | Печная |
| 3 | АООТ «Волгоградский завод технического углерода» | 200 | Печная |
| 4 | АО «Нижекамсктехуглерод» | 113 | Печная |
| 5 | ОАО «Туймазинский завод техуглерода» | 35 | Печная |
| 6 | Сосногорский газоперерабатывающий завод ООО «Газпром переработка» | 30 | Печная |
| | | 15 | Термическая |

Разработка коэффициентов выбросов

Методика расчета национального коэффициента выбросов для нефтехимической промышленности уровня 2 Межправительственной группы экспертов по изменению климата основана на определении материального баланса производства.

Метод материального баланса используется для расчета разницы между количеством углерода, введенным в производственный процесс в составе первичного и вторичного сырья (топлива), и количеством углерода, выходящем из процесса в составе продуктов производства. Для расчета используется уравнение (1) [1], методика включает допущение о том, что весь углерод, введенный в

процесс, либо перешел в продукты производства, либо в CO₂:

$$E_{CO_2} = (\sum(F A_k * F C_k) - C P * C C) * 44 / 12 \quad (1)$$

где E_{CO_2} – выбросы CO₂ от производства нефтехимического продукта, тонны,

$F A_k$ – годовое потребление сырья (топлива) k, тонны,

$F C_k$ – содержание углерода в сырье (топливе) k, %,

$C P$ – годовое производство нефтехимического продукта, тонны,

$C C$ – содержание углерода в нефтехимическом продукте, %.

Коэффициент выбросов от производства нефтехимического продукта рассчитывался по формуле (2) [1]:

$$EF_{CO_2} = \frac{E_{CO_2}}{CP} \quad (2)$$

где EF_{CO_2} – коэффициент выбросов CO_2 от производства нефтехимического продукта, т CO_2 /т продукта,

E_{CO_2} – выбросы CO_2 от производства нефтехимического продукта за год, тонны,

CP – годовое производство нефтехимического продукта, тонны.

Необходимые данные для расчета были получены благодаря сотрудничеству с предприятиями-производителями метанола и технического углерода. От производителей метанола была получена информация о работе предприятий в 1995, 2000, 2005, 2010 и 2015-2022 годах:

1. Технологический регламент производства метанола;
2. Принципиальная технологическая схема производства метанола;
3. Установленная мощность производства;
4. Полный расход природного газа на производство метанола за год;
5. Годовой выпуск метанола-ректификата;
6. Паспорта качества природного газа или другого углеводородного сырья;
7. Расходные коэффициенты по природному газу среднегодовые.

Информация о материальном балансе этиленовых производств была получена в результате сотрудничества с ООО «ВНИИОС-Наука». Для расчетов использовались данные об объемах потребления сырья и выходе метано-водородной фракции и продуктов производства за весь временной ряд с 1990 по 2022 год.

Данные о работе производителей технического углерода были получены напрямую от предприятий и включали в себя объемы потребленного сырья и топлива по видам и объемы производства технического углерода по маркам. Информация была получена в максимальном объеме за 2015 и 2022 годы:

1. Объем производства технического углерода по маркам и применяемой технологии производства;
2. Масса первичного сырья, использованного в производстве технического углерода, по видам;
3. Масса вторичного сырья (природного газа), использованного в производстве технического углерода;
4. Характеристики вторичного сырья (состав природного газа и его плотность);

Разработка уточненных коэффициентов выбросов от производства метанола, этилена и технического углерода производилась на основании вышеупомянутых данных. В таблице 3 представлены обобщенные результаты работ по уточнению коэффициентов выбросов.

Таблица 3

Средние уточненные коэффициенты выбросов CO_2 от нефтехимической промышленности

| | Средние уточненные национальные коэффициенты выбросов CO_2 , т CO_2 /т | | | Коэффициенты по умолчанию МГЭИК [1], т CO_2 /т |
|------------------------------------|--|-----------|-----------|--|
| | 1990-1999 | 2000-2009 | 2010-2022 | |
| Производство метанола | 0,801 | 0,738 | 0,635 | 0,67 |
| Производство этилена | 1,497 | 1,573 | 1,407 | 2,249 |
| Производство технического углерода | 3,178 | | | 2,62 |

Более подробная информация о полученных коэффициентах выбросов CO_2 от производства нефтехимических продуктов, в том числе для различных технологических процессов, представлена в публикациях [3-4].

Доля предприятий, производственные параметры которых были оценены, составляет для метанола – от 51% в 1995 г. до 93% в 2022 г., для этилена – до 100% в разные годы, для технического углерода – 98% в 2022 году.

Заключение

Использование полученных уточненных коэффициентов позволяет снизить оцененные выбросы CO_2 от нефтехимической промышленности. На рисунке 3 представлены результаты оценки выбросов CO_2 от данной категории источников.

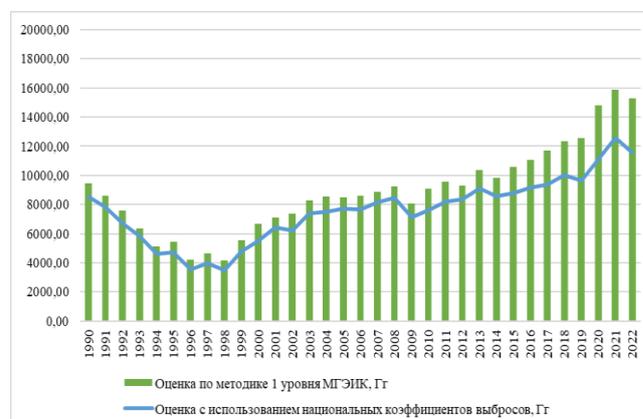


Рисунок 3. Сравнение результатов оценки выбросов CO_2 от производства метанола, этилена и технического углерода по методике 1 уровня МГЭИК и с использованием разработанных национальных коэффициентов выбросов, Гг.

В результате проведенных работ снижение оцененных выбросов CO₂ от производства крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности составило от 8,7% в 1991 году до 25% в 2020 году.

Переход на более высокие уровни оценки выбросов, помимо преимуществ в увеличении точности оценки выбросов, может оказать негативное влияние на формирование прогнозных оценок будущих эмиссий. Так, в публикации [5] отмечалось, что доля источников нефтехимической промышленности в 2021 году в категории «Химическая промышленность» составляла 20,5%. После изменения подхода к оценкам выбросов CO₂ и снижения коэффициентов выбросов доля нефтехимической промышленности снизилась до 18,6%. Таким образом, ранее сделанные прогнозы будущих эмиссий CO₂ могут нуждаться в существенных корректировках.

Исследования выполнены в рамках проекта «Российская система климатического мониторинга» (ВИП-ГЗ) в 2023-2024 гг. в Институте глобального климата и экологии имени академика Ю.А. Израэля.

Список литературы

1. IPCC 2006, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National

Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan

2. Российская Федерация 2023. Национальный доклад о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом за 1990 – 2021 гг. в 2 томах. – М.: 2023.

3. Аникушин Б.М., Бакурова Э.Ю., Валов С.В., Давлетшина А.Р., Заволокин К.А., Имшенник Е.В., Сосна М.Х. Разработка уточненных коэффициентов выбросов CO₂ от производства метанола на предприятиях Российской Федерации // Экологический мониторинг и моделирование экосистем. - 2023. - №3-4. (в печати)

4. Михайлов М.В., Ковешников А.В., Зеленцова Н.И., Илларионова Е.В., Васьков С.Ю. Динамика коэффициента выбросов диоксида углерода от производство этилена России в 1990-2022 гг. // Экологический мониторинг и моделирование экосистем. - 2023. - №3-4. (в печати)

5. Бакурова Э.Ю., Имшенник Е.В., Нахутин А.И., Тарасова Н.П. Анализ динамики и структуры выбросов парниковых газов в химической промышленности России: некоторые возможности прогнозирования // Химическая промышленность сегодня. - 20204. - №2. - С. 37-44.

УДК 661.522.3:661.482:661.682

Гончаров А.С., Рязанцев А.А., Либерман Е.Ю., Иванов П.И.

Перспективы извлечения редкоземельных элементов из отходного фосфогипса АО «Воскресенские минеральные удобрения»

Гончаров Андрей Сергеевич – студент; andru8xa@gmail.com.

Рязанцев Артём Анатольевич – научный консультант, директор по развитию АО «Русатом Гринвей»;

Либерман Елена Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры;

Иванов Павел Игоревич – ведущий инженер ЦКП РХТУ имени Д.И. Менделеева.

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

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

В статье рассмотрены перспективы извлечения редкоземельных металлов из отвального фосфогипса производства акционерного общества «Воскресенские минеральные удобрения». Проведено исследование химического и фазового состава, текстурных и дисперсных характеристик исходного фосфогипса. Исследована зависимость степени извлечения редкоземельных металлов от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности выщелачивания. Сформулированы рекомендации по переработке техногенно-опасного отвального фосфогипса в сырьё для стройматериалов или его конверсии.

Ключевые слова: переработка фосфогипса, редкоземельные металлы, выщелачивание РЗЭ.

Prospects for the extraction of rare earth elements from waste phosphogypsum of JSC «Voskresenskiye Mineral Fertilizers»

Goncharov A.S., Ryazantsev A.A., Liberman E.Yu., Ivanov P.I.

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

The article discusses the prospects for the extraction of rare earth metals from landfill phosphogypsum produced by the joint-stock company "Voskresenskiye Mineral Fertilizers". The chemical and phase composition, textural and dispersed characteristics of the initial phosphogypsum were studied. The dependence of the degree of extraction of rare earth metals on the concentration of sulfuric acid, temperature and duration of leaching is investigated. Recommendations are formulated for the processing of technogenically dangerous landfill phosphogypsum into raw materials for building materials or its conversion.

Key words: processing of phosphogypsum, rare earth metals, leaching of REE.

Введение

С каждым годом всё острее встаёт вопрос обеспечения человечества достаточным количеством продовольствия, что, в свою очередь, вызывает потребность в интенсификации сельского хозяйства путём рационального землепользования. Проблема истощения посевных площадей обосновывает актуальность применения удобрений НРК-триады, в частности фосфорных удобрений, для производства которых требуется необходима экстракционная фосфорная кислота (ЭФК).

Побочным продуктом производства ЭФК является сульфат кальция (в дигидратной или полугидратной форме), так называемый фосфогипс (ФГ). По статистике, при производстве ЭФК из апатитов и фосфоритов образуется от 4 до 6 тонн ФГ в расчёте на одну тонну ЭФК.

На сегодняшний день в России складировано свыше 130 млн. тонн фосфогипса, что представляет существенную угрозу для окружающей среды. Растущие вслед за потребностями населения темпы производства с каждым годом обостряют проблему размещения фосфогипса, что обусловлено расширением объектов хранения продукции химической промышленности и крупных городов, но ограничено отсутствием доступных площадей и ужесточением мер экологической безопасности.

Однако фосфогипс – продукт, обладающий потенциалом для повторного использования в

различных сферах хозяйственной деятельности. Например, в некоторых развитых странах объём перерабатываемого ФГ составляет около 30 %. Для сравнения, в РФ этот показатель не превышает 5 %. ФГ, тем временем, является источником редкоземельных элементов (РЗЭ), широко применяемых в различных отраслях промышленности (машино- и приборостроении, металлургии, радиоэлектронике, химической, стекольной и керамической промышленности и других отраслях).

Как следствие, содержание редкоземельных элементов в фосфогипсе может представлять существенный интерес для их целенаправленного извлечения.

Экспериментальная часть

Согласно литературным данным, с целью максимизации извлечения РЗМ фосфогипс наиболее эффективно измельчать ударным или режуще-раскалывающим методами [1]. Рекомендовано диспергирование ФГ в измельчителе режуще-раскалывающего типа до однородности, т.к. при повышении дисперсности отвального фосфогипса наблюдали существенный прирост эффективности извлечения РЗМ при прочих равных.

Рентгенофазовый анализ исходного фосфогипса показал, что для исследованного образца характерна преимущественная ориентация частиц, что обусловлено наличием кристаллов анизотропной

формы. Частицы образца обладают ярко-выраженную пластинчатую форму. Длина пластинок составляет 100 мкм, ширина – 15 мкм.

Вероятно, что наряду с пластинками присутствуют частицы и других соединений, о чём свидетельствует наличие мелкодисперсных частиц размером порядка 1 мкм. По данным исследований, проведённых методом рентгеноструктурного микроанализа, это могут быть самостоятельные стронциевые фазы, обогащённые редкоземельными и щелочными металлами, образующиеся в результате соосаждения сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, либо осаждения РЗЭ и стронция в их присутствии. Но также не исключается образование отдельных фаз фосфатов металлов.

Исследование элементного состава образцов исходного фосфогипса методом рентгенофлуоресцентного анализа не позволило обнаружить присутствия редкоземельных элементов в образце, что, очевидно, обусловлено их недостаточным высоким содержанием для проведения анализа (рис. 1).

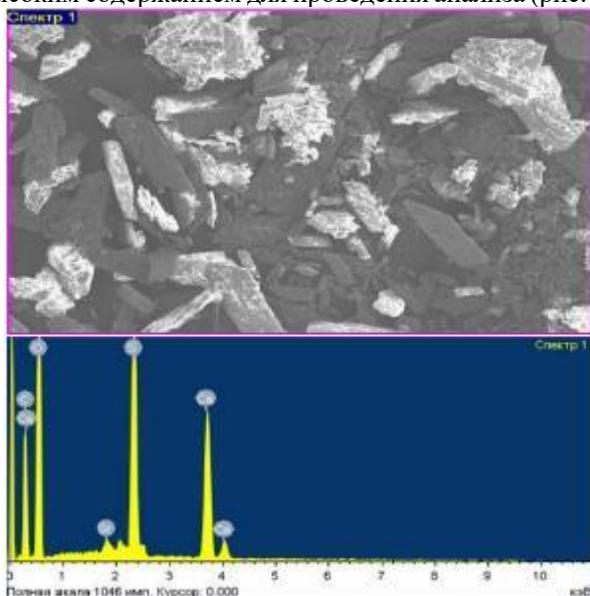


Рис.1. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Для более точного исследования химического состава отвального фосфогипса использовали элементный анализ методом оптической спектроскопии индуктивно связанной плазмы, благодаря которому удалось определить исходное содержание основных компонентов исследуемого ФГ: ключевых РЗЭ, количество которых достаточно велико для целенаправленного извлечения, и основных примесей, выделение которых в концентрат РЗЭ следует избегать (Таблица 1).

Таблица 1. Элементный состав исходного отвального фосфогипса (содержание S, O, H и Ca не приведено)

| Элемент | C, мг/кг | ΔC, мг/кг |
|---------|----------|-----------|
| Al | 254,59 | 0,88 |
| Ce | 850 | 11 |
| Fe | 1169,9 | 6,3 |

| | | |
|----|-------|-----|
| La | 634,9 | 3,0 |
| Nd | 199,9 | 2,6 |
| Pr | 64,4 | 6,4 |
| Sm | < 30 | – |

В ходе работы исследовано влияние следующих параметров: дисперсность выщелачиваемого фосфогипса, температура процесса, продолжительность выщелачивания и концентрации серной кислоты – на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса.

Проведена оценка влияния концентрации выщелачивающего агента (серной кислоты) на процесс выщелачивания РЗМ. Целесообразность применения серной кислоты определяется принципиальной возможностью утилизации получающихся после выделения РЗМ сернокислых растворов в производстве удобрений, значительно более высоким отношением концентраций суммы лантаноидов и кальция в растворах выщелачивания, а также менее интенсивным накоплением лантаноидов в азотно- и солянокислых растворах при использовании одного раствора. [2-3].

Исследовано влияние предварительного измельчения фосфогипса на эффективность процесса выщелачивания. Установлено, что применение 10 %-го выщелачивающего раствора, в течение 60 минут процесса и перемешивания пульпы интенсивностью 900 об/мин позволяет достичь степени выщелачивания неизмельчённого ФГ 52,7 % и для измельчённого – 78,6 % соответственно, что указывает на необходимость проведения предварительного измельчения.

Исследована зависимость степени выщелачивания РЗЭ от концентрации выщелачивающего раствора - серной кислоты (выщелачивание проводилось в течение 1-го часа) (рис. 2).

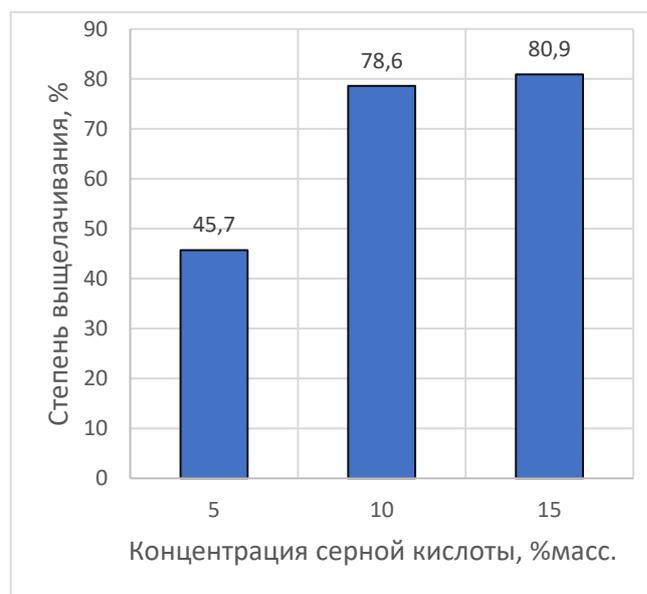


Рис.2. Зависимость степени выщелачивания от концентрации серной кислоты

При использовании выщелачивающих растворов серной кислоты концентрацией 5% и 10% наблюдается линейная корреляция, затем зависимость выходит на плато. Точке перелома кривой соответствует значение 10 %. Из этого следует, что для достижения высокой степени извлечения достаточно применения 10 %-й раствора серной кислоты. Необходимо отметить, что преимуществом применения данной концентрации является отсутствие дополнительных затрат реагентов для проведения донейтрализации стоков, что согласуется с литературными данными.

Также проведена оценка влияния продолжительности выщелачивания на эффективность процесса. Установлено, что степень выщелачивания растёт пропорционально примерно в течении 60 минут, после чего характер зависимости становится платообразным и дальнейшего увеличения степени извлечения не наблюдается (рис.3).

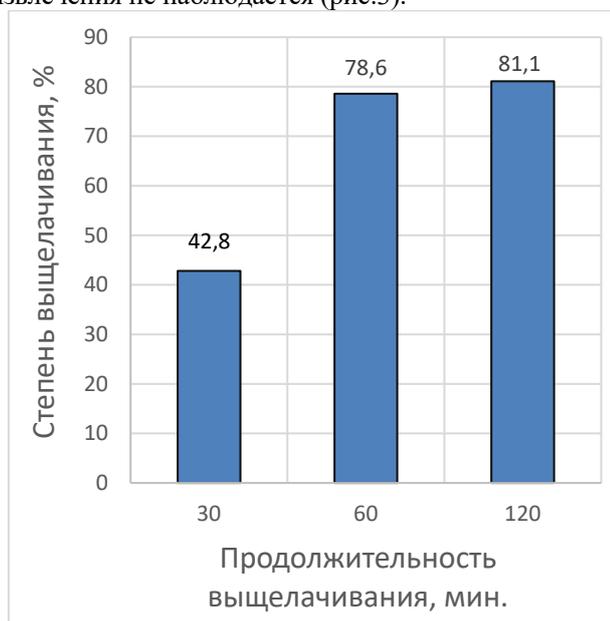


Рис.3. Зависимость степени выщелачивания РЗЭ от длительности процесса

Таким образом, рекомендуемое время выщелачивания составило около одного часа непрерывного перемешивания пульпы фосфогипса, при чём интенсивность перемешивания поддерживалась на одинаковом уровне (путём соблюдения режима работы мешалки и точностью геометрического расположения её вала в объёме сосуда).

Было проведено выделение РЗЭ из маточных растворов после выщелачивания. Из полученного после выщелачивания раствора с целью выделения РЗЭ проводили осаждение растворами гидроксида аммония, перекиси водорода и щавелевой кислоты.

В случае применения в качестве осадителя гидроксида аммония происходило образование гелеподобных труднофильтруемых осадков. При варьировании pH-осаждения было установлено, что наибольшее количество РЗЭ: Ce, Gd, La, Nd, Pr и Y из маточного раствора осаждаются в интервале pH от 4 до 6, что обосновывает экономическую

нецелесообразность проведения процесса осаждения до значений свыше нейтральных (рис.4).

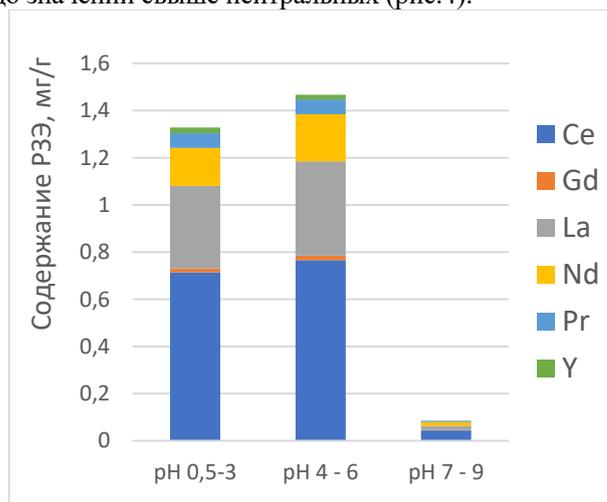


Рис.4. Распределение РЗЭ в осадке в зависимости от pH осаждения

При использовании перекиси водорода для выделения из раствора диоксида церия в форме гидратированного оксида $CeO_2 \cdot H_2O$ наблюдалось окрашивание раствора, что, по-видимому, обусловлено образованием высокодисперсных частиц.

В случае применения щавелевой кислоты образуется хорошофильтруемый осадок, и удаётся избежать потерь при фильтровании. В литературных источниках рассмотрено использование в качестве осадителя оксалата натрия, при этом степень извлечения при продолжительности старения 10 мин составляет 98,10% при чистоте продукта 99,50%. Однако этот метод малопригоден для использования в сернокислотных растворах, т.к. присутствие ионов натрия в системе приводит к снижению степени извлечения. На основании этого был осуществлён выбор в качестве осадителя щавелевой кислоты.

Была исследована сорбция РЗЭ из маточного раствора на катионите МТС-1600. Подготовленный сульфокатионит, взятый в массовом соотношении 1:10, в статическом режиме позволил извлечь широкий спектр РЗЭ, что выражено в таблице 2.

Таблица 2. Результаты выделения РЗЭ из маточного раствора сорбционным методом

| Элемент | C, мг/г | ΔC, мг/г |
|---------|---------|----------|
| Ca | 19,5 | 0,51 |
| Ce | 8,20 | 0,79 |
| Dy | < 0,37 | |
| Er | < 0,19 | |
| Eu | < 0,02 | |
| Fe | 1,048 | 0,016 |
| Gd | < 0,039 | |
| Ho | < 0,39 | |
| La | 0,70 | 0,25 |
| Lu | < 0,008 | |
| Mg | 2,401 | 0,12 |
| Nd | < 0,970 | |
| Pr | < 0,078 | |

| | | |
|----|---------|-------|
| Sc | < 0,017 | |
| Sm | < 0,582 | |
| Sr | 1,600 | 0,024 |
| Tb | < 0,388 | |
| Tm | < 0,175 | |
| Y | < 0,011 | |
| Yb | < 0,078 | |

В первую очередь с процессом сорбции церия из маточного раствора конкурирует сорбция кальция в виду сорбционного сродства, однако данный способ, что видно из таблицы, практически исключает сорбцию примесного алюминия (ниже порога определения) и многих других ионов, способных препятствовать процессам дальнейшей переработки концентрата РЗЭ.

В течение одного часа проведения сорбции при комнатной температуре удалось выделить ~ 63 мг церия (63,155 мг) при содержании его в исходной пробе ~ 85 мг, что составляет 74%.

Таким образом, степень извлечения РЗЭ по церию из раствора (с учётом степени выщелачивания) составила около 90,0 %, и 74,3 % в расчёте на исходную навеску (100 г ФГ). Потеря 25,7 % потенциальных РЗЭ обосновывается, очевидно, неполнотой их извлечения при выщелачивании и процессах сорбции-десорбции на катионите.

Рациональным представляется переход к динамической сорбции для непрерывного ведения процесса извлечения РЗЭ из маточного раствора с целью компенсации неполноты извлечения большими расходами.

Это, наряду с наибольшим спектром получаемых РЗЭ, делает метод сорбционного извлечения РЗЭ наиболее конкурентным, в сравнении с рассмотренными аналогами.

В рамках интеграции в технологическую схему с целью отделения РЗЭ от кальция рекомендуется их осаждение раствором гидроксида аммония до pH = 7 с последующей сушкой и прокаливанием для получения товарного продукта в виде смеси оксидов РЗЭ (или полупродукта для последующего экстракционного разделения).

Заключение

Несмотря на малое содержание РЗЭ в сырье производства ЭФК и, как следствие, в ФГ, на сегодняшний день в России ежегодно перерабатывается свыше 10 млн. тонн фосфорсодержащего сырья, а запасы отвального ФГ давно превысили 130 млн. тонн.

В этой связи нельзя списывать со счетов такой крупнотоннажный источник РЗЭ, ведь при грамотном технологическом оформлении эта технология может потеснить традиционные методы получения РЗЭ, т.к. затраты на добычу и обогащение руды с точки зрения извлечения РЗЭ становятся практически нулевыми.

В рамках данной выпускной квалификационной работы были исследованы образцы отвального фосфогипса производства АО «Воскресенские

минеральные удобрения» с целью переработки для дальнейшего использования при сопутствующем выделении РЗЭ различными методами, такими как:

- Пероксидное осаждение
- Оксалатное осаждение
- Осаждение гидроксидом аммония
- Сорбционное извлечение при помощи сульфокатионита марки Puromet МТС-1600

1. Исследовано влияние следующих параметров: дисперсность выщелачиваемого фосфогипса, температура процесса, продолжительность выщелачивания и концентрации серной кислоты – на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса.

2. Установлено, что достаточным для проведения выщелачивания является 10%-й раствор серной кислоты. Применение данной концентрации не требует дополнительных затрат реагентов для проведения донейтрализации стоков, что согласуется с литературными данными.

3. Показано, что выщелачивание продолжительностью в один час непрерывного перемешивания пульпы фосфогипса даёт достаточную степень извлечения РЗЭ, а дальнейший их прирост в маточный раствор будет существенен только в случае больших масштабов переработки отвального ФГ.

4. Установлено, что максимальное количество РЗЭ: Се, Gd, La, Nd, Pr и Y из маточного раствора осаждаются в интервале pH от 4 до 6, что обосновывает экономическую нецелесообразность проведения процесса осаждения до значений выше нейтральных.

5. Сорбция на катионите дала наилучшие результаты с точки зрения полноты извлечения и широты спектра получаемых РЗЭ. Использованный макропористый сульфокатионит позволил практически полностью исключить сорбцию примесных ионов алюминия из маточного раствора (ниже порога определения) и многих других ионов, способных препятствовать процессам дальнейшей переработки концентрата РЗЭ.

6. Данные методы извлечения РЗЭ потенциально могут быть внедрены, как в технологическую цепочку производства ЭФК, так и в отдельные технологические мероприятия по переработке техногенно-опасного отвального фосфогипса в сырьё для стройматериалов или его конверсии.

Список литературы

1. Манкеевич, Я. В. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – №8. – С. 62.

2. Маликов В. А. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами // Цветные металлы. – 2003. – № 4. – С. 64.

3. Эффективность выщелачивания лантаноидов сернокислотными растворами в зависимости от качества полугидрата фосфора, получаемого из Хибинского апатитового концентрата / Е.П. Локшин, У.А. Вершкова, А.В. Вершков, О.А. Тареева // Российский Журнал Прикладной Химии. – 2002. – Выпуск 75. – № 10. – С. 1570-1576.

УДК 551.465

Наконечная А.С., Дубинина Е.О.

Опреснение морских вод в глубоководном желобе Святой Анны: связь изотопных параметров и солености

Наконечная Алина Сергеевна – студентка 1 курса магистратуры; alya_nakonechnaya@mail.ru;

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

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

Дубинина Елена Олеговна – д.г.-м.н., профессор кафедры;

ФГБУ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

Россия, Москва, 119017, Старомонетный переулок, 35, стр. 7.

В статье рассмотрено изотопно-геохимическое изучение морских вод, циркулирующих в желобе Святой Анны, находящемся на северо-западе Карского моря. Установлено, что в опреснении поверхностного слоя морских вод принимает участие несколько потенциальных источников – речные воды, воды атмосферных осадков, талый лед.

Ключевые слова: изотопный состав кислорода и водорода; Арктика; желоб Святой Анны; соленость; морская вода; гидросфера

Seawater freshening at the Saint Anna Trough based on isotope and salinity relationsNakonechnaia A.S.¹, Dubinina E.O.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² Institute of geology of ore deposits, petrography, mineralogy and geochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

The article discusses the isotopic and geochemical study of seawater circulating in the Saint Anna Trough, located in the northwest of the Kara Sea. It was found that several potential sources – river water, precipitation water, and melted ice – take part in the freshening of the surface layer of seawater.

Key words: isotopic composition of oxygen and hydrogen; Arctic Ocean; the Saint Anna Trough; salinity; seawater; hydrosphere

Введение

Одной из наиболее актуальных проблем изучения желоба Святой Анны, находящегося на севере Карского моря, является низкая изученность механизмов формирования и путей распространения водных масс [1]. Желоб Святой Анны играет ключевую роль в формировании вод Арктического океана из-за взаимодействия в них вод разного происхождения, а именно: шельфовых вод Карского моря, модифицированных атлантических вод, вод Северного Ледовитого океана, а также речного стока (преимущественно Оби и Енисея) [2, 3].

До настоящего времени проводились эпизодические исследования изотопного состава кислорода и водорода вод в Карском море. Однако для более детального понимания процессов формирования и движения водных масс, изменения климата и сокращения ледяного покрова Северного Ледовитого океана необходимы более точные изотопные данные для вод желоба Святой Анны.

Данная работа посвящена изучению морских вод, циркулирующих в зоне глубоководного желоба Святой Анны, методами изотопной геохимии кислорода и водорода. Целью работы является изучение источников пресного компонента морских вод в желобе Святой Анны, расположенного на западе Карского моря, на основе их изотопных параметров.

Настоящая работа направлена на достижение двух Целей в области устойчивого развития:

- Цель 13: Принятие срочных мер по борьбе с изменением климата и его последствиями.

- Цель 14: Сохранение и рациональное использование океанов, морей и морских ресурсов в интересах устойчивого развития.

Экспериментальная часть

Образцы проб морской воды были отобраны в ходе 58-го рейса научно-исследовательского судна «Академик Иоффе» (НИС «Академик Иоффе»), который состоялся в августе-сентябре 2021 г. В рамках работы изотопный состав кислорода, водорода и углерода был изучен в образцах Баренцево-морского разреза, расположенного в желобе Святой Анны. Схема расположения изученных станций представлена на рис. 1.

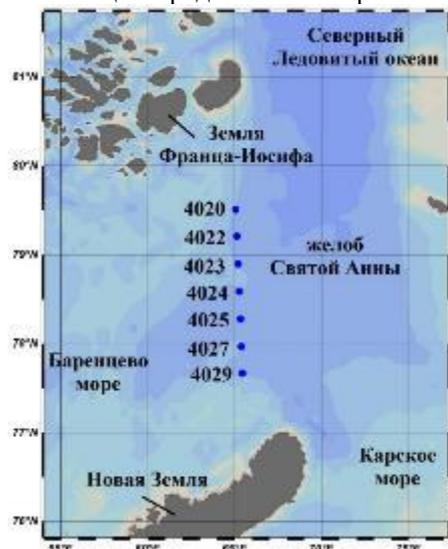


Рис. 1. Расположение станций в 58-м рейсе НИС «Академик Иоффе»

Изотопный состав кислорода определялся на приборном комплексе DELTA V+ (Thermo, Германия) с использованием опции GasBench II в режиме постоянного потока гелия. Изотопный состав водорода анализировался методом разложения на горячем хrome (опция H/Device) и измерением в режиме двойного напуска на масс-спектрометре DELTAplus (Thermo, Германия). Величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD определены с точностью ± 0.05 и $\pm 0.3\%$ соответственно [4].

Для вод изученных станций желоба Святой Анны обнаруживается смешение водных масс различного происхождения. На T-S-диаграмме (рис. 2) для каждой станции наблюдается несколько экстремумов – от 1 (на станции 4029) до 2 (на всех остальных станциях), то есть можно говорить о сложном смешении теплых менее соленых вод с холодными более солеными водами. Так как число водных масс равняется числу экстремумов кривой, увеличенное на два [5], то в данном случае на каждой станции можно предполагать существование четырех водных масс, кроме станции 4029, где это значение равняется трем.

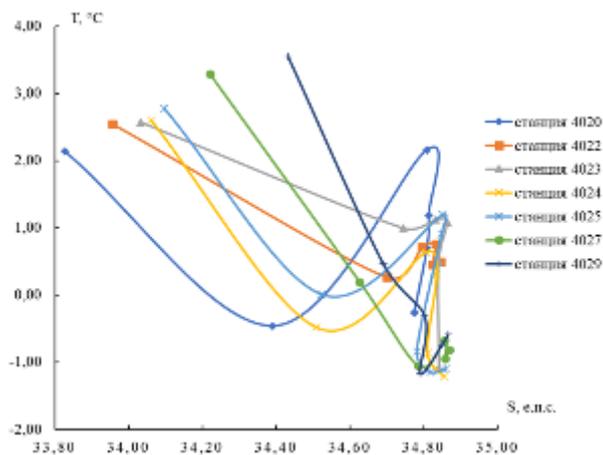


Рис. 2. T-S-диаграмма для желоба Святой Анны

Для вод изученных станций желоба Святой Анны характерно возрастание солесности с увеличением глубины (рис. 3). Аналогичным образом ведут себя величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD (рис. 4, 5), которые, как и солесность, являются консервативными трассерами морской воды. На всех исследуемых станциях солесность вод снижена по сравнению со средней солесностью вод, циркулирующих в Баренцевом море и Атлантическом океане ($S = 34,90$ е.п.с. [6]). Данное понижение солесности обусловлено поступлением пресных водных масс различного происхождения – речных вод, вод атмосферных осадков, талого льда.

В желобе Святой Анны солесность на больших глубинах приближается к солесности атлантических вод и достигает значения $34,90 \pm 0,05$ е.п.с. на станциях 4022 ($S = 34,85$ е.п.с.), 4024 ($S = 34,85$ е.п.с.), 4025 ($S = 34,86$ е.п.с.), 4027 ($S = 34,86$ и $34,87$ е.п.с.) и 4029 ($S = 34,85$ и $34,87$ е.п.с.) на глубинах 220–380 м.

В поверхностных водах наблюдаются наиболее низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Так, на станции 4029, расположенной южнее и ближе всего к архипелагу Новая Земля, величины составляют $\delta^{18}\text{O} = 0,17\%$ и

$\delta\text{D} = 0,6\%$, а на максимальном удалении (наиболее северная станция) – на станции 4020 они понижаются до $0,04\%$ и $-0,6\%$ соответственно.

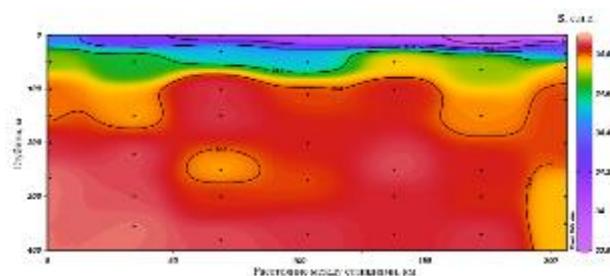


Рис. 3. Связь солесности вод с глубиной

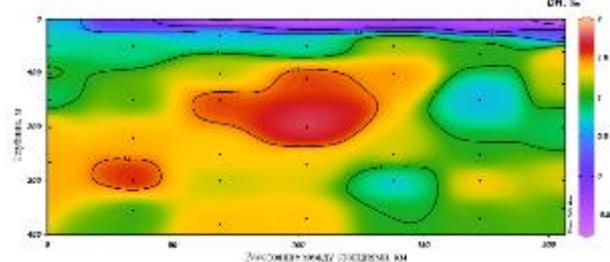


Рис. 4. Связь изотопного состава водорода с глубиной

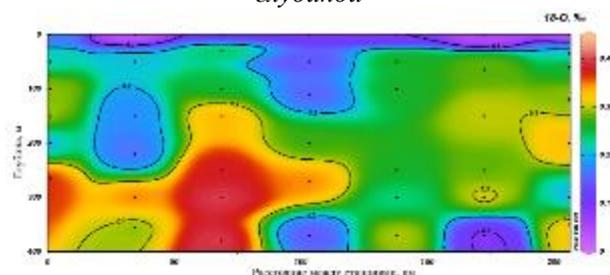


Рис. 5. Связь изотопного состава кислорода с глубиной

Предыдущие исследования проб морской воды в желобе Святой Анны [7], отобранных в 2015–2016 гг. южнее и ближе к архипелагу Новая Земля (рис. 6), показали присутствие речных вод Оби в верхнем опресненном слое (рис. 7). В настоящем исследовании получена совершенно иная картина. Единого мощного источника опреснения не наблюдается, а изотопные данные указывают на участие пресных вод из нескольких разных источников. Это следует из различий в пространственном распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD (рис. 4, 5) в пределах одной и той же водной толщи. Несмотря на то, что обе изотопные системы ведут себя одинаково в процессах смешения, испарения, конденсации и замерзания, небольшое кинетическое отклонение величины δD возникает при формировании влаги в процессе испарения, в результате чего воды разного происхождения могут иметь разные величины дейтериевого эксцесса [8]. Например, дейтериевый эксцесс различен в продуктах испарения с поверхности океана и с поверхности суши, и зависит от температуры и относительной влажности воздуха. В результате, при участии разных опреснителей (атмосферные осадки, речные, талые воды) морских вод, возникает различие

в пространственном распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD , если водные массы не подвергаются эффективному перемешиванию в течение значительного времени. Судя по распределению данных на T-S-диаграмме (рис. 2), в изученной толще водные массы не перемешаны между собой, сохраняя особенности опреснителей каждой из них.

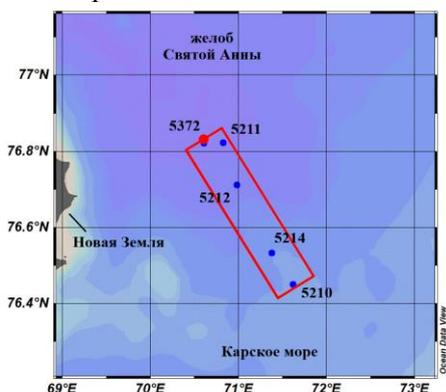


Рис. 6. Расположение станций в 63-м и 66-м рейсах НИС «Академик Мстислав Келдыш» (2015-2016 гг.)

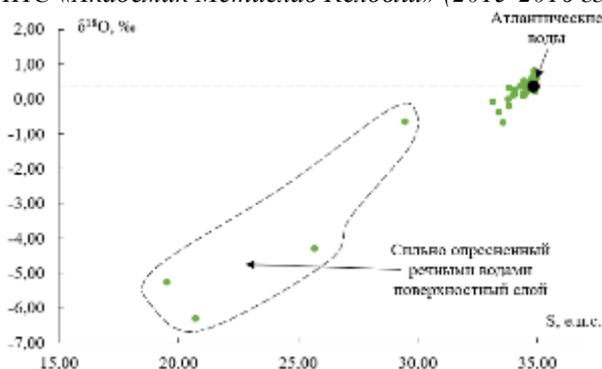


Рис. 7. Связь изотопного состава кислорода с соленостью для данных 2015-2016 гг.

На диаграммах S- $\delta^{18}\text{O}$ и S- δD (рис. 8) представлены данные, полученные в настоящей работе. По сравнению с предыдущими можно в целом отметить слабое опреснение даже поверхностных вод, а также выделить более сложные процессы смешения. Как следует из представленных данных, Атлантические воды, поступающие из Баренцева моря (БАВ, обозначены зеленой точкой), смешиваются с водами примерно той же солености, но имеющими более высокие величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD , которые поступают в желоб Святой Анны через пролив Фрама (ФАВ). Кроме того, прослеживается и процесс смешения с модифицированными водами (МВ), также имеющими высокую соленость и более низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ и δD . Наконец, наблюдается смешение БАВ с пресными водами (ПК – пресный компонент), что приводит к одновременному снижению величин $\delta^{18}\text{O}$ и δD и солености. Точки, отвечающие смешению с ПК, как правило, приурочены к верхним горизонтам вод. Параметры атлантических вод, циркулирующих в Баренцевом море (БАВ, $\delta^{18}\text{O} = +0,3\text{‰}$, $\delta\text{D} = +1,0\text{‰}$, $S = 34,90$ е.п.с.), были взяты согласно опубликованным данным [6].

Для определения изотопных характеристик ПК был применен метод экстраполяции на нулевое значение солености, благодаря которому можно рассчитать изотопные параметры ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) пресного компонента для каждой пробы. Экстраполяция была сделана для интервала атлантических вод (от ФАВ до БАВ), смешивающихся с ПК, таким образом, чтобы описать весь спектр составов опресненных вод на диаграммах (рис. 8). Для зависимости изотопного состава кислорода от солености (рис. 8а) в качестве морского компонента был взят интервал $\delta^{18}\text{O} = +0,3 \dots +0,4\text{‰}$ ($S = 34,90 \pm 0,05$ е.п.с.). А для аналогичного графика для изотопного состава водорода (рис. 8б) – интервал $\delta\text{D} = +1,0 \dots +2,0\text{‰}$ ($S = 34,90 \pm 0,05$ е.п.с.). Полученные изотопные параметры ПК представлены в Таблице 1.

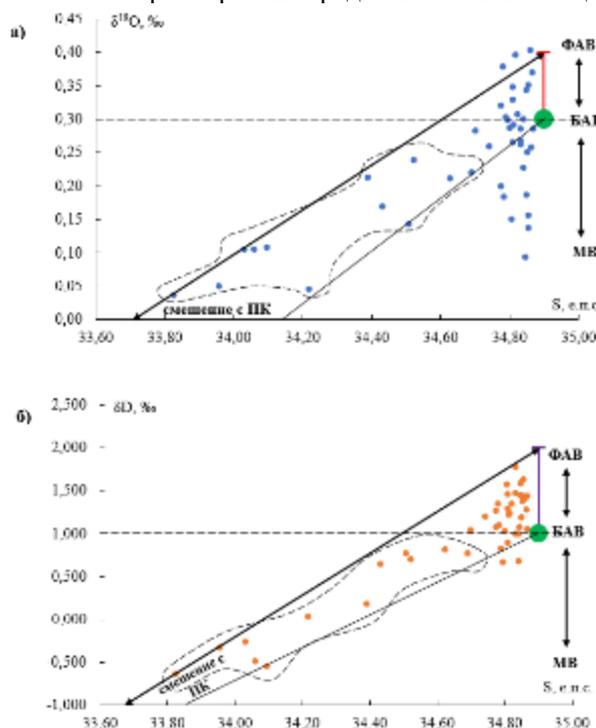


Рис. 8. Связь изотопного состава кислорода (а) и водорода (б) с соленостью: зеленая точка – соответствует атлантическим водам, поступающим из Баренцева моря (БАВ), ФАВ – атлантические воды, поступающие из пролива Фрама, МВ – модифицированные воды, ПК – пресный компонент

Таблица 1. Изотопные параметры ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) пресного компонента вод

| Изотопный параметр | Минимум, ‰ | Максимум, ‰ |
|-----------------------|------------|-------------|
| $\delta^{18}\text{O}$ | -14,02 | -11,34 |
| δD | -83,9 | -66,3 |

Согласно проведенным оценкам, изотопный состав кислорода пресного компонента варьирует от -14,02‰ до -11,34‰, а изотопный состав водорода – от -83,9‰ до -66,3‰. Полученные значения свидетельствуют о том, что в данном регионе происходит смешение морских вод с пресными компонентами, имеющими разные источники.

На диаграмму (рис. 9) зависимости изотопного состава водорода от изотопного состава кислорода были нанесены значения для различных потенциальных источников опреснения морских вод в желобе Святой Анны. Из всех потенциальных источников опреснения полученные параметры пресного компонента соответствуют летним атмосферным осадкам региона. Из остальных источников опреснения к составу пресного компонента изученных образцов вод желоба Святой Анны наиболее близки воды, соответствующие водооткам заливов Седова и Цивольки, которые, в свою очередь, опресняются за счет стока с архипелага Новая Земля. Также по изотопным ($\delta^{18}\text{O}$ и δD) параметрам достаточны близки эстуарные воды Оби и воды ледника Серп и Молот.

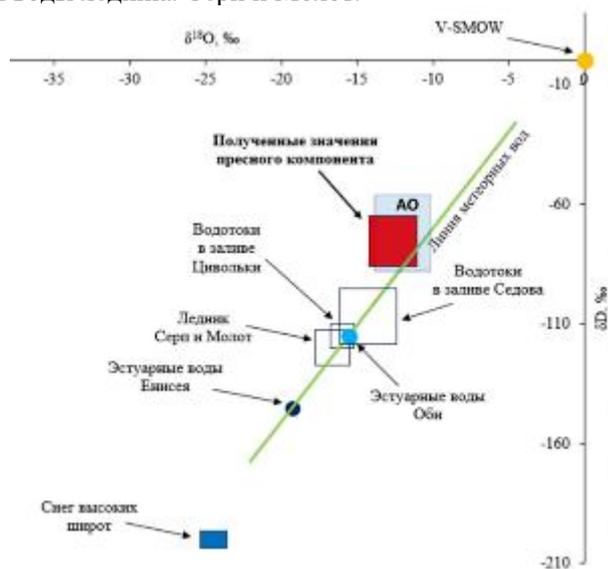


Рис. 9. Изотопные (δD , $\delta^{18}\text{O}$) параметры потенциальных источников опреснения Карского моря. Поле АО – обобщенный интервал летних атмосферных осадков (май-сентябрь) [6, 9-10]

Заключение

Анализ морских вод желоба Святой Анны показал, что имея только данные о температуре и солености вод, невозможно увидеть наличие различных опреснителей. Однако при использовании таких изотопных параметров, как $\delta^{18}\text{O}$ и δD , можно различить источники пресных вод и установить их происхождение.

В желобе Святой Анны изотопный состав кислорода пресного компонента варьирует от $-14,02\text{‰}$ до $-11,34\text{‰}$, а изотопный состав водорода – от $-83,9\text{‰}$ до $-66,3\text{‰}$. Столь широкий интервал вариаций указывает на вклад пресных вод с разными

изотопными параметрами. Максимально точно этот интервал соответствует летним атмосферным осадкам региона.

Выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-17-00001.

Список литературы

1. Dmitrenko I.A., Kirillov S.A., Serra N., Koldunov N.V., Ivanov V.V., Schauer U., Polyakov I.V., Barber D., Janout M., Lien V.S., Makhotin M., Aksenov Y. Heat loss from the Atlantic water layer in the northern Kara Sea: causes and consequences // Ocean Science. – 2014. – V. 10. – P. 719-730.
2. Milligan D.B. The Kara Sea: geologic structure and water characteristics // Dissertations, Theses, and Masters Projects. – 1981. – 118 p.
3. Thomas W.N. Haine, Beth Curry, Rüdiger Gerdes, Edmond Hansen, Michael Karcher, Craig Lee, Bert Rudels, Gunnar Spreen, Laura de Steur, Kial D. Stewart, Rebecca Woodgate. Arctic freshwater export: Status, mechanisms, and prospects // Global and Planetary Change. – 2015. – V. 125 – P. 13-35.
4. Дубинина Е.О., Мирошников А.Ю., Коссова С.А., Щука С.А. Модификация опресненных вод на шельфе моря Лаптевых: связь изотопных параметров и солености. // Геохимия. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 3-19.
5. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 295 с.
6. Дубинина Е.О., Коссова С.А., Мирошников А.Ю. Источники и механизмы опреснения морских вод в заливах Цивольки и Седова (Новая Земля) по изотопным (δD , $\delta^{18}\text{O}$) данным // Океанология. – 2019. – Т. 59, № 6. – С. 928-938.
7. Наконечная А.С., Дубинина Е.О. Изотопные ($\delta^{18}\text{O}$, δD) параметры вод глубоководных желобов Карского моря // Беломорская студенческая научная сессия СПбГУ – 2023. Тезисы докладов. – Санкт-Петербург: Свое издательство, 2023. – С. 44.
8. Dansgaard W. Sable isotopes in precipitation // Tellus. – 1964. – V. 16. – P. 435-463.
9. Frew R.D., Dennis P.F., Heywood K.J., Meredith M.P., Boswell S.M. The oxygen isotope composition of water masses in the northern North Atlantic // Deep-Sea Research I. – 2000. – V. 47. – P. 2265-2286.
10. Дубинина Е.О., С.А. Коссова, А.Ю. Мирошников, Р.В. Фяйзулина. Изотопные (δD , $\delta^{18}\text{O}$) параметры и источники опресненных вод Карского моря // Океанология. – 2017. – Т. 57, № 1. – С. 38-48.

УДК 504.064

Кравцова Д.Д., Михайлова А.Н., Полтавский Е.А., Кузнецов В.А.

Разработка подходов к оценке влияния города на состояние деревьев в городских парках

Кравцова Дарья Дмитриевна – студент; kravtzova.dasha@gmail.com;
Михайлова Александра Николаевна - студент; alexandramikhailova317@gmail.com
Полтавский Евгений Алексеевич - аспирант; poltavskiyevgen@yandex.ru;
Кузнецов Владимир Алексеевич - д.т.н., профессор кафедры; vakuz@inbox.ru;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы обобщённой оценки состояния деревьев на урбанизированных территориях с использованием функции желательности.

Ключевые слова: растительность в городах, оценка состояние деревьев, функция желательности, фитофаги на территории городов, тяжёлые металлы, загрязнение почв.

Development of approaches to assessing the impact of cities on the condition of trees in city parks

The article discusses the issues of generalized assessment of the condition of trees in urban areas using the desirability function.

Key words: vegetation in cities, assessment of the condition of trees, desirability function, phytophages in cities, heavy metals, soil pollution.

Введение

Городские озеленённые территории оказывают множество экологических услуг: очищают воздух от газообразных примесей и пыли, снижают шумовое загрязнение, положительно сказываются на микроклимате территории и здоровье населения. Основной вклад в эти экологические услуги в городах вносит древесная растительность, а их эффективность определяется состоянием развития деревьев. Для оценки состояния древесной растительности в городах, которая может быть подвержена значительному антропогенному влиянию [1], предлагается использовать обобщённую функцию желательности. При такой оценке, для расчёта обобщённого критерия оценки состояния деревьев (обобщённой функции желательности) используются безразмерные показатели, характеризующие отдельные характеристики древесной растительности (частные функции желательности) [2-4], рассчитываемые из различных характеристик состояния древесной растительности, выражаемых в соответствующих натуральных значениях.

Значительное влияние на эстетические характеристики древесной растительности оказывает наличие, разнообразие и количество населяющих деревья фитофагов, которое определяется состоянием окружающей среды. Поэтому при оценке влияния городов на состояние древесной растительности, на наш взгляд, необходимо оценивать степень поражения древесной растительности фитофагами.

Ещё одним важным показателем состояния древесной растительности является качество почв и, в частности, содержание в них тяжёлых металлов. Поэтому, при оценке влияния городов на состояние древесной растительности необходимо проводить специальное исследование этого параметра экосистем.

Экспериментальная часть

В качестве примера, такой обобщённой оценки, позволяющей сравнить состояние деревьев на различных участках озеленённых территорий, было проведено определение визуальных характеристик состояния деревьев, степени поражения кроны деревьев фитофагами и загрязнения почв тяжёлыми металлами на двух озеленённых территориях города Москвы - Парке Победы и парке 50-летия Октября.

Визуальные характеристики состояния деревьев определяли на 10 участках каждой территории в местах произрастания каштана конского методами биоиндикации. Обследование проводили на 5 деревьях на каждом участке и определяли среднее арифметическое значение соответствующего параметра для участка и территории в целом. При оценке состояния деревьев использовались следующие параметры: среднее значение, доли площади листьев, поражённых охриды минёром от общей площади листа, для 100 листьев с каждого дерева, (%); доля площади занимаемой лишайниками на стволах деревьев (%) и число видов лишайников на данном дереве; процент отклонения длины и ширины листа от оптимальных значений среди 100 листьев; плотность кроны (%).

При определении доли площади повреждения листовых пластин фитофагами использовался прозрачный трафарет фиксированной площади. Определение видов и количества лишайников проводилось по методике подробно описанной в работе [5]. В связи с тем, что методика определения состояния окружающей среды по флуктуирующей асимметрии листьев, которая учитываются такие показатели как: длина, ширина листа, длина второй жилки листа, угол между главной жилкой и жилкой второго порядка, подвергается критике со стороны научного сообщества [6], было принято решение оценивать асимметрию листьев каштана конского исходя из оптимального, на наш взгляд, соотношения

длины и ширины листа равной 3 к 1. Листья, для которых это соотношение изменялось более чем на 15% считались асимметричными и в дальнейшем определялось их процентное содержание из 100 листьев, данного дерева.

Для определения плотности кроны или её сквозистости [7], в данном исследовании, определялась доля просвечивающего через листву неба. Данное исследование проводится в середине ясного солнечного дня в середине летнего периода. Наблюдатель, стоя рядом со столом дерева должен сделать фотографии всей кроны дерева, в дальнейшем, используя графический редактор или другое программное обеспечение для анализа изображений, определить плотность кроны по доле не занятой листвой площади и выразить её в процентах.

Средние значения параметров полученных в ходе обследования участков территорий Парка Победы и парка 50-летия Октября, представленные в таблице 1, были использованы для определения частных функций желательности и величины обобщённой функции желательности для обследуемых территорий. Расчёты проводились в соответствии с представленными ниже уравнениями, результаты расчётов представлены в таблице 2.

Значения обобщённых функций желательности D, рассчитанные по уравнению:

Таблица 1. Показатели состояния деревьев на обследуемых территориях

| Показатели состояния древесной растительности | Среднее значение показателя на обследуемой территории | |
|---|---|-----------------------|
| | Парк Победы | Парк 50-летия Октября |
| <i>Повреждение поверхности листьев фитофагами, %, (x₁)</i> | 37,8 | 93,4 |
| <i>Покрывание поверхности стволов лишайниками, %, (x₂)</i> | 46,6 | 13,4 |
| <i>Количество видов лишайников, шт, (x₃)</i> | 2 | 1 |
| <i>Флуктуирующая асимметрия формы листьев, %, (x₄)</i> | 50 | 85 |
| <i>Сквозистость кроны, %, (x₅)</i> | 50 | 20 |

Таблица 2. Значения частных и обобщённых функций желательности на обследуемых территориях

| Показатель состояния | Значения функций желательности | |
|--|--------------------------------|-----------------------|
| | Частные функции желательности | |
| | Парк Победы | Парк 50-летия Октября |
| <i>Повреждение поверхности листьев фитофагами, (d₁)</i> | 0,66 | 0,99 |
| <i>Покрывание поверхности стволов лишайниками, (d₂)</i> | 0,76 | 0,26 |
| <i>Количество видов лишайников, (d₃)</i> | 0,38 | 0,20 |
| <i>Флуктуирующая асимметрия формы листьев, (d₄)</i> | 0,80 | 0,98 |
| <i>Сквозистость кроны, (d₅)</i> | 0,80 | 0,38 |
| Значения обобщённой функции желательности | | |
| <i>D</i> | 0,66 | 0,29 |

Значительные отрицательные отклонения в анализируемых характеристиках состояния деревьев каштана конского в парке 50-летия Октября связаны с повреждением листьев каштановой молью. В целом, как известно, с повреждением листьев фитофагами относятся различные отклонения от нормального развития листовых пластин: погрызы листовых пластинок, их минирование, скелетирование,

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n d_i} = \sqrt[n]{d_1 * d_2 * d_3 ... d_n}, \quad (1)$$

где, d₁, d₂ ... d_n – значения частных функций желательности.

Оценку значений частных функций желательности, для которых увеличение характеристики (x_i) являлось «желательным», применялась формула:

$$d_i = \frac{2(x_i * x_{max})}{x_i^2 + x_{max}^2}. \quad (2)$$

Если же увеличение x_i являлось «нежелательным», применялась формула:

$$d_i = \frac{2(x_i * x_{min})}{x_i^2 + x_{min}^2} \quad (3)$$

Как видно из представленных данных оценки состояния деревьев каштана конского и обобщённого показателя желательности состояния, для деревьев каштана конского (D) в парке Победы создаются более благоприятные условия для развития древесной, чем в парке 50-летия Октября.

изменение цвета в более ранние периоды, в сравнении с естественным изменением цвета, а также наличие галлов и других повреждений, созданных фитофагами [8].

Проведённые нами исследование присутствия фитофагов на других видах деревьев в парке 50-летия Октября позволило выявить 10 видов фитофагов, относящихся к 8 семействам (табл. 3). Это,

безусловно, сказывается и на состоянии различных видов деревьев, крона которых подвергается воздействию фитофагов.

Как показали проведённые нами исследования почвенного покрова, среднее содержание тяжёлых металлов в почве на обследуемых территориях по ряду металлов значительно отличается друг от друга (таблица 4). Особое внимание следует обратить на тот факт, что содержание таких необходимых для роста и развития деревьев, как медь и марганец в почве на территории парка 50-летия Октября, на 25 и 56 процентов, соответственно, ниже, чем в почве Парка Победы. Это, на наш взгляд, может привести и к меньшей устойчивости деревьев по отношению к воздействию фитофагов.

Ещё одним фактором, оказывающим значительное влияние на размножение фитофагов, на

городских озеленённых территориях, является сбор и удаление опавшей листвы. В осенний период опавшую с деревьев листву, поражённую фитофагами необходимо удалять, поскольку фитофаги могут, относительно, спокойно перезимовать в ней и весной их количество резко возрастёт. Однако выделить среди опавшей листвы поражённые фитофагами листья весьма затруднительно, поэтому целесообразно на озеленённых городских территориях производить полную очистку территории от опавшей листвы. Такие мероприятия проводятся в, частности, в Парке Победы, а в парке 50-летия Октября листья практически не убирают. Это, безусловно может служить, ещё одной причиной более плохого состояния деревьев в парке 50-летия Октября.

Таблица 3. Результаты выявления присутствия фитофагов в кроне деревьев парка 50-летия Октября

| Вид дерева | Характер повреждений/заболевание | Семейства фитофагов |
|---|--|---------------------|
| <i>Клён остролистный</i> (лат. <i>Acer platanoides</i>) | Кленовая стрелчатка (лат. <i>Acrornicta aceris</i> ; Linnaeus, 1758) | Nymphalidae |
| <i>Плачущая ива</i> (лат. <i>Salix babylonica</i> L.) | Ивовый толстостенный пилильщик (лат. <i>Nematus oligospilus</i>) | Tenthredinidae |
| <i>Липа сердцевидная</i> (лат. <i>Tilia cordata</i>) | Липовый галловый клещ (лат. <i>Eriophyes tiliae</i>) | Eriophyidae |
| <i>Дуб черешчатый</i> (лат. <i>Quercus robur</i>) | Листовертка зелёная дубовая (лат. <i>Tortrix viridana</i>) | Tortricidae |
| <i>Осина обыкновенная</i> (лат. <i>Populus tremula</i>) | Скрипун большой осиновый (лат. <i>Saperda carcharias</i>) | Saperda |
| <i>Ива козья</i> (лат. <i>Salix caprea</i>) | Ивовая листовертка (лат. <i>Pandemis heparana</i>) | Tortricidae |
| <i>Рябина обыкновенная</i> (лат. <i>Sorbus aucuparia</i>) | Листовой долгоносик (лат. <i>Phyllobius</i>) | Curculionidae |
| <i>Каштан конский</i> (лат. <i>Aesculus hippocastanum</i>) | Каштановая минирующая моль (лат. <i>Cameraria ohridella</i>) | Gracillariidae |
| <i>Клён ясенелистный</i> (лат. <i>Acer negundo</i>) | Большой кленовый усач (лат. <i>Ropalopus clavipes</i>) | Cerambycidae |
| <i>Дуб красный</i> (лат. <i>Quercus rubra</i>) | Листовертка зелёная дубовая (лат. <i>Tortrix viridana</i>) | Tortricidae |

Таблица 4. Результаты обследования содержания тяжёлых металлов в почвах парка Победы и парка 50-летия Октября.

| Место отбора проб | Среднее содержание тяжёлых металлов в почве, мг/кг* | | | |
|------------------------------|---|------|------|------|
| | Zn | Cu | Fe | Mn |
| <i>Парк 50-летия Октября</i> | 0,26 | 0,15 | 5,93 | 0,13 |
| <i>Парк Победы</i> | 0,21 | 0,20 | 4,45 | 0,30 |

*Анализ проводился на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Содержание тяжёлых металлов было определено с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии почвенных вытяжек.

Заключение

В целом, можно заключить, что устойчивость древесной растительности, в парке Победы несколько выше, чем в парке 50-летия Октября. Что связано: с более широким распространением фитофагов и разнообразным видовым составом древостоя; с низким содержанием в почве меди и марганца и отсутствием уборки листьев, заражённых фитофагами.

В дальнейшем планируется цифровизировать предложенную схему оценки состояния древесных насаждений и создать компьютерную программу для определения состояния деревьев на городских озеленённых территориях с использованием функции желательности.

Данная работа связана с достижением 11 Цели устойчивого развития, провозглашённой ООН 25 сентября 2015 года, «Обеспечение открытости, безопасности, жизнестойкости и экологической устойчивости городов и населённых пунктов»

Список литературы

1. Беднова О. В., Кузнецов В. А., Тарасова Н. П. Трансформация лесных экосистем в урбанизированных условиях: индикация и интегральная оценка / Доклады академии наук, издательство Наука (М.) 2015, том 463, No 6, с. 713-718.
2. Гелашвили Д.Б., Туманов А.А., Безруков М.Е., Лисенкова Н.В., Баринаова О.К., Крестьянинов Н.П. Методологические проблемы применения биологических методов в экоаналитике // Журнал аналитическая химии. 1999. Т. 54, № 9. С. 909 – 917.
3. Гелашвили Д. Б., Лисовенко А. В., Безруков М. Е. Применение интегральных показателей на основе функции желательности для комплексной оценки качества сточных вод // Поволжский экологический журнал. 2014. № 1. С. 130–138.
4. Гелашвили Д.Б. Карандашова А.А. Принципы экологического нормирования антропогенной нагрузки на лотические экосистемы по показателям макрозообентоса. Известия Самарского Научного Центра РАН, 2002, 2, 4, 252-254. 1.
5. Чеснокова С.М. Ч451 Лихеноиндикация загрязнения окружающей среды: Практикум / Владим. гос. ун-т. Владимир, 1999. 38 с. ISBN 5-89368-141-X
6. Реуцкая В. В. Поражение зелёных насаждений в городах европейской части России на примере конского каштана // Социальная политика и социология. – 2012. – No5. – С.221–226.
7. Ипатов В. С., Кирикова Л. А., Бибиков В. П. Сквозистость древостоев (измерение и возможности использования в качестве показателя микроклиматических условий под пологом леса) // Бот. журн. 1979. Т. 86, № 10. С. 133–142.
8. Гусев В.И. Определитель повреждений лесных, декоративных и плодовых деревьев и кустарников / М., 1984.

УДК 159.922.25; 504.38; 332.362

Верхососова А. И., Безроднов И. А., Аверина Ю. М

Парниковый эффект. Виды парниковых газов и их опасность

Верхососова Анастасия Игоревна - студент РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия, verkhososova@gmail.com
Аверина Юлия Михайловна - к.т.н, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики РХТУ им. Менделеева, Москва, Россия, averina.i.m@muctr.ru

Безроднов Игорь Андреевич – аспирант РХТУ им. Менделеева

В настоящей статье рассматривается проблема парникового эффекта. Описан принцип действия парникового эффекта. Определены основные виды парниковых газов и их влияние на развитие парникового эффекта. Выявлена опасность усиления парникового эффекта в атмосфере Земли и его последствия.

Ключевые слова: парниковые газы, парниковый эффект, углекислый газ, метан, закись азота, водяной пар.

Greenhouse effect. Types of greenhouse gases and their danger

Verkhososova A.I., Bezrodnov I.A., Averina Yu.M

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

This article deals with the problem of the greenhouse effect. The principle of the greenhouse effect is described. The main types of greenhouse gases and their influence on the development of the greenhouse effect are defined. The danger of greenhouse effect intensification in the Earth's atmosphere and its consequences are revealed.

Keywords: greenhouse gases, greenhouse effect, carbon dioxide, methane, nitrous oxide, water vapor.

Введение

Парниковым эффектом считается процесс, при котором тепловое излучение от поверхности Земли поглощается атмосферой, создавая при этом скопление парниковых газов, которые обладают способностью удерживать тепло, таких как водяной пар и углекислый газ. Эти газы работают как теплица, сохраняя тепло внутри и препятствуя его выходу в космос. Без них средняя температура Земли была бы намного ниже, и жизнь в ее нынешнем виде не могла бы существовать. Однако, с развитием человеческой цивилизации, выбросы этих газов в атмосферу растут из года в год, что вызывает дополнительное потепление и приводит к глобальному изменению климата. Это может иметь серьезные последствия для окружающей среды и здоровья нашей планеты [1].

Для решения этой проблемы необходимо принимать меры по сокращению выбросов парниковых газов и улучшению энергоэффективности производств. Это включает в себя переход на возобновляемые источники энергии, такие как солнце и ветер, а также использование более чистых технологий и методов производства. Только совместные усилия всех стран мира могут помочь справиться с этой глобальной проблемой и обеспечить устойчивое будущее для всех живых существ на Земле [2].

Основная часть

Одним из неприятных последствий увеличения парникового эффекта является повышение уровня Мирового океана в результате таяния льдов и айсбергов. За прошедшее столетие уровень Мирового океана повысился, по разным оценкам, на 10-25 см (главным образом в последнюю четверть XX века), к 2025 г. возможно повышение уровня Мирового океана на такой же уровень, а к концу наступившего столетия – вдвое больше. Это может привести к ряду мощнейших природных катастроф и катаклизмов, таких как затопление большей части территорий суши. Если уровень моря поднимется даже на один метр, то к концу

столетия под водой окажутся около части территорий Египта, Нидерландов, а также Бангладеша, что станет настоящей трагедией для миллионов людей. С карты мира, в результате таяния льдов исчезнут не только города такие как Санкт-Петербург, Нью-Йорк и Вашингтон, но и целые страны: Израиль, Голландия и Пакистан. В то время, как одна часть суши уйдет под воду, другая станет пустыней, вследствие исчезновения Азовского, Аральского морей и многих рек. Такие климатические изменения способны необратимо повлиять на численность населения и его здоровье, так как во всем мире будет царить голод и различные заболевания. Для предотвращения подобного исхода, человечеству стоит задуматься о сокращении выбросов парниковых газов, в идеале свести их до минимума [2].

Для решения такой задачи была создана Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК). В 2018 г. Она выступила с докладом, который был подготовлен почти сотней авторов с разных точек мира в соответствии с решением 21-й сессии Конференции Сторон Рамочной конвенции ООН об изменении климата (РКИКООН) о принятии Парижского соглашения, о последствиях глобального потепления на 1,5 градуса в период между 2030 и 2052 годами, если оно продолжит нарастать сегодняшними темпами. Эксперты отмечают, что быстрые и широкомасштабные изменения климата уже произошли, причем некоторые из них являются необратимыми. Даже в самом оптимистичном сценарии, при котором выбросы CO₂ резко сокращаются и мировое сообщество достигает углеродной нейтральности к 2050 году, температура поверхности Земли всё равно повысится более чем на 1,5°C по сравнению с уровнем до начала промышленной эры. Воздействие климатических изменений усугубляется с каждым дополнительным градусом потепления, и при превышении отметки в 1,5°C климатическая система может претерпеть такие серьезные изменения, что станет практически

неузнаваемой. В соответствии с отчетом, для предотвращения глобальной экологической катастрофы мировые лидеры должны незамедлительно принять меры по сокращению выбросов парниковых газов [3].

Самым распространенным парниковым газом является водный пар. Его высокое содержание в атмосфере объясняется естественными природными процессами, такими как испарение мирового океана, а не антропогенным фактором. Однако потепление, вызванное человеческими действиями, влияет на таяние льдов и излишнее испарение воды, что в свою очередь приводит к усилению парникового эффекта.

Галоуглероды являются озоноразрушающими веществами, используемыми человечеством на производствах, как хладагенты. Эти газы опаснее двуокиси углерода в тысячи раз, в связи с этим российским законодательством были наложены ограничения на их выбросы в атмосферу. В частности Постановление Правительства Российской Федерации от 24.03.2014 № 228 «О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой», которое регламентирует допустимый объем потребления до 2029 года [4].

Третьим по значимости и причиняемому урону является закись азота N₂O. Его вклад в изменение климата эксперты оценивают в 5% [5]. В атмосфере его содержание невелико, однако его воздействие в 300 раз сильнее, чем углекислого газа. Главным антропогенным источником закиси азота являются минеральные удобрения – их производство и применение, однако он также является продуктом жизнедеятельности живых организмов.

Вторым по масштабам выбросов является метан CH₄. По последним оценкам каждый год в атмосферу попадает от 218 до 384 Мт CH₄. Только за 2020 год на территории России было выброшено 229,2 Мт газа [6]. Метан, как и закись азота, принадлежит к числу естественных продуктов жизнедеятельности животных, однако антропогенных факторов в разы больше. Основными естественными источниками могут быть заболоченные территории, поверхностные водные объекты, пожары, жвачные животные, насекомые, моря и океаны, а также слой многолетней мерзлоты [7,8]. В результате человеческой деятельности ежегодно в атмосферу попадает от 319 до 352 Мт газа. В настоящее время 30% всех выбросов производят домашние животные, 23% добыча нефти и газа. Так же к источникам относятся рисовые поля, отходы, сточные воды, угольная промышленность, горение биомассы и топлива [9,10]. Однако самым вредоносным справедливо можно считать углекислый газ. В первую очередь из-за количества выбросов ежегодно.

Самым распространённым способом внедрения парникового газа в атмосферу является сжигание ископаемого топлива, такого как уголь, нефть и другие природные газы, для работы тепловых электростанций или двигателей внутреннего сгорания автомобильного

транспорта. Однако немаловажной проблемой мирового энергообеспечения является невозобновляемость углеводородных топливных ресурсов и увеличение стоимости их добычи, по причине того, что возникает необходимость в освоении новых месторождений. Из чего следует, с одной стороны, задача удаления CO₂ из атмосферы, но при этом существует проблема утилизации концентрированного диоксида углерода. В ближайшем будущем проблема утилизации CO₂ из атмосферы воздуха может стать одной из главных задач человечества, ведь если мы не примем меры, последствия будут непоправимы [3].

Список литературы

1. Ермакова, В.А. Получение топлива из воздуха / В.А. Ермакова // Наука молодых - будущее России. – 202. – Т. 4, № МЛ-49. – С. 10-11.
2. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23
3. Taylor, M Renewable power generation costs in 2019 / M Taylor, P. Ralon // International Renewable Energy Agency : электронный журнал. – URL: file:///C:/IRENA_Power_Generation_Costs_2019.pdf. – Дата публикации: 2020. – ISSN 978-92-9260-244-4
4. Массон-Дельмонт, В. Глобальное потепление на 1,5 °C / В. Массон-Дельмонт, Г. Отто Пёртнер // Межправительственная группа экспертов по изменению климата, 2019: электронный журнал. [Электронный ресурс] – URL: www.ipcc.ch. – Дата публикации: 2019. – ISSN 978-92-9169-451-8.
5. "О мерах государственного регулирования потребления и обращения веществ, разрушающих озоновый слой" : Постановление Правительства РФ // Собрание законодательства РФ. – от 24 марта 2014. – № N 228.
6. Ерохов, В.И. Парниковый Эффект Устойчивого Развития Человечества / В.И. Ерохов, Н.С. Ерохов // автомобиль. Дорога. Инфраструктура. – 2022. – Т. 4 (34), № 8. – С. 3-4.
7. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]: сайт. – URL: https://rosstat.gov.ru/ (дата обращения: 05.05.2023)
8. Бажин Н.М. 2000. Метан в атмосфере. Соросовский образовательный журнал, т. 6, № 3.- с. 52-57.
9. EPA, 2010. Methane and Nitrous Oxide Emissions from Natural Sources, Anderson B., Bartlett K., Frolking S., Hayhoe K., Jenkins J. and Salas US EPA, 2010. - 194 pp.
10. IEA (2023), CO2 Emissions in 2022, IEA, Paris [Электронный ресурс] https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022, License: CC BY 4.0
11. Ишков, А.Г. Роль метана в изменении климата : Резюме для политиков пособие / А.Г. Ишков. – Москва : Неправительственный экологический фонд имени В.И. Вернадского, 2018. – 136 с.

Конференция обучающихся факультета ЦиТХИИ



5-я конференция обучающихся ЦиТХИИ 2024 приурочена к 110-летию со дня рождения академика Виктора Вячеславовича Кафарова. Академик Кафаров – выдающийся ученый, оставивший неизгладимый след в истории химической технологии. Его вклад в теоретические основы химической технологии и создание нового научного направления – кибернетики химико-технологических процессов – неоценим. На протяжении более 30 лет, с 1960 до октября 1991 года, Виктор Вячеславович возглавлял кафедру кибернетики химико-технологических процессов в МХТИ им. Д.И. Менделеева, вдохновляя и направляя множество поколений студентов и ученых.

Работы, представленные в этом сборнике, охватывают широкий спектр тем, от применения цифровых технологий в химическом инжиниринге до разработки новых материалов. Представленные научные статьи – результат усердного труда и стремления молодых ученых к познанию и инновациям в области цифровых технологий и химического инжиниринга.

Представленные в сборнике исследования будут полезны не только студентам и преподавателям, но и всем интересующимся современными достижениями в области цифровых технологий и химического инжиниринга. Пусть этот сборник станет символом нашего общего стремления к знаниям и инновациям, вдохновляя на новые открытия и свершения.

УДК 004.45: 004.415

Архипов А.М., Лобанов А.В., Сидоренко Н.В.

Разработка программного модуля для конструирования схем химико-технологических производств в 2D представлении

Архипов Алексей Максимович – студент группы КС-43; 200081@muctr.ru.

Лобанов Алексей Владимирович – ассистент кафедры информационных компьютерных технологий; lobanov.a.v@muctr.ru.

Сидоренко Никита Викторович – студент группы КС-48; sidorenko.n.v@muctr.ru.

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

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

С прогрессирующей цифровизацией всего в нашем мире, инструменты по автоматизированному проектированию являются очень востребованными на рынке. Данная статья посвящена разработке программного модуля для конструирования схем химико-технологических производств в 2D режиме. Рассматривается принцип работы созданного программного модуля, составные его части и компоненты, методы формирования набора данных, на основе действий пользователя, а также подготовка и запись их в файл.

Ключевые слова: САПР, проектирование, цифровой двойник, Unity.

Development of a software module for designing schemes of chemical and technological productions in 2D representation

Arkhipov A.M., Lobanov A.V., Sidorenko N.V.

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

With the progressing digitalization around the world, computer-aided design tools are becoming very popular in the market. This article is devoted to the development of a software module for designing chemical-technological production schemes in 2D mode. The principles of operation of the created software module, its components and components, methods for generating a data set based on user actions, as well as preparing and recording them in a file are considered.

Keywords: CAD, design, digital twin, Unity.

В настоящее время активно развиваются цифровые технологии, которые применяются во всех сферах деятельности человека: промышленные предприятия и производства, автомобильная промышленность, лабораторное оборудование, бытовая электроника, сферу отдыха и услуг и т.д. В результате чего растёт актуальность исследований, в частности в области создания «Цифровых двойников промышленных производственных процессов», они же Digital Twin. Данные исследования начались ещё в 2000-х годах. В силу активного роста спроса в данной отрасли, требуются всё более современные решения.

Данный модуль является частью проекта «Автоматизированное создание 3D моделей» (далее «АСМ-3D»), целью которого является создание 3D моделей химико-технологических производств, основываясь на разработанных 2D схемах.

Данный проект разрабатывается на языке C# с использованием программного обеспечения Unity и интерфейса программного обеспечения WinForms. Разработанный модуль состоит из 3 подмодулей (Пример взаимодействия данных модулей представлен на рисунке 1.):

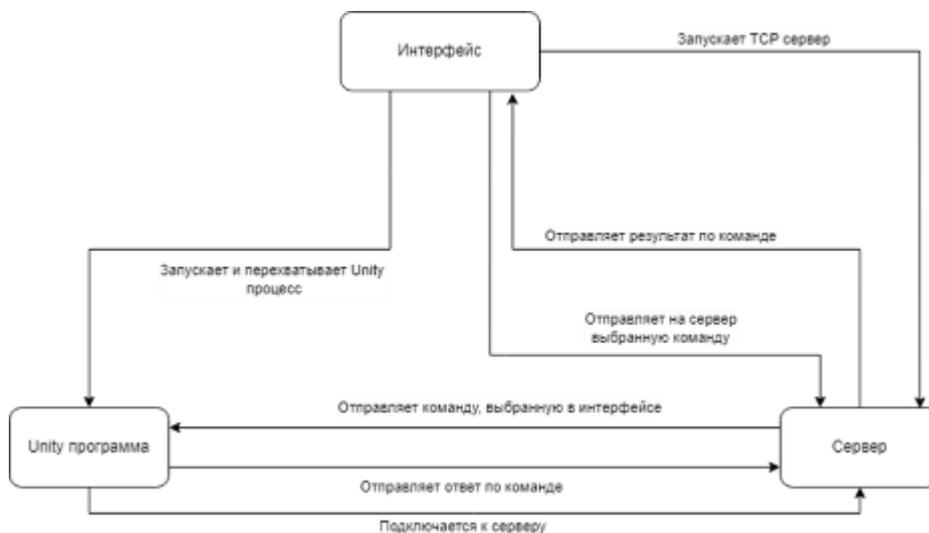


Рис. 1. Схема взаимодействия подмодулей.

- Интерфейс – разрабатывается с использованием WinForms, благодаря чему удается добиться того, что он выглядит естественно и более привычно для пользователя, а также существенно повышает скорость разработки программного модуля в целом.
- Программа для конструирования схем – основная логика построения и взаимодействия с объектами реализуется с использованием программного обеспечения Unity. Данный инструмент обладает преимуществом в виде возможности переключения режимов разработки из 2D в 3D и наоборот.
- TCP сервер – служит соединяющим звеном между интерфейсом и основной логикой. Сам модуль продемонстрирован на рисунке 2.

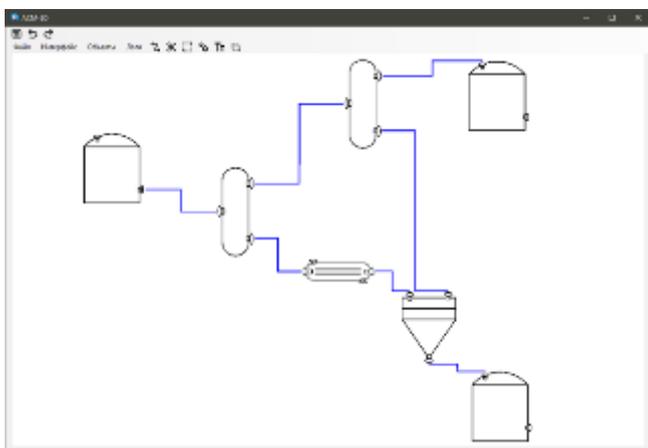


Рис. 2. Интерфейс модуля.

Выбор данной структуры обусловлен тем, что Unity не позволяет напрямую интегрировать в себя интерфейс, поэтому его необходимо создавать с использованием WinForms. Разработку напрямую же, с использованием только Unity занимает в разы больше времени.

На рисунке 2 показаны двое основных панелей меню: быстрые действия сверху, основные действия снизу. На первой панели расположены:

- Быстрое сохранение (иконка – «дискета»), горячие клавиши – CTRL+S) – позволяет быстро сохранить документ.
- Отмена действия (иконка – «стрелка назад»), горячие клавиши CTRL+Z) – позволяет отменить действие.
- Повтор действия (иконка – «стрелка вперед»), горячие клавиши CTRL+SHIFT+Z) – позволяет повторить действие.

На второй панели расположены:

- Файл – данный пункт является вкладкой, внутри которой расположены основные действия: открыть файл (CTRL+O), сохранить файл (CTRL+S), сохранить как (CTRL+SHIFT+S), создать (открывает новый аналогичный процесс с пустым полотном, CTRL+N).

• Интерфейс – в данном пункте можно настраивать цветовую палитру разработанной программы. Например, замена цвета линии, фона.

• Объекты – по нажатию на данный пункт открывается окно, в котором пользователь может выбрать какой объект он хочет добавить. Выбор и поиск осуществляется по названию объекта, например тип аппарата.

• Логирование – вкладка открывает текстовое окошко, в которое транслируется взаимодействие сервера с Unity приложением.

• Соединение (иконка – «нить»), горячие клавиши CTRL+Q) – позволяет соединять аппараты между собой. Таким образом, можно прокладывать трубы между аппаратами,

• Удаление связей (иконка «ножницы»), горячие клавиши CTRL+W) – включает возможность удаления труб, аналогично ножницам в AutoCAD.

• Изменение размера (иконка «квадрат»), горячие клавиши CTRL+E) – позволяет менять размер модели аппарата на сцене.

• Свойства (иконка «шестерёнка»), горячие клавиши CTRL+R) – включает просмотр свойств объекта по клику на него. В данных свойствах для аппарата размещены ширина, высота, глубина, для трубы – её диаметр.

• Добавление текста (иконка «Т»), горячие клавиши CTRL+T) – включает возможность добавления текста на полотно.

• Смена режима отображения (иконка «куб»), горячие клавиши CTRL+Y) – переключает режим между 2D и 3D модулем.

Сохранение построенной схемы, как и преобразование в набор данных для построения 3D модели, производится в формате JSON. Данный формат хорошо подходит под десериализацию и сериализацию данных.

Структура сохранённого файла выглядит следующим образом: apparatuses – список всех аппаратов на полотне, каждый объект внутри – описанный аппарат. Имя (objectName) используется для подбора нужной модели, тэг (objectTag) используется для распознавания объектов между собой, guid – уникальный идентификатор объекта на сцене, позиция (position) – координаты аппарата на полотне, линии (lines) – список линий аппарата. Линии аналогично хранят в себе имя и тэг, но не хранят остальную информацию. Вместо этого линии хранят начало (start) и конец (end) – координаты соединяющих звеньев, к которым она была прикреплена.

Структура файла для 3D выглядит аналогичным образом, за исключением некоторых пунктов. Аппарату добавляется поле с данным (data), внутри которого будет лежать разная информация, пока это размеры аппарата. Линии будут переименовываться в трубы (tubes) и связываться не по позициям звеньев, а по их номеру (hole) и по guid аппарата.

Протокол TCP предоставляет поток данных с предварительной установкой соединения, осуществляет повторный запрос данных в случае

потери данных и устраняет дублирование при получении двух копий одного пакета, гарантируя тем самым (в отличие от UDP) целостность передаваемых данных и уведомление отправителя о результатах передачи. Серверная часть программного модуля выглядит следующим образом:

- На вход конструктора задаются адрес (по умолчанию это локальный адрес 127.0.0.1), порт, ссылки на формы логирования и главную. В логирование отправляются все сообщения, а внешний вид главной формы меняется в зависимости от результата некоторых команд. После присвоения всех значений запускается сервер.
- Слушатель (listener) запускается асинхронным потоком и ждёт получения сообщений от клиента. У сервера может быть только 1 клиент.
- Отправка сообщений является асинхронной.

Клиентская часть выглядит схожим образом, только без использования форм:

- При старте Unity приложения порт задаётся аргументом, адрес по умолчанию локальный.
- Слушатель запускается асинхронным потоком и ждёт получения сообщений от сервера.
- Отправка сообщений так же асинхронная, чтобы не тормозить главный поток приложения.

Основной упор в клиентской части сделан на распознавание входной команды. Для этого и в сервере, и в клиенте были реализованы перечисления с командами, чтобы унифицировать кодовую базу. Форма со списком объектов представлена на рисунке 3.

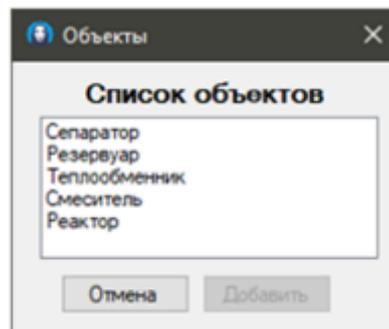


Рис. 3. Интерфейс списка объектов.

Для избегания не преднамеренного добавления объекта, кнопка «Добавить» находится в отключённом состоянии, пока не будет выбран объект из списка.

Таким образом, в рамках данного проекта были разработаны:

- Интерфейс для двух модулей сразу;
- TCP сервер, связывающий интерфейс и Unity процесс;
- Программа для конструирования схем с использованием Unity в 2D.

Список литературы

1. Пономарев К.С., Феофанов А. Н. Цифровой двойник производства как инструмент цифровизации технологических процессов предприятия // Актуальные тренды и перспективы развития науки, техники, технологий. 2019. С. 141-145.
2. Бонд Д. Unity и C#. Геймдев от идеи до реализации. 2-е изд. СПб.: Питер, 2019. – 928с
3. Хокинг Д. Unity в действии. Мультиплатформенная разработка на C#— СПб.: Питер, 2019. 352 с.
4. Роман Сакутин. C# для начинающих на практике. Том 1. [Электронный ресурс] URL: https://t.me/sakutin_csharp/2274 (дата обращения 21.05.2024)

УДК 004.96 303.732.4: 628.16: 661.11

Гусева Н.В., Аверина Ю.М., Бессарабов А.М., Зверева О.В.

Применение CALS-технологий при организации водного хозяйства промышленного предприятия

Гусева Наталия Владимировна, аспирант второго года, ассистент кафедры логистики и экономической информатики, guseva.n.v@muctr.ru;

Аверина Юлия Михайловна, заведующий кафедрой, к.т.н., доцент кафедры логистики и экономической информатики, averina.i.m@muctr.ru;

Зверева Ольга Владимировна, ассистент кафедры логистики и экономической информатики,

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

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, bessarabov@nc-mtc.ru,

АО Научный центр «Малотоннажная химия», Россия, Москва, 107564, ул. Краснобогатырская, д.42.

В работе рассмотрены методы модернизации водного хозяйства промышленных предприятий для снижения потребления воды и энергии предприятием. Предложенный метод позволит сократить использование природных ресурсов, а также сократит негативное воздействие предприятия на окружающую среду и повысит эффективность и безопасность производства.

Ключевые слова: водное хозяйство, ресурсосбережение, энергосбережение, оборотное водоснабжение, очистка загрязненных вод, CALS-технологии

Application of CALS technologies in organizing water management of an industrial enterprise

Guseva N.V.¹, Averina Y.M.¹, Bessarabov A.M.², Zvereva O.V.¹

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

²R&D Centre «Fine Chemicals», Moscow, Russia

The paper discusses methods for modernization the water management of industrial enterprises to reduce water and energy consumption by the enterprise. The proposed method will reduce the use of natural resources, as well as reduce the negative impact of the enterprise on the environment and increase the efficiency and safety of production.

Key words: water management, resource saving, energy saving, recycling water supply, polluted water treatment, CALS technologies

Промышленное производство потребляет большое количество различных ресурсов. Многие предприятия стараются модернизировать уже имеющиеся технологии или использовать инновационные решения для более рационального использования природных ресурсов. Существующий высокий уровень конкурентной борьбы, в свою очередь, побуждает к использованию современных методов управления, инструментарий которых позволит выбрать наиболее оптимальное решение с максимальным эффектом.

Целью организации эффективного водного хозяйства на промышленных предприятиях является совершенствование различных процессов жизненного цикла этого предприятия. Вода используется в технологических процессах производства, и от качества работы систем водного хозяйства зависит качество и себестоимость конечной продукции, срок эксплуатации оборудования, уровень промышленной безопасности и т.д. [1]. Сегодня большинство предприятий сталкиваются с проблемой, что системы водного хозяйства промышленных предприятий катастрофически изношены. Ремонт уже существующей системы, реализация процессов, которые отвечают за водоподготовку и очистные сооружения – задачи, которые необходимо решать с наибольшей эффективностью и минимальными затратами. Существующий технический аудит водного хозяйства позволяет установить реальное состояние

оборудования, которое обеспечивает полный цикл водоснабжения на предприятии, дать оценку его возможной работы, спроектировать концепцию его модернизации [2].

Создание замкнутых и бессточных систем водного хозяйства приведет к снижению потребления воды в целом и сократит негативное воздействие предприятия на окружающую среду благодаря контролю количества и качества сбрасываемых сточных вод.

При разработке замкнутых и бессточных систем необходимо рассматривать различные варианты системного использования воды:

- использование сточных вод одного производственного цикла в другом производственном процессе, предъявляющим к качеству воды более низкие требования;
- использование концентрированных сточных вод с целью извлечения ценных компонентов для дальнейшего их использования в производстве;
- использование очищенных бытовых сточных вод в системах технического водоснабжения и пожаротушения промышленных предприятий [3].

При создании замкнутых и бессточных систем на промышленных предприятиях необходимо учесть формат применяемой системы производственного водоснабжения, которые могут быть оборотными, прямоточными и с последовательным использованием воды (рис. 1, 2, 3).

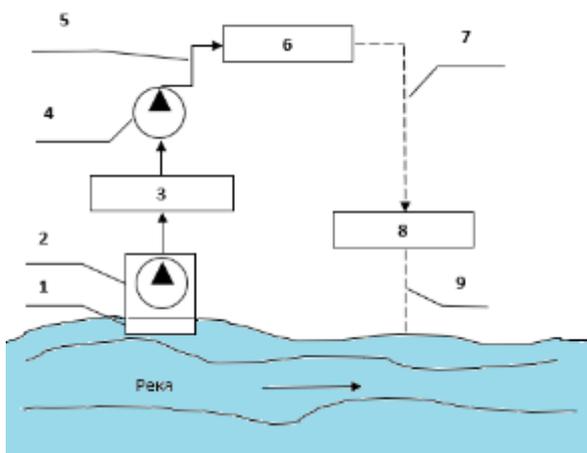


Рисунок 1. Пример прямооточная схемы системы производственного водоснабжения
1 – речной водозабор, 2 - насосная станция 1-го подъема, 3 – станция водоочистки, 4 – насосная станция 2-го подъема, 5 – подающий трубопровод, 6 – промышленное предприятие, 7 – трубопровод отработанной воды, 8 – станция очистки сточных вод, 9 – сброс воды в реку.

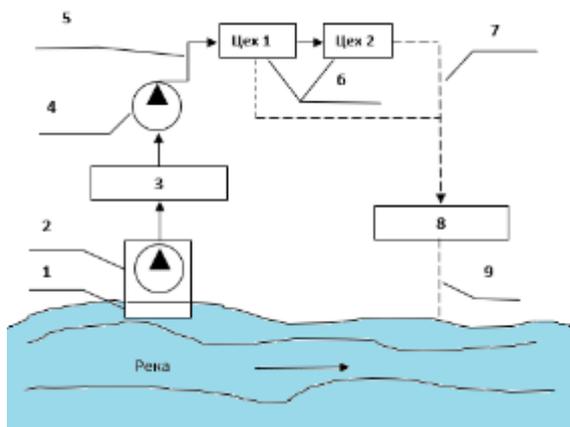


Рисунок 2. Пример схемы системы производственного водоснабжения с повторным использованием воды. 1 – речной водозабор, 2 - насосная станция 1-го подъема, 3 – станция водоочистки, 4 – насосная станция 2-го подъема, 5 – подающий трубопровод, 6 – промышленное предприятие, 7 – трубопровод отработанной

воды, 8 – станция очистки сточных вод, 9 – сброс воды в реку.

Сегодня наиболее популярны оборотные системы водного хозяйства (рис. 3), при использовании которых необходимость в дополнительной воде снижается до минимальных значений. Благодаря оборотной системе идет процесс непрерывного применения воды в технологических процессах, удаляя различные вещества и примеси до необходимых требований, предъявляемых нормативными документами, и последующее ее использование без сброса сточных вод. Кроме того, при создании замкнутых и бессточных систем промышленного предприятия водного хозяйства с оборотным использованием воды необходимо добавлять систему утилизации ценных веществ и доведения образующихся отходов до товарного продукта или до вторичного сырья при минимизации материальных и энергетических затрат [2].

Процесс оптимизации водного хозяйства заключается в решении нескольких задач, а именно:

- восстановление отработанных растворов,
- подбор необходимого метода по очистке сточных вод предприятия,
- создание локальных систем технического водоснабжения,
- разработка дополнительных методов и процессов по доочистке сточных вод,
- обработка оборотной воды,
- обезвреживание осадков.

Сегодня, для решения задач, возникающих на каждом этапе жизненного цикла, необходимо применять различные автоматизированные системы и информационные технологии. При этом, каждому этапу жизненного цикла присущи свои цели, достижение которых с максимальной эффективностью позволит повлиять на многие показатели, в том числе сокращение сроков проектирования и производства, снижение стоимости и затрат, а также обеспечение удобства при последующей эксплуатации.



Рисунок 3. Схема оборотного водоснабжения [4]

При проектировании сложных систем количество информации, которое необходимо будет собрать, анализировать и структурировать будет увеличиваться, и обеспечить точность и актуальность информации при тех же временных и материальных затратах будет сложно. Помимо этого, увеличится количество участников, которые задействованы в данном проекте — это повлияет на возникновение коммуникационных барьеров (например, несовместимость компьютерных систем) при обмене информацией.

Таким образом, при больших объемах информации, количества совершаемых операций и увеличении числа участников необходимо использование интегрированной системы управления, которая позволит иметь общие элементы (подсистемы, базы данных и т.п.) для своевременного обмена и использования полученных данных.

Данную задачу позволяет решить применение современной компьютерной информационной технологии, направленной на формирование единого информационного пространства в пределах всего жизненного цикла продукта, а именно CALS-технологии [5].

Благодаря компьютерной поддержке CALS-технологии достигаются многие задачи, в том числе:

- единый доступ к информации,
- корректная интерпретация полученных данных,
- возможность параллельной работы над проектами большого количества участников,
- возможность формирования собственных регламентов работы и оперативное внесение изменений в нормативную документацию,
- контроль сроков и многое другое.

Сбалансированная работа каждого этапа жизненного цикла водного хозяйства промышленного предприятия и всех его подсистем позволит добиться снижения потребляемых природных ресурсов, негативного влияния на окружающую среду; повысит эффективность и безопасность предприятия.

Список литературы:

1. Прохоров Е.И., Нечаев И.А. Совершенствование водного хозяйства промышленных предприятий // Водоснабжение и санитарная техника. 2009. №1. С. 11-17.
2. Семенихин В.И., Догадина Л.М. Технический аудит водного хозяйства промышленных предприятий // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2013. №8 (68). С. 4-7.
3. Алферова Л.А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. - М.: Стройиздат, 1987. – 472 с.
4. Деревяго И.П., Дубенок С.А. Экономические инструменты управления водными ресурсами и объектами, и водохозяйственными системами в Республике Беларусь: тематические материалы проекта «Водная инициатива ЕС плюс для Восточного партнерства». 2-е изд., испр. и доп. – Минск: БГТУ, 2020. – 340 с.
5. Трохин В.Е., Бутакова М.В., Гусева О.В., Бессарабов А.М., Клевцов А.А. Комплексная водоподготовка в экологической CALS-системе водного хозяйства предприятия малотоннажной химии // Экологические системы и приборы. 2023. № 9. С. 28-36.

УДК 66.094.258.097

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

Исследование активности, селективности и стабильности катализаторов на основе Pt-Sn/MFI в реакции неокислительного дегидрирования пропана

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

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

Шевченко Анна Анатольевна – аспирантка 2 года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Вовк Даниил Валериевич – студент 4 курса бакалавриата кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

ФГБУН «ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН», Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Синтезированы цеолитсодержащие нанокатализаторы, промотированные различными металлами. Исследовано влияние структуры цеолита на активность, селективность и стабильность работы нанокатализаторов (0,3%Pt)Na/MFI; (0,25%Pt-0,25%Sn)Na/MFI; (0,25%Pt-0,5%Sn)Na/MFI в реакции неокислительного дегидрирования пропана в трубчатом проточном реакторе. Показано, что катализатор (0,25%Pt-0,5%Sn)Na/MFI является наиболее активным и стабильным в реакции дегидрирования легких алканов, при 570 °С, 1 атм, расходе сырья 12,9 мл/мин, конверсия пропана 28,44 %, селективность по пропилену 96,30%, константа дезактивации 0,013 ч⁻¹.

Ключевые слова: структура цеолита, дегидрирование пропана, цеолиты MFI.

Study of activity, selectivity and stability of Pt-Sn/MFI-based catalysts in the reaction of nonoxidative dehydrogenation of propane

Pisarenko E.V.¹, Ponomarev A.B.², Shevchenko A.A.¹, Vovk D.V.¹.

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

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

Zeolite-containing nanocatalysts promoted by different metals have been synthesized. The influence of zeolite structure on the activity, selectivity and stability of (0.3%Pt)Na/MFI; (0.25%Pt-0.25%Sn)Na/MFI; (0.25%Pt-0.5%Sn)Na/MFI nanocatalysts in the reaction of nonoxidative dehydrogenation of propane in a tubular flow reactor has been investigated. It is shown that the catalyst (0.25%Pt-0.5%Sn)Na/MFI is the most active and stable in the reaction of light alkane dehydrogenation, at 570 °C, 1 atm, feed flow rate 12.9 ml/min, propane conversion 28.44 %, propylene selectivity 96.30 %, deactivation constant 0.013 h⁻¹.

Keywords: zeolite structure, propane dehydrogenation, MFI zeolites.

Введение

Нефтехимическую промышленность невозможно представить без катализаторов. Мировой рынок катализаторов на сегодняшний день оценивают в 3,7

млрд. долл. Его ежегодный рост составляет около 3%, к 2026 году ожидается увеличение объёма до 4,3 млрд. долл. Структура мирового рынка катализаторов представлена на рисунке 1.



Рис.1. Структура мирового рынка катализаторов [1].

На сегодняшний день около половины мирового рынка катализаторов дегидрирования легких алканов приходится на алюмохромовые катализаторы, вторая половина – на платиносодержащие. Кроме того в качестве перспективных катализаторов рассматриваются системы на основе оксидов галлия, ванадия и молибдена, а также мезопористые углеродные материалы с функционализированной поверхностью.

Эффективные катализаторы дегидрирования пропана играют решающую роль в оптимизации процессов конверсии пропана в пропилен, обеспечивая высокую степень превращения пропана, и селективность по целевому продукту. Пропилен, полученный в результате дегидрирования пропана, используется в химической промышленности для синтеза пластмасс, полимеров, синтетических смол, а также в процессах производства различных химических соединений.

Известно, что структура, размер и морфология цеолита оказывают большое влияние на эффективность его работы. Присутствующие на цеолите кислотные центры Льюиса, помогают промоторам прикрепиться к поверхности, но они также способствуют протеканию побочных реакций и коксообразованию. В результате протекания побочных реакций снижается селективность по пропилену.

В последние годы ведется активная разработка новых методов приготовления катализаторов. Например, разработанный метод пропитки-прокаливания-промывки (ICW) позволяет равномерно распределить наночастицы металлов-модификаторов на носителе [2-3]. Новые модифицированные нанокатализаторы Pt-Cu-Zn-Na/MFI, Pt-Sn-Na/MFI являются перспективными катализаторами дегидрирования легких алканов в олефины [4]. Размер наночастиц металлов является ключевым фактором, определяющим активность, селективность и стабильность катализаторов в реакции дегидрирования легких алканов [5].

Экспериментальная часть

Методом влажной пропитки получены Pt-содержащие катализаторы типа MFI, различного состава: (0,3%Pt)Na/MFI; (0,25%Pt-0,25%Sn)Na/MFI; (0,25%Pt-0,5%Sn)Na/MFI.

Для изготовления катализатора использовали 3 г цеолита структуры ZSM-5 NH₄-Z80 с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 80. Влагоемкость цеолита составляла 0,6 г H₂O / 1 г цеолита. Приготовили раствор HCl, содержащий 0,45 г HCl 2 М и 1,35 г воды. Смешали 0,156 г NaCl и 0,014 г SnCl₂*2H₂O и добавили к ним приготовленный раствор, перемешивая до растворения кристаллов соли. Нагрели цеолит на водяной бане при 80 °С, смешали цеолит с полученным раствором. Данную смесь перемешивали в течение 20 мин. Полученный порошок отправили в сушильный шкаф с температурой 150 °С на 20 мин. Затем прокаливали в муфельной печи при 400 °С в течении 1,5 ч. После прокаливания промыли порошок пятикратным избытком воды в течение 20 мин при перемешивании на плитке с магнитной мешалкой.

Далее смесь отфильтровали с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера и высушили в сушильном шкафу при 150 °С. Полученный порошок пропитали раствором 0,26 г H₂PtCl₆*6H₂O с концентрацией $\frac{г}{л Pt}$ 23,98 в 1,27 г H₂O, смесь нагревали до 80 °С и перемешивали в течение 20 мин. Поместили катализатор в сушильный шкаф на 20 мин при 150 °С, а после этого отправили катализатор в муфельную печь на 500 °С на 2 ч.

Элементный состав катализатора определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ThermoScientific ARL PERFORM'X с родиевой трубкой и мощностью 3.5 кВт. Для этого спрессовали таблетку из 0,2 г образца и 1,5 г порошкообразной борной кислоты таким образом, чтобы с одной стороны был представлен только исследуемый образец. Результаты анализа полученного катализатора приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа.

| Элемент | Содержание,мас.% |
|---------|------------------|
| Si | 44,91 |
| Al | 1,04 |
| Na | 0,88 |
| Sn | 0,20 |
| Pt | 0,27 |
| Cl | 0,05 |
| Fe | 0,06 |

Дисперсность платины определяли методом импульсной хемосорбции СО. Взвесили около 300 мг образца и поместили в кварцевый микрореактор с внутренним диаметром 4 мм. Открыли баллоны с He, СО и смесью He/СО. Включили нагрев до 200 °С в потоке He со скоростью 10 мл/мин. Сушили образец при 200 °С в течение 30 мин. Для восстановления Pt переключили поток газа на H₂ и поставили нагрев до 570 °С, скорость нагрева – 15 °С/мин. После достижения необходимой температуры выдержали катализатор 20 мин при 570 °С. Далее охладили реактор сначала до 200°С в потоке H₂, а затем переключили газ на He и провели охлаждение до комнатной температуры. После охлаждения реактор продули СО в течение 10 мин. Переключили поток газа на смесь He/СО и начали анализ. С интервалом в 2 мин в реактор вводили дозу 0,25 мл смеси He/СО. Введение СО продолжали до насыщения образца окисью углерода. Концентрацию СО контролировали с помощью детектора по теплопроводности. Молярное количество хемосорбированного СО рассчитывали по площади сигналов (рис. 2).

Дисперсность платины рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{V \cdot AW \cdot SF}{W \cdot 22414} \cdot 100\% \quad (1)$$

где V - объем адсорбированного СО (мл),

AW - атомный вес Pt (г*моль⁻¹),

W - объем адсорбированного СО (мл). (г*моль⁻¹),

SF - коэффициент стехиометрии (SF принимался равным 1),

W - вес Pt в катализаторе. масса Pt в катализаторе (г).

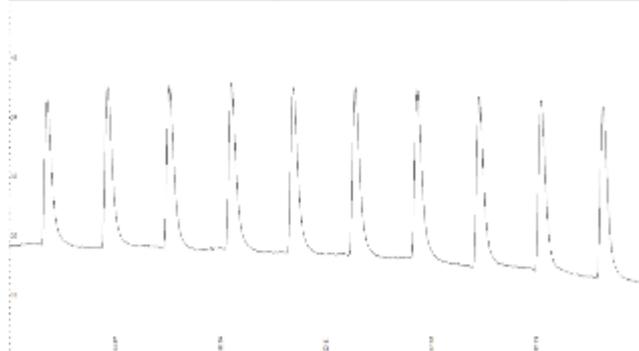


Рис.2. Хроматограмма для определения количества хемосорбированного CO.

В результате по площади пиков определили значение дисперсности, которое составило 3,6%.

Каталитические эксперименты по изучению активности, селективности и стабильности трех образцов нанокатализаторов в реакции неокислительного дегидрирования пропана в пропилен проводились в проточном реакторе непрерывного действия со стационарным слоем катализатора. Анализ продуктов реакции осуществляли газохроматографически (Кристалл 5000.2). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 3.

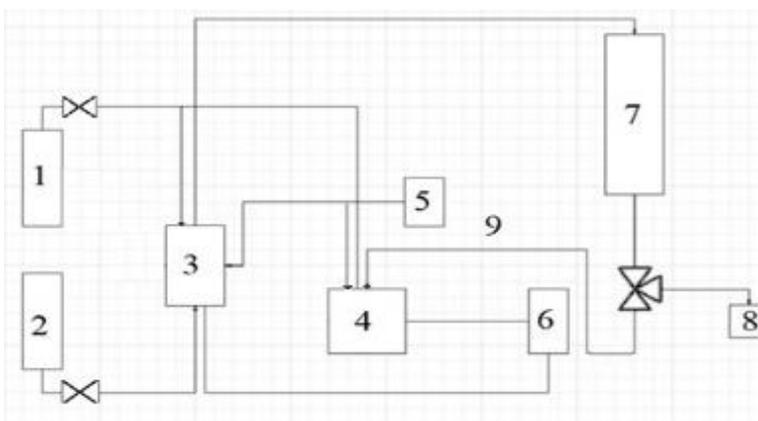


Рис.3. Схема установки для процесса дегидрирования. 1- баллон с азотом; 2 - баллон с пропаном; 3 - формирователь газовых потоков; 4 - хроматограф; 5 - компрессор; 6- генератор водорода; 7 - реактор; 8 - выход газа; 9 - линия обогрева.

После окончания каталитического опыта провели анализ на содержание кокса в катализаторе. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA-200 компании JINAN CYEEO INSTRUMENTS CO.,LTD.(рис.4). Расчет количества кокса в образцах проводили по разнице масс в диапазоне температур 300-700°C. Содержание кокса составило 1,17%. Результаты каталитических экспериментов по изучению активности, селективности и стабильности работы катализаторов неокислительного дегидрирования пропана в пропилен представлены на рис 5.

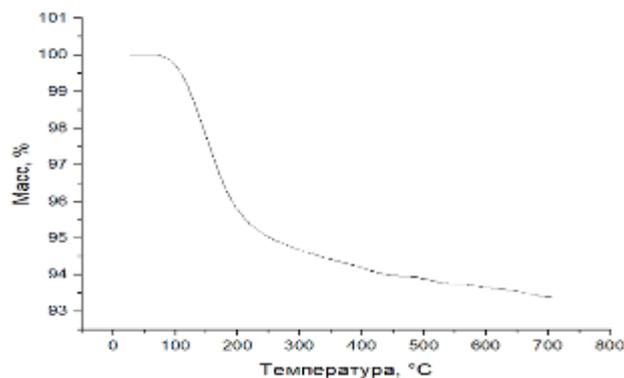


Рис.4. График изменения массы навески образца

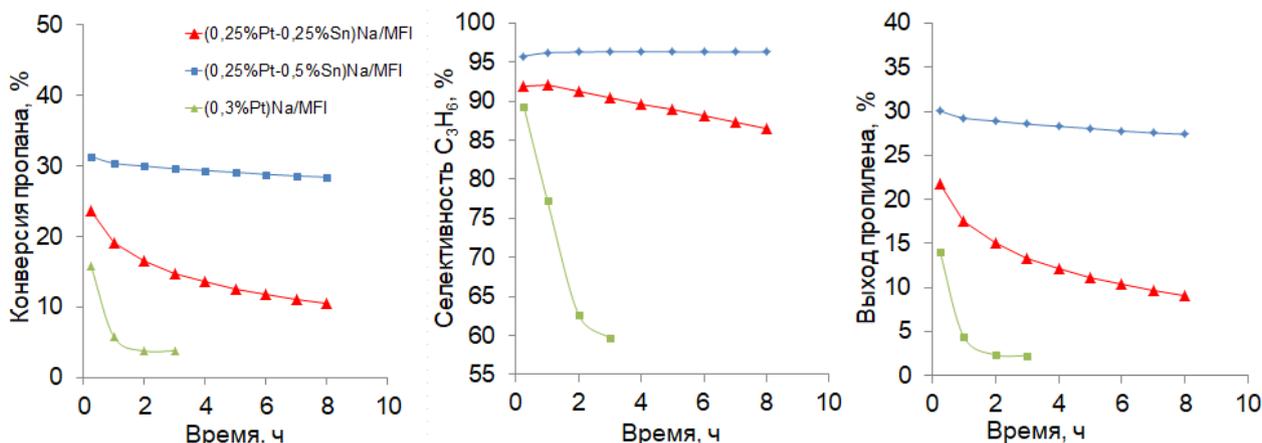


Рис.5. Зависимость конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода пропилена от времени проведения эксперимента.

Установлено, что катализатор (0,25%Pt-0,5%Sn)Na/MFI показал наилучший результат по активности, селективности и стабильности работы в реакции дегидрирования пропана, численное значение константы дезактивации k_d составило 0,013 ч⁻¹.

Заключение

В современном мире актуальность исследований катализаторов дегидрирования пропана определяется стремительным развитием химической промышленности и необходимостью обеспечения устойчивого производства. Структура, размер и морфология цеолита оказывают большое влияние на эффективность его работы. Присутствующие на цеолите кислотные центры Льюиса, помогают промоторам прикрепиться к поверхности, но они также способствуют протеканию побочных реакций и коксообразованию.

Список литературы

1. Tatlyev R. D., Belov D. A. Nanotechnologies in catalytic processes of oil refining and petrochemistry:

market analysis, existing experience and prospects //Yugra State University Bulletin. – 2023. – Т. 19. – №. 2. – С. 61-67.

2. E.V. Pisarenko, A.B. Ponomarev, A.V. Smirnov, V.N. Pisarenko, A.A. Shevchenko Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. N. 5. P. 687-722.

3. A.B. Ponomaryov, A.V. Smirnov, E.V. Pisarenko, M.V. Shostakovsky Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation //Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 339. P. 112010.

4. Писаренко Е.В. Эффективные нанокатализаторы в процессах переработки природного газа и газового конденсата. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2023. 260 с.

5. A.B. Ponomaryov, A.V. Smirnov, E.V. Pisarenko, M.V. Shostakovsky. PtSn/MFI catalysts for propane dehydrogenation prepared by an impregnation–calcination–washing method //Applied Catalysis A: General. – 2024. – С. 119588.

УДК 66.011:519.254

Довбенко А.Р., Лебедев И.В.

Использование методов интеллектуального анализа для моделирования высвобождения активных фармацевтических ингредиентов

Довбенко Артём Романович – студент группы К-25; norepart@yandex.ru.

Лебедев Игорь Витальевич – к.т.н., доцент кафедры ХФИ, научный сотрудник;

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

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

Разработана модель, анализирующая данные о высвобождении активных фармацевтических ингредиентов, которая использует метод ближайших соседей для подбора входных параметров – коэффициентов растворения и диффузии, необходимых для моделирования высвобождения активных фармацевтических ингредиентов с использованием клеточно-автоматного подхода. Предложенная модель может быть использована для быстрого перехода от натурального эксперимента к вычислительному и, следовательно, упрощения разработки новых лекарственных препаратов.

Ключевые слова: клеточные автоматы, моделирование, активные фармацевтические ингредиенты, лекарственное средство.

Use of intelligent analysis methods for modeling the release of active pharmaceutical ingredients

Dovbenko A.R., Lebedev I.V.

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

The model developed analyzes data on the release of active pharmaceutical ingredients using the k-nearest neighbors method to select input parameters - dissolution and diffusion coefficients necessary for modeling the release of active pharmaceutical ingredients using a cellular automaton approach. The proposed model can be used to quickly transition from a natural experiment to a computational one, thereby simplifying the development of new medicinal products.

Key words: cellular automata, modeling, active pharmaceutical ingredients, medicinal product.

Введение

Создание новых лекарственных препаратов, ввиду необходимости понимания и анализа процесса высвобождения активных веществ в определённой среде и при использовании определённой матрицы-носителя, всегда неразрывно связано с проведением большого числа экспериментальных исследований. Компьютерные модели, прогнозирующие такие процессы и позволяющие частично заменить натуральные эксперименты вычислительными, ускоряют и удешевляют разработку лекарственных средств, однако часто такие модели содержат эмпирические параметры, подбор которых и валидация результатов моделирования может занять продолжительное время.

В данной работе, на основе клеточно-автоматной модели высвобождения АФИ из твердой лекарственной формы, был разработан алгоритм, принимающий данные о высвобождении активного вещества в каждый момент времени и на их основе подбирающий коэффициенты, наиболее удовлетворяющие дальнейшему проведению вычислений.

Моделирование процесса высвобождения лекарственного средства

Настоящая работа заключалась в моделировании процесса растворения твёрдой лекарственной формы и получении кривых высвобождения активного вещества для их последующего анализа.

На основе работы [1] была разработана модель, реализующая процесс растворения лекарственной формы в дискретном пространстве с помощью

клеточно-автоматного подхода. Суть работы модели заключается в следующем. Система разбивается на дискретные клетки, в каждой из которых содержится определённый объём АФИ. Исходя из этого объёма клетка может находиться в твёрдом состоянии или в растворённом. В центре поля генерируется структура заданного радиуса из клеток в твёрдом состоянии. Эта структура представляет собой твёрдую лекарственную форму, такую, как таблетка. Затем, на каждом шаге по времени (итерации), для каждой клетки на поле считается перенос АФИ из нее в соседние клетки. В случае, если рассчитывается переход из твёрдой клетки в жидкую, то осуществляется моделирование растворения, между жидкой и жидкой – диффузии. Результатом работы модели является кривая растворения, а также распределение активного вещества в каждой клетке.

Входными параметрами модели являются размеры поля, на котором производится моделирование процесса растворения АФИ, размеры создаваемой области с АФИ, а также константы насыщения, растворения и диффузии.

Были проведены вычислительные эксперименты по моделированию растворения твёрдой лекарственной формы. Входные параметры модели не были привязаны к реальным физическим величинам. Результаты проведения вычислительных экспериментов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Параметры проведения вычислительных экспериментов

| Параметр | Значение |
|-------------------------------|----------|
| Плотность твёрдого тела | 500 |
| Константа растворения | 0.003 |
| Константа диффузии | 0.0035 |
| Условие насыщенности раствора | 500 |
| Радиус структуры | 7 |

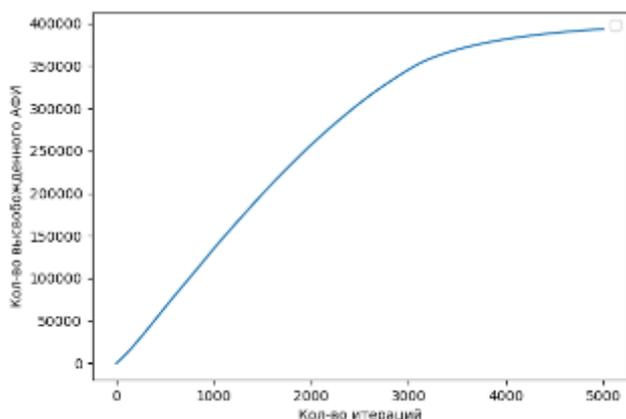


Рис.1. График концентрации вещества в системе в абстрактных единицах измерения.

В таб.1 значения используемых констант даны в безразмерных величинах, форма графика на рис.1 качественно соответствует кривым растворения твердой лекарственной формы.

Полученные данные могут быть проанализированы с целью дальнейшего создания алгоритма подбора подходящих параметров моделирования.

Алгоритм подбора параметров моделирования на основе экспериментальных данных

При проведении вычислительного эксперимента возможно возникновение проблем, связанных с подбором параметров моделирования, при которых генерируемые данные наиболее близки к данным, полученным в ходе натурального эксперимента. Так как данный подбор может занять большое количество времени, для ускорения процесса было решено написать соответствующий алгоритм.

Изначально предполагалось использование методов машинного обучения, классификационного алгоритма k-ближайших соседей (kNN, k-Nearest Neighbors), в частности. Однако, в процессе реализации обнаружился ряд проблем. Ключевыми оказались не категориальная природа целевых признаков, таких как размеры создаваемого рабочего поля, константы растворения, диффузии и насыщения, условия нахождения клетки в состоянии твёрдого вещества и размеры создаваемой структуры с АФИ, а также малое число уникальных типов входных данных, что вкупе с необходимостью предсказывать более одного целевого признака привело к невозможности адекватного обучения модели.

По этой причине было решено написать собственный алгоритм классификации со следующим принципом работы: на вход алгоритму подаются экспериментальные данные, которые тот, вместе с заранее сгенерированной базой данных, форматирует в удобный для дальнейшей работы вид. Затем, для каждой концентрации в момент времени из экспериментальных данных находится концентрация в соответствующий момент времени из базы данных, при том такая, чтобы модуль их разницы был минимальным. Когда такая концентрация находится, строка с её параметрами сохраняется, и алгоритм идёт дальше. После обработки всех итераций высчитывается среднее значение коэффициентов.

При первоначальном виде алгоритма было замечено, что некоторые сочетания параметров, далёкие от верных, в некоторые моменты времени дают более близкое к экспериментальным данным значение концентрации, от чего алгоритм выбирает эти параметры и рассчитывает средние значения, далёкие от желаемых. Для исключения таких ошибок было решено дополнить алгоритм «допустимыми интервалами». Суть такой идеи заключается в том, что алгоритм берёт несколько промежутков, в пределах которых может принимать значение коэффициент диффузии, и считает соседей для каждого из этих промежутков. Благодаря этому, даже если ошибочное сочетание параметров на определённой итерации имеет более близкое значение концентрации, это сочетание будет проигнорировано. В конце для каждого найденного среднего значения параметров определяются ближайшие меньшие и большие параметры – их графики выводятся в интерфейсе, благодаря чему пользователь может посмотреть в каком интервале находится его данные, и выбрать наиболее правдивый.

В итоговом варианте алгоритма пользователю предлагается выбрать директорию с экспериментальными данными о концентрации и задать допустимые интервалы, либо использовать значения по умолчанию. После обработки данных в консоли и окне выводятся найденные параметры, которые пользователь может сразу же проанализировать и при необходимости повторить работу алгоритма с уже обновлёнными доверительными интервалами.

Демонстрация результатов работы алгоритма

Для проверки работы разработанного алгоритма, с помощью клеточно-автоматной модели были сгенерированы данные о 750-ти экспериментах: параметр растворения варьировался в промежутке [0.0001;0.01], параметр диффузии варьировался в промежутке [0.001;0.03], в обоих случаях шаг составлял 0.0002, остальные параметры считались постоянными и не изменялись.

Также была проведена симуляция растворения двух лекарственных форм при следующих параметрах, продемонстрированных в таб.2 и таб.3:

Таблица 2. Параметры проведения симуляции №1

| Параметр | Безразмерная величина |
|-----------------------|-----------------------|
| Константа растворения | 0.00575 |
| Константа диффузии | 0.01634 |

Таблица 3. Параметры проведения симуляции №2

| Параметр | Безразмерная величина |
|-----------------------|-----------------------|
| Константа растворения | 0.000873 |
| Константа диффузии | 0.00961 |

Результат работы алгоритма на примере данных о растворении из симуляции №1 показан на рис. 2, найденные параметры для симуляций №1-2 – в табл. 4 и табл. 5..

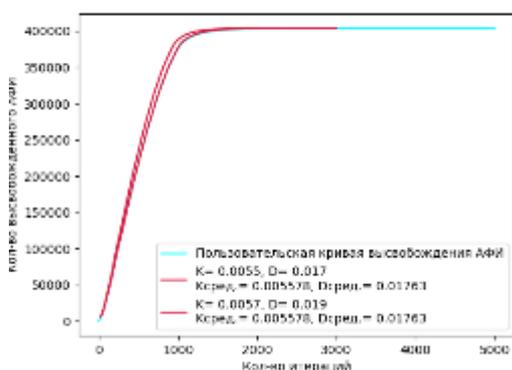


Рис. 2. Результат работы алгоритма.

Таблица 4. Результаты для симуляции №1.

| Параметр | Найденная константа |
|-----------------------|---------------------|
| Константа растворения | 0.005578 |
| Константа диффузии | 0.01763 |

Таблица 5. Результаты для симуляции №2.

| Параметр | Найденная константа |
|-----------------------|---------------------|
| Константа растворения | 0.0009 |
| Константа диффузии | 0.009 |

Рис. 2 показывает введенную пользователем кривую высвобождения активного вещества, и две максимально подобных ей кривых из базы данных. Кривая высвобождения, созданная по подобранным значениям параметров, будет находиться в диапазоне, ограниченном данными красными кривыми. Это означает, что использование подобранных значений параметров при проведении симуляции позволит получить кривую высвобождения активного вещества, качественно схожую с той, что была введена пользователем.

Созданный алгоритм ускоряет и упрощает процесс подбора оптимальных параметров симуляции процесса высвобождения активного вещества, и может использоваться для увеличения эффективности проведения исследований.

Заключение

В работе была создана модель, анализирующая данные о высвобождении фармацевтического ингредиента и подбирающая параметры, необходимые для моделирования аналогичного процесса клеточно-автоматным подходом.

Предложенная модель может быть использована в дальнейшем при моделировании процессов транспортировки и высвобождения лекарственных средств для снижения времени, необходимого для подбора оптимальных параметров.

Список литературы

1. Ivanov S. I., Tiptsova I. A., Menshutina N. V. Modeling dissolution of solids based on cellular automata with changing sizes of cells //Computer Aided Chemical Engineering. – Elsevier, 2015. – Т. 37. – С. 605-610.

УДК 66.2

Касаткин А.М., Быков В.И., Эгембердиев М.Р.

Сравнительный обзор PLA, TPU и SBS полимеров для элементов аппаратов химической технологии

Касаткин Александр Михайлович – студент К-31, sasha.kasatkin@inbox.ru;

Быков Владислав Игоревич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, wladbig@gmail.ru;

Эгембердиев Марсель Ровшенович – студент первого курса магистратуры факультета ЦиТХИи, egembird@yandex.ru;

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

В работе приведена сравнительная характеристика полимеров молочной кислоты, полиуретана и стирол-бутадиен-стирола, анализ их применимости для нужд процессов и аппаратов химической технологии.

Ключевые слова: PLA-пластик, TPU-пластик, SBS-пластик, механические свойства, химическая устойчивость.

Comparative review of PLA, TPU and SBS polymers for elements of chemical technology apparatuses

Kasatkin A.M., Bykov V.I., Emberdiev M.R.

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

The article provides a comparative characteristic of polymers of lactic acid, polyurethane and styrene-butadiene-styrene, an analysis of their applicability to the needs of processes and apparatuses of chemical technology.

Keywords: PLA plastic, TPU plastic, SBS plastic, mechanical properties, chemical resistance.

Введение

Дисциплина “Процессы и аппараты химической технологии” возникла с переходом с производства от изготовления единичных товаров к тиражируемым (серийным), так как ни одна технология не может существовать без химических реакций, то возникла необходимость объединить и систематизировать знания в данной области. Можно считать, что впервые это сделал Д. И. Менделеев в “Основах фабрично-заводской промышленности”, изданных в 1897 году, а значит, наша дисциплина насчитывает более ста лет исследований и проектирования.

За столь большой срок устоялись определенные стандартизированные характеристики и габариты аппаратов в массовой доступности для химических производств любых направлений, что вынуждает вмещать производство в выставленные рамки. Разумеется, можно создать аппарат любых характеристик, однако, такое конструирование будет штучным, а значит, затратным, время- и трудоемким, и, следовательно, проблематичным для универсального математического описания, а также планирования процессов, протекающих в нем.

Однако, за последнее десятилетие широкое распространение и развитие получила область 3D-моделирования и печати. Изначально применяемая для развлечения и примитивных задач, технология 3D-печати сейчас развивается высокими темпами: каждый день разрабатываются новые методы печати (фотополимеризация, экструзия, порошковый метод и т. д.), новые модели принтеров, достигающие отличных результатов не только при определенном методе, но и совмещающие их, новые полимеры, количество которых со временем только растёт.

Разумеется, уже ведутся эксперименты по применимости технологии 3D-печати для нужд

химических лабораторий, показывающие удовлетворительные результаты [1], но надежных исследований по возможности прикладного использования деталей, напечатанных на 3D-принтере в проектировании аппаратов, нет. Поэтому именно применение 3D-печати для создания простейших компонентов аппаратов, как начальный этап изучения применимости технологии 3D-печати для конструирования, нас интересует больше всего.

Конструкционные элементы

Как сказано выше, за историю развития химической промышленности установились аппараты определенных габаритов и характеристик, удовлетворяющие потребности производства. Однако при исследовании экспериментальных процессов и разработке малотоннажных аппаратов в лабораторных условиях возникает потребность в деталях различных размеров и характеристик в пределах одного эксперимента или отличных от стандартных, например, такие довольно простые элементы как турбулизаторы и прокладки.

Неподвижные турбулизаторы представляют собой цельные вставки различной конструкции, размещаемые в полости каналов для повышения критерия Рейнольдса потока. Наиболее распространенными типами конструкции данного компонента являются винтовые (рис. 1) и полуперегородчатые (рис. 2). Свойства данных элементов сильно зависят от их конструкции, а возможность гибкой настройки и быстрого производства будет способствовать распространению их применения.

Полезность и необходимость прокладок переоценить сложно – зачастую эффективность аппарата в целом существенно зависит от качества изоляции, не говоря о безопасности. И возможность

создать прокладку из полимера под любые требующиеся цели в разы упрощает процесс конструирования.

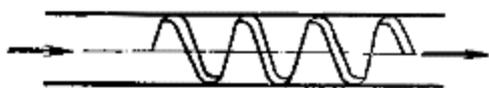


Рис. 1. Схема винтового турбулизатора.



Рис. 2. Схема полуперегородчатого турбулизатора.

Материалы и метод изготовления

Наряду с изучением литературы по предоставленной тематике нами были проведены исследования характеристик прокладок, изготовленных с помощью 3D-печати, для этого мы использовали принтеры Elegoo Neptune 2S и Kingroon KP3S Pro. Оба этих принтера производят детали методом наплавления или FDM (Fused Deposition Modeling), при котором происходит послойное нанесение контура цифровой модели. Оба принтера оснащены 1 соплом с диаметром 0,4 мм. Габариты рабочего пространства для Elegoo Neptune 2S составляют 220x220x250 мм, а для Kingroon KP3S Pro 210x210x200 мм.

Для создания прокладок использовались три полимера: полилактид (PLA-пластик), полиуретан (TPU-пластик) и стирол-бутадиен-стироловый каучук (SBS-пластик)

PLA-пластик является крайне распространенным вариантом материала. Он способен удерживать свою форму на протяжении большого периода времени и проявляет повышенные механические свойства по сравнению с другими пластиками. Однако для данного полимера требуются особые условия хранения, так как он поглощает влагу из окружающей среды, и из-за этого перед печатью рекомендуется его просушить при 50-60°C, а изготовленные из него детали требуют последующей обработки.

TPU-пластик же является менее механически прочным по сравнению с PLA, однако, является более упругим, что делает его менее восприимчивым к длительным деформациям. Но данное свойство упирается в так называемый процесс старения полимеров, по причине которого со временем полиуретан становится более твердым и не пластичным, что в случае с данным пластиком может вывести деталь из строя примерно через 2 года эксплуатации [2].

SBS-пластик выделяется в первую очередь своей гибкостью, термоустойчивостью (температура плавления до 220-240°C) и невосприимчивостью к влаге из атмосферы. Однако главным его недостатком является пониженная упругость. Он хорошо деформируется при нагрузках, что положительно сказывается на процессе печати, но сами детали быстро теряют форму, что делает из них недолговечными компонентами в некоторых конструкциях.

Механические свойства

PLA-пластик считается наиболее подходящим для механических деталей. Весьма очевидно, что его прочностные характеристики сильно зависят от целого ряда параметров: высоты слоя, процента заполнения и скорости печати. Довольно легко предсказать, что чем выше процент заполнения, тем больше и прочность детали. Однако, стоит отметить, что эта зависимость нелинейна. При заполнении детали меньше 60% деталь выдерживает до 40 МПа на сжатие и до 32 МПа на разрыв, однако при заполняемости выше 60% наблюдается параболическая зависимость прочности от процента заполнения, в результате при 100% заполнения деталь может выдерживать до 70 МПа на сжатие и до 45 МПа на разрыв. Зависимость прочностных характеристик от толщины слоя аналогична, за исключением того, что она обратно пропорциональна, то есть при печати PLA-пластиком следует избегать высокой толщины слоя. Так при толщине до 0,2 мм прочность на разрыв до 50 МПа и на сжатие до 40 МПа. А при толщине всего в 0,3 мм прочности на разрыв и сжатие падают до 25 МПа [3,4]. Однако стоит отметить, что несмотря на наибольшую прочность среди представленных полимеров, полилактид отличается своей хрупкостью и даже небольшое превышение предела прочности может привести к полной непригодности детали.

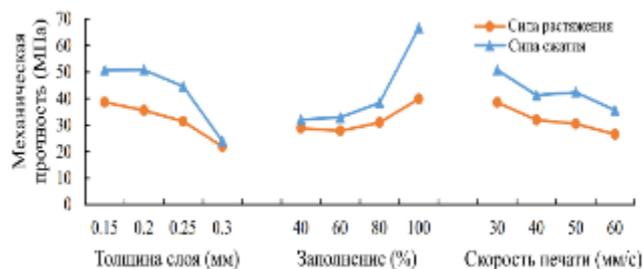


Рис. 3. Механические свойства PLA-пластика [3].

TPU-пластик при низкой скорости печати и полном заполнении может сравниться в результатах с PLA-пластиком. Очевидно, что при повышении скорости печати полиуретан начинает проигрывать аналогичной скорости полилактида. Но при особых условиях TPU-пластик может превосходить по некоторым параметрам. Например, при зигзагообразной печати наблюдается парадоксальное повышение прочности детали на разрыв при повышении скорости печати и может выдерживать до 51 МПа, а при гироиднообразной печати вышеуказанная закономерность соблюдается и не превышает 35 МПа, что значительно уступает полилактиду [5]. Однако сам полиуретан крайне упругий и отличается высокой адгезией между слоями, что делает его идеальным кандидатом для деталей, которым нужно выдерживать не большие, но продолжительные нагрузки.

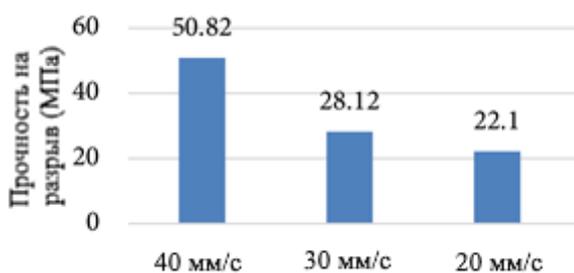


Рис. 4. Прочность зигзагообразно заполненной полиуретановой детали от скорости печати [5].

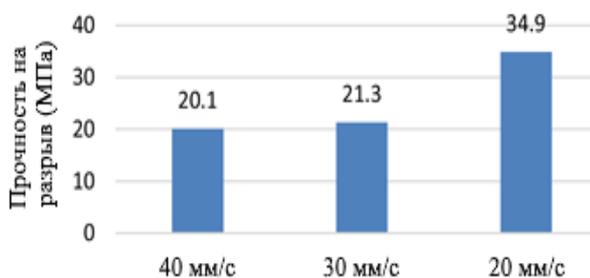


Рис. 5. Прочность гироиднообразно заполненной полиуретановой детали от скорости печати [5].

SBS-пластик отличается от выше описанных пониженной прочностью, вызванной неупругостью данного материала, хотя достоверных данных, позволяющих при прочих равных параметрах сравнить SBS-пластик с PLA-пластиком и TPU-пластиком нет. Также существенным недостатком

является низкая адгезия слоев детали, что приводит к расслоению детали на отдельные пучки нитей при высоких нагрузках, однако, нельзя не отметить, что данные нити отлично растягиваются, не разрываясь при этом. Главным же преимуществом SBS является его термоустойчивость. Он размягчается при 70°C и плавится при 220°C, в то время как PLA размягчается при 50°C и плавится при 170°C, но некоторые сорта TPU-пластмасс могут сравниться с SBS в термоустойчивости.

Химическая устойчивость

Главной проблемой применимости компонентов, напечатанных на 3D-принтере, является неустойчивость полимерных материалов к агрессивным средам. Из используемых материалов наибольшую пригодность показывает PLA-пластик.

Но даже этот пластик имеет весьма ограниченный спектр контактов с химикатами. С неагрессивными средами и слабыми растворами его химической устойчивости достаточно, и он способен выдерживать такие реагенты как: 99% изопропиловый спирт, 8% уксусную кислоту, 10% раствор хлорида натрия, 30% перекись водорода, 37% хлороводород и сильно разбавленные щелочные растворы; теряя при этом не больше 5% своей массы [1,6]. В то время как при работе с агрессивными органическими растворителями, высококонцентрированными растворами кислот и щелочей данный пластик не пригоден.

| | PLA | PVB | PETG | ASA | ABS | PC | PA | PP |
|---|-----|-----|------|-----|-----|----|----|----|
| Water (H ₂ O) | A | A | A | A | B | A | A | A |
| IPA 75% (Isopropyl alcohol, C ₃ H ₈ O) | C | D | A | B | B | B | A | A |
| IPA 99% (Isopropyl alcohol, C ₃ H ₈ O) | C | D | B | B | B | B | A | A |
| Acetic acid 8% (vinegar, C ₂ H ₄ O ₂) | B | C | A | A | B | A | C | A |
| Sodium chloride 10% (salt, NaCl) | B | B | A | B | A | A | A | A |
| Citric acid (C ₆ H ₈ O ₇) | B | B | A | A | - | A | B | A |
| Hydrochloric acid 37% (HCl) | C | - | A | C | C | A | D | A |
| Hydrogen peroxide 30% (H ₂ O ₂) | B | - | A | A | A | A | D | A |
| Phosphoric acid 85% (H ₃ PO ₄) | C | - | C | - | A | A | D | A |
| Nitric acid 69% (HNO ₃) | D | - | D | - | A | D | D | A |
| Sulphuric acid 96% (H ₂ SO ₄) | D | - | D | - | - | D | D | A |
| Fridex * (Ethylene glycol, C ₂ H ₆ O ₂) | B | B | A | A | - | A | - | - |
| Savo ** 1:10 (NaClO) | B | B | A | A | - | B | A | A |
| Ethanol (C ₂ H ₆ O) | C | D | B | B | A | B | A | A |
| Acetone (C ₃ H ₆ O) | D | D | C | D | D | C | A | A |

Рис. 6. Устойчивость различных видов пластика к химикатам. A – потери менее 1% в массе и габаритах, B – потери 2-3% в массе или габаритах, C – потери 4-5% в массе или габаритах, D – потери более 5% в массе или габаритах [6].

SBS-пластик куда более химически устойчив в сравнении с полилактидом. Он дольше и упорнее выдерживает влияние неорганических щелочей и кислот, в том числе: 50% гидроксид натрия, 96% серная кислота, 10% азотная кислота, 12% перекись водорода и многим солям натрия. Однако в области органических реагентов уже уступает даже PLA-пластику, не выдерживая длительного контакта со спиртами, предельными углеводородами,

ароматическими соединениями и агрессивными органическими растворителями [7].

TPU-пластик используется чаще всего в сферах, где материал не контактирует с химически активными средами, поэтому достоверных сведений об устойчивости полиуретана при контакте с интересующими нас средами практически нет. Однако некоторыми данными мы всё же располагаем. TPU-пластик способен выдерживать на протяжении недель и месяцев контакт со слабыми (3%)

растворами неорганических кислот и оснований, но с растворами особо едких кислот он выдерживает пару дней. Однако с органикой полиуретан более устойчив, чем PLA, выдерживая контакт со спиртами и простыми углеводородами на протяжении месяцев, при этом, как и большинство пластиков не устойчив к агрессивным растворителям [8].

Итоги использования

Использование 3D-печати для изготовления компонентов аппаратов, применяемых в химической технологии, является перспективным направлением, которое требует большего количества исследования и наблюдений. Однако уже на данном этапе из наблюдений следует перечень плюсов и минусов.

Из достоинств:

- Детали можно быстро печатать, что влияет общее время сборки и исследования установок.
- С быстрой скоростью печати детали можно видоизменять в зависимости от потребностей установки.
- Метод изготовления с помощью 3D-принтера достаточно дешевый и приемлем для пилотных и экспериментальных установок.

Из недостатков:

- Качество и характеристики пластика сильно разнятся от производителя к производителю.
- Механические свойства таких деталей уступает литым из металла и полимеров.

Из рассматриваемых пластиков каждый подходит при определенных условиях и их совместное использование может решать целый ряд при конструировании и сборке аппарата. Полилактид лучше всего проявляет себя в не жестких химических условиях, в которых может потребоваться высокая прочность детали. Полиуретан идеален для прокладок, выдерживая длительные нагрузки при этом восстанавливая форму, но его химическая устойчивость требует дальнейших исследований.

Стирол-бутадиен-стироловый каучук выдерживает высокие температуры и химически устойчив к агрессивным средам, обусловленных неорганическими компонентами.

Список литературы

1. Е. Г. Гордеев, Е. С. Дегтярева, В. П. Анаников. Анализ возможностей технологии 3D-печати для развития практических приложений в области синтетической органической химии // Известия Академии наук. Серия химическая. М., 2016. № 6. С. 1637-1643.
2. А. Н. Радюк, А. Н. Буркин. Старение изделий из вторичного полиуретана в естественных климатических условиях // Вестник Витебского государственного технологического университета. Витебск, 2019. № 1. С. 91-102.
3. Study on Effects of FDM 3D Printing Parameters on Mechanical Properties of Polylactic Acid / Zhu Yu et al. // Materials Science and Engineering. 2019. № 688.
4. Optimisation of Strength Properties of FDM Printed Parts – A Critical Review / Daniyar Syrlybayev et al. // Polymers. 2021. № 13.
5. Venkat Reddy Yadavalli, Amar Kuram Myadam, Sriranga Babu Telu. FDM 3D-Print on Thermoplastic Polyurethane (TPU) with Different Process Parameters Using Gyroid and Zigzag Infill Patterns // Open Access Library Journal. 2024. № 11. P. 1-15.
6. Chemical Resistance of 3D Printing Materials [Электронный ресурс] // Prusament: [сайт]. [2024]. URL: <https://prusament.com/chemical-resistance-of-3d-printing-materials> (дата обращения 16.05.2024)
7. Distrupol: TPE Chemical Resistance: [Электронный ресурс]. URL: https://www.distrupol.com/tpe_chemical_resistance.pdf (дата обращения 15.05.2024)
8. TElastollan – Chemical Resistance. Lemförde, 2011. 10 p.

УДК 004.65; 004.4

Кислюк А.С., Крашенинников Р.С., Абрамов А.А., Лебедев И. В.

Разработка информационной системы учёта оборудования и реактивов для лаборатории производства аэрогелей

Кислюк Александр Сергеевич, студент 4 курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

e-mail: conflux.xz@gmail.com

Крашенинников Роман Сергеевич, ассистент кафедры информационных компьютерных технологий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Абрамов Андрей Александрович, ассистент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Лебедев Игорь Витальевич, доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной работе создано программное обеспечение для автоматизации работ студентов, лаборантов и преподавателей в лаборатории. Предложенное программное решение разработано для лаборатории, работающей с получением и применением аэрогелей, но также может использоваться для других специфических лабораторий. Развитие автоматизированных систем и их успешная интеграция в отрасль производства способствует облегчению труда сотрудников и повышению эффективности их работы. Создание данных систем способствует развитию образования и требует комплексного подхода с применением различных технологий.

Ключевые слова: лабораторная информационная система, система складского учёта, получение аэрогелей, web-разработка, учебное программное обеспечение.

Information system for accounting equipment and reagents for aerogel production laboratory

Kislyuk A.S., Krashenninikov R.S., Abramov A.A., Lebedev I.V.

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

In this work, software has been created to automate the work of students, laboratory assistants and teachers in the laboratory. The proposed software solution is designed for a laboratory working with the production and application of aerogels, but can also be used for other specific laboratories. The development of automated systems and their successful integration into the production industry facilitates the work of employees and increases their work efficiency. The creation of these systems contributes to the development of education and requires an integrated approach using various technologies.

Keywords: laboratory information system, warehouse accounting system, aerogel production, web-development, educational software.

В настоящее время существует огромный выбор в сфере программных и информационных средств, которые могут повысить эффективность управления предприятием нефтегазовой, химической, фармацевтической и других смежных областей. Такие продукты позволяют повысить эффективность, за счет организации быстрого обмена актуальной информацией на протяжении всего цикла производства.

Системы автоматизации наиболее важный компонент в структурах управления предприятиями. Сегодня разрабатывается и внедряется множество алгоритмов регулирования процессами производства на различных уровнях производственного управления [1] начиная с управления технологическими процессами производством и заканчивая управлением ресурсами производства. Современное производство характеризуется существенным продвижением в области создания высокотехнологичных и гибких программных и аппаратных средств, что, в свою очередь, обуславливает реальность быстрого и достоверного информационного обеспечения технологического

персонала. Широкое применение находят в областях технологической информации, систем хранения больших массивов технологических данных, а также систем мониторинга производственной ситуации и поддержки принятия решений. На практике организацию управления отдельными подразделениями или процессами производства осуществляют при помощи следующих систем [2-4]:

SCADA-системы – системы, обеспечивающие управление, мониторинг и контроль за производственными процессами, при помощи дистанционного доступа и сбора данных для анализа;

MES-системы – системы, относящиеся классу планирования ресурсов предприятия, необходимы для задач синхронизации, организации и анализа выпуска продукции в ходе производственного цикла;

ERP-системы – системы, предназначенные для управления финансовой и хозяйственной деятельностью предприятия;

LIMS-системы – системы, представляющие комплекс объединения приборов и автоматизированных рабочих мест, разработанных для охвата всех основных областей процессов работы

от подготовки оборудования и проведения экспериментов до обработки полученных результатов [5].

Надёжная LIMS-система позволяет сократить количество возможных ошибок в процессе получения продукта, экономит время и деньги, уменьшая объем рутинной работы, улучшая качество и скорость передачи информации, целостности данных и их управления, а также ускоряя предоставление точных результатов. На примере деятельности лаборатории кафедры химического и фармацевтического инжиниринга была разработана система, главной задачей которой, является организация складского учёта оборудования и реактивов. Также, ключевой особенностью системы была организация процесса, обеспечивающего взаимодействие между студентами и преподавателями в рамках деятельности учебной лаборатории, такой, чтобы в ней учитывался процесс планирования и проведения экспериментов в результате работы студентов.

Разработка данной системы была инициирована тем, что многие готовые решения LIMS-систем могут оказаться достаточно сложными для освоения студентами или в принципе не подходящими для выполнения специфики данной лаборатории, ввиду собственного уникального режима функционирования. Вдобавок большинство LIMS-систем, предоставляющих широкий спектр возможностей и продвинутый функционал, являются достаточным дорогим продуктом [5].

На этапе анализа деятельности лаборатории был выявлен ряд требований для обслуживающей системы:

- учёт всех реактивов, которые могут быть использованы в процессе получения веществ, а также оборудования для их производства и анализа полученных продуктов;
- учёт оборудования, контрольно-измерительных приборов, лабораторной посуды, которые хранятся в складских помещениях или лабораториях кафедры;
- моделирование механизма, учитывающий процесс исследования какой-либо темы студентом, закреплённым за преподавателем, позволяющий облегчить работу по контролю работ обучающихся.

На основе требований была разработана диаграмма, описывающая принцип работы системы (рис. 1).

Диаграмма активностей отражает динамические аспекты поведения системы, представляя собой блок-схему, которая показывает, как поток управления переходит от одной деятельности к другой. Активности на диаграмме изображены на связях, каждая из которых соответствует поведению одного из объектов. На каждой связи отображены только те активности, за которые отвечает конкретный объект, в соответствии с распределением ответственности.

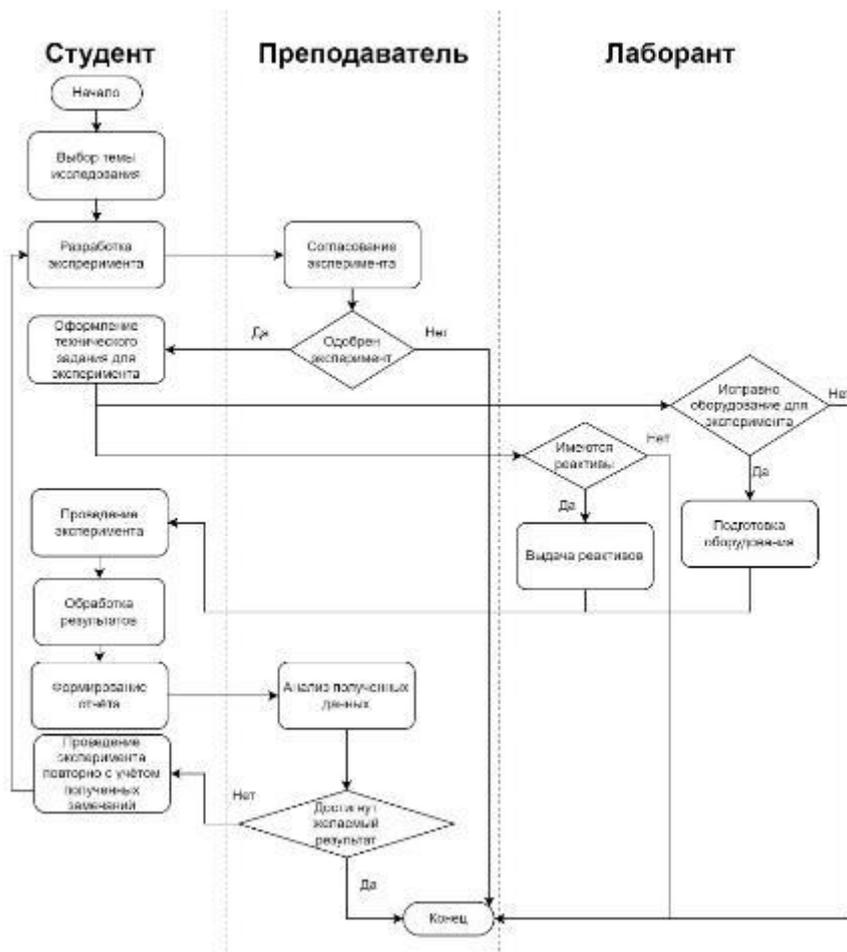


Рис. 1. Диаграмма активностей.

Алгоритм работы системы:

1. Студент выбирает тему исследования, описывая её и формируя необходимые эксперименты в рамках работы.
2. Далее разработанные эксперименты направляются преподавателю для одобрения.
3. В случае одобрения студент формирует и оформляет техническое задание.
4. Данные поступают лаборанту, если реактивы имеются на складе и оборудование готово к работе, то он выдаёт реактивы и подготавливает оборудование для предстоящих работ.
5. Студент проводит эксперимент и обрабатывает полученные результаты, при этом формируя отчёт.
6. В случае получения неудовлетворительных результатов после проведения отдельных аналитических исследований по продуктам, эксперимент проводится повторно с учётом полученных в ходе работы неточностей.

Сбор и обработка большого количества данных о работе лаборатории – важная задача для любого производства. Внедрение созданной информационной системы призвано поспособствовать получению более рациональных вариантов решения управленческих вопросов, снижению нагрузки на сотрудников и обучающихся за счет автоматизации повседневных задач и сокращению объёма различной бумажной работы.

Далее следует представить структура базы данных, которая должна обеспечить хранение необходимых сведений по реактивам, оборудованию и экспериментам (рис. 2). Данная структура позволяет компактно хранить данные: о количестве реактивов, как на складе, так и необходимого реактивов для эксперимента; о работоспособности оборудования, как для эксперимента (занято оно другим работником или нет), так и готовности к работе в целом; о пользователях, зарегистрированных в системе и имеющих разный функционал для работы с системой; о результатах, полученных в рамках экспериментах.

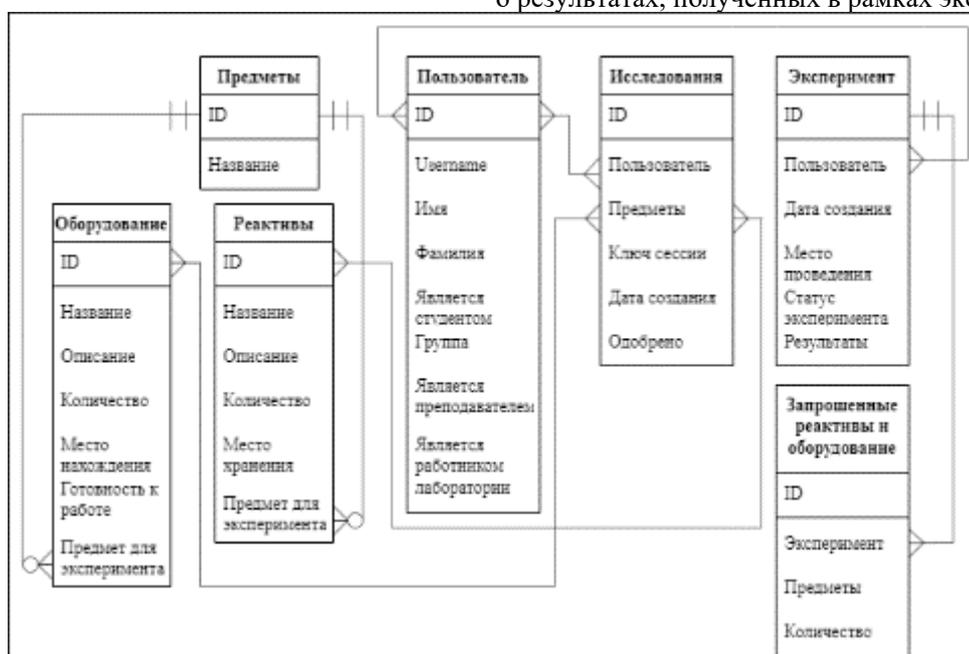


Рис. 2. Структура базы данных.

На сегодняшний день веб-приложения получили большое развитие в различных сферах деятельности [6]. Системы, которые можно представить в виде веб-приложения, имеют ряд преимуществ. Для работы с ними пользователю не требуется наличие какого-либо дополнительного программного обеспечения. Доступ к системе можно получить с любого устройства, которое имеет подключение к сети. Функционал открыт на различных платформах, а внедрение новых функций не вызывает дополнительных сложностей и сильных затрат по времени.

Для реализации информационной системы был выбран язык Python, который является одним из наиболее универсальных и трендовых языков программирования принято считать Python. Данный язык является очень востребованным в научном сообществе, благодаря простому синтаксису, огромному количеству сторонних библиотек и

хорошей совместимости на разных платформах [7]. В качестве программного обеспечения, облегчающее разработку и объединяющего компоненты крупного проекта был выбран фреймворк Django.

Данный фреймворк часто используют для разработки веб-приложений [8], из-за возможности добавления, обновления и расширения приложения без модификации уже готовых компонентов.

Встроенные функционал и возможности программного обеспечения позволяют упростить создание функциональных и безопасных приложений, занимаясь непосредственно логикой и базой данных процессов для будущего приложения. Главными преимуществами Django являются [9,10]:

- доступный фреймворк с большим количеством готовых решений, которые можно редактировать, адаптируя часть функционала под нужды собственной системы;

- отзывчивое и всегда готовое оказать помощь сообщество, а также обширная документация;
- множество шаблонных решений внутри фреймворка упрощают построение логических конструкций.

Для демонстрации готовой программы можно рассмотреть внешний вид приложения, а также наполненность приложения реальными данными, которые ежедневно используются работниками кафедры (рис. 3). Данная система позволяет снизить объём рутинной работы в виду облегчённого специального функционала.

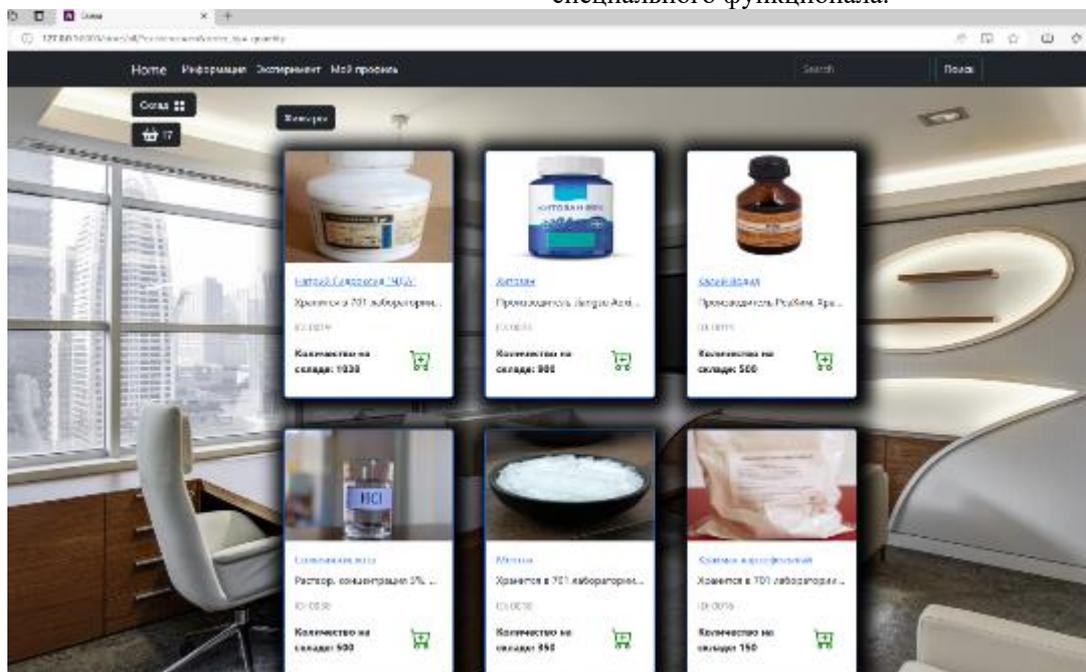


Рис. 3. Пример отображения учёта реактивов на складе лаборатории.

Таким образом, в данной рамках данной работы рассмотрена и решена задача интеграции информационной системы в деятельность лаборатории, выявлены особенности и принципы её разработки, а также создано программное обеспечение, помогающее вести более упрощённый учёт реактивов и оборудования, а также осуществлять процедуры с планированием различных экспериментов в обучающимся и сотрудникам.

Данное приложение можно использовать не только для учебной лаборатории получения аэрогелей, так как смена реактивов для определённых продуктов не повлияют на принцип и логику их учёта в лаборатории. Также, стоит отметить, что система может быть дополнена возможностью просмотра результатов и составлению отчётов по полученным веществам и работе оборудования для успешного контроля определённых аспектов системы.

Список литературы

1. Н. Н. Бахтадзе, В. А. Лотоцкий. Special Issue «Control Science» // Современные методы управления производственными процессами. – 2009. – №3.1. – С. 56-62.
2. Ассоциация MES. [Электронный ресурс]. URL: <https://mesa.org> (дата обращения 02.05.2024).
3. А. А. Амбарцумян, А. С. Хадеев. Control Sciences // Анализ функциональности систем управления

техническим обслуживанием и ремонтом оборудования. – 2005. – №6. – С. 2-12.

4. Н. В. Меньшугина, А. В. Матасов, И. В. Лебедев. Современные информационные системы хранения, обработки и анализа данных для предприятий химической и смежных отраслей – 2022. – Москва. – 300 с.
5. В. И. Идзиковский, Е. А. Горшкова. Современная лабораторная практика // ЛИМС – автоматизированная система управления для лаборатории, или нечто большее? – 2012. – С. 10-24
6. Кряжева Е. В., Васина Т. А. Общие подходы к проектированию ВЕБ-приложений //Заметки ученого. – 2021. – № 9-2. – С. 32-36.
7. М. А. Власов. Наука, технологии, образование // FastAPI–современный веб-фреймворк для разработки серверной части REST веб-приложений на языке Python. – 2022. – С. 34-37.
8. Р. Г. Гонатаев, Д. А. Омельченко, Е. В. Фешина. Тенденции развития науки и образования // Преимущества разработки веб-приложений с применением фреймворков. – 2021. – С. 12-15.
9. Головатый А. Б., Каплан-Мосс Д. Django //Подробное руководство. – 2010.
10. Волобуев Н. Г. Сравнительный анализ представлений на примере платформ ASP. NET и DJANGO //Альманах научных работ молодых ученых университета ИТМО. – 2018. – С. 88-91.

УДК 677.03

Куценко А.С., Аверина Ю.М., Николаева Н.И.

Актуальные вопросы обращения с использованными химическими источниками токаКуценко Андрей Сергеевич – аспирант группы АС-115; kutsenko.a.s@muctr.ru;Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., заведующий кафедрой логистики и экономической информатики; averina.i.m@muctr.ru;Николаева Нина Игоревна – студентка группы ТМ-37; bflspw@mail.ru ;ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.*В статье рассматриваются экологические риски, связанные с управлением отходами отработанных аккумуляторов, морфология и объемы использования данного типа источников тока, а также существующие решения по их утилизации.**Ключевые слова: переработка химических источников тока, эффективное управление отходами, утилизация аккумуляторов.***Topical issues of handling used chemical current sources**

Kutsenko A.S. Averina I.M., Nikolaeva N.I.

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

*This article discusses the environmental risks associated with waste management of spent batteries, the morphology and volume of use this type of current source, and existing solutions for their disposal.**Keywords: Chemical energy source recycling, efficient waste management, battery recovery.*

Использование портативных источников питания возрастает ежегодно, сейчас они применяются в мобильных телефонах, ноутбуках и другой портативной технике, номенклатура которой сильно увеличилась за последнее десятилетие. Также беспроводное питание стало применяться в автомобилях, беспилотных летательных аппаратах и другой технике. Типы источников питания представлены на рисунке 1.



Рисунок 1. Типы батарей [1]

Отчет "Глобальный мониторинг электронных отходов", выпущенный ООН в 2020 году, указывает на то, что в 2019 году было произведено 53,6 миллиона тонн электронных отходов, что на 8,85 миллиона тонн больше, чем в 2016 году [2]. Информация о пяти странах-поставщиках также представлена. Образование электронных отходов зависит от различных факторов, включая время, место, население, образ жизни и социально-экономический статус. Среди континентов, Азия лидирует с объемом в 24,9 миллиона тонн, за ней следуют Америка с 13,1 миллионами тонн, Африка с 2,9 миллионами тонн, Европа с 12 миллионами тонн и Океания с 0,7 миллионами тонн. В 2019 году

среднее глобальное образование электронных отходов на душу населения составляло 7,3 кг, при этом в Европе этот показатель достигал 16,2 кг, в Америке - 13,1 кг, в Африке - 2,9 кг, а в Азии - 5,6 кг. [2].

Аккумуляторы обладают своими достоинствами, такими как мобильность, высокая энергетическая плотность и минимальные требования к обслуживанию. Тем не менее, технологии аккумуляторов сталкиваются с проблемой ограниченного срока службы, что требует регулярной замены. Большое количество отходов от аккумуляторов вызывает необходимость разработки эффективной стратегии управления для безопасной переработки и восстановления ценных материалов, используемых в производстве аккумуляторов.

Несмотря на небольшую долю в общем составе ТКО, они несут наибольшую опасность из-за высокой токсичности своих компонентов (Таблица 1). В связи с этим они отнесены ко II классу опасности и имеют специальные требования к их накоплению, подготовке и передаче на обезвреживание или утилизацию [4]. Таким образом, батареи и аккумуляторы подлежат накоплению отдельно от других отходов. Поврежденные экземпляры необходимо накапливать отдельно от поврежденных отходов батарей и аккумуляторов, имеющих признаки течи, нарушения герметичности или целостности корпуса.

Существуют различные решения для утилизации отходов аккумуляторов (Рисунок 2). По сути, утилизацию аккумуляторных отходов можно разделить на сокращение отходов, захоронение и термическую обработку. Последние применяются на крупных предприятиях и основаны на гидromеталлургическом и пирометаллургическом способах переработки. Главное преимущество

гидрометаллургического способа заключается в его универсальности, поскольку он может быть использован для любых батарей, независимо от их химического состава и конструкции. Кроме того, этот метод обеспечивает высокую степень извлечения вторичного продукта и требует небольших

энергетических затрат. Пирометаллургический способ также обладает универсальностью, однако его недостатком является необходимость дорогостоящей очистки газов для предотвращения токсичных выбросов в атмосферу [5].

Таблица 1. Состав отходов, представляющих собой отработанные батарейки и аккумуляторы, по ФККО

| Тип отхода | Качественный состав |
|---|--|
| Химические источники тока никельметаллогидридные неповрежденные отработанные | Миш-металл, сталь, никель, лития гидроксид, натрия гидроксид, медь, кобальт, алюминий, цинк, калия гидроксид, марганец, полимерные материалы, бумага, вода |
| Отходы литий-ионных аккумуляторов неповрежденных | Графит, медь, этил-метил карбонат, сталь, лития кобальтат, марганец, титан, кремний, сажа, органический карбонат, поливинилиденфторид, лития гексафторфосфат |
| Аккумуляторы компьютерные кислотные неповрежденные отработанные | Свинец диоксид, свинец оксид, свинец сульфат, сурьма, медь, серная кислота |
| Одиночные гальванические элементы (батарейки) никель-кадмиевые неповрежденные отработанные | Никель, кадмий, сталь, материалы полимерные, электролит, цинк, литий, марганец, хлор |
| Химические источники тока первичные диоксидмарганцевые литиевые неповрежденные отработанные | Литий, сталь, марганца диоксид (IV), углерод |
| Химические источники тока марганцево-цинковые щелочные неповрежденные отработанные | Углерод, бумага, алюминий, медь, полимерный материал, цинк, сталь, калия гидроксид, марганца диоксид (IV) |
| Химические источники тока литиевые тионилхлоридные неповрежденные отработанные | Углерод, тионилхлорид, литий, полимерный материал, магний, сталь |

Уменьшение объема отходов является наиболее экономически выгодной и экологически чистой стратегией управления отходами. Данная цель может быть достигнута путем оптимизации дизайна продукции и технологических процессов в соответствии с принципами зеленой химии, что позволит снизить потребление сырья и количество отходов. Переработка отработанных аккумуляторов вместо производства новых является более рациональным подходом, что также способствует снижению объемов отходов [6].



Рисунок 2. Существующие решения по утилизации отходов аккумуляторов [1].

Ручная предварительная обработка отходов аккумуляторов в лабораторных условиях обычно включает в себя простую процедуру, в ходе которой отдельные отработанные элементы батареи разряжаются и разбираются вручную. После разборки можно использовать различные методы разделения в зависимости от свойств коллекторов и связующих веществ [7, 8]. Механическая сепарация включает дробление и просеивание для разделения токоприемников и активных материалов, растворители и кальцинирование позволяют удалить клейкие связующие вещества, а активные материалы могут быть выделены путем растворения токоприемников.

Размещение на полигонах отходов аккумуляторов основывается на захоронении в земляных массивах с низким уровнем грунтовых вод и имеет два основных подхода, это размещение на небольшой территории или размещение небольшого объема. Захоронение бытовых (щелочных и Zn C) батареек, как сообщается, не представляет существенного [9]. Однако захоронение на свалке не подходит для никель-кадмиевых и никель-металлогидридных изделий, поскольку выщелачивание тяжелых

металлов может привести к загрязнению грунтовых вод[10].

Существующие опасности для окружающей среды, связанные с составом батарей и аккумуляторов,

а также большие объемы использования данных типов источников электрической энергии повышают риски в области управления твердыми коммунальными отходами. Таким образом, вся система управления отходами должна отвечать высоким стандартам эффективности на каждом ее этапе и основываться на принципах сокращения отходов путем увеличения срока службы, снижения объемов использования не перезаряжаемых батарей, увеличением плотности энергии, повторного использования с максимальным восстановлением полезных свойств и переработкой, стремящейся к максимальному извлечению и возвращению компонентов

в экономический цикл.

Список литературы

1. Rarotra S. et al. Progress and challenges on battery waste management: a critical review //ChemistrySelect. – 2020. – Т. 5. – №. 20. – С. 6182-6193.

2. Бельшева Д. А., Флегентова К. А. Управление электронными отходами: обзор законодательства и бизнес-модели //Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. – 2021. – С. 457-467.

3. Forti V., Balde C.P., Kuehr R., Bel G., The Global E-waste Monitor. Quantities, Flows and the Circular Economy Potential // 2020. С. 13–14.

4. Приказ Минприроды России от 11.06.2021 № 399 «Об утверждении требований при обращении с группами однородных отходов I–V классов опасности»

5. Ермакова Л.С., Кудрявцева Ю.С., Горлов С.С. Мировой и российский опыт утилизации химических источников тока //Лучшая научная статья 2021. – 2021. – С. 198-200.

6. Fusillo G. et al. Lead paste recycling based on conversion into battery grade oxides. Electrochemical tests and industrial production of new batteries //Journal of Power Sources. – 2018. – Т. 381. – С. 127-135.

7. Lv W. et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Т. 6. – №. 2. – С. 1504-1521.

8. Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review //Hydrometallurgy. – 2014. – Т. 150. – С. 192-208.

9. Sound environmental management of spent primary batteries, National Electrical Manufactures Association, (SEMB) 2001. <https://www.nema.org/Policy/Environmental-Stewardship/Documents/Sound Environmental Management 10 01.pdf> (Accessed on: 19 /06/2019)

10. Leba M. et al. Waste management system for batteries //Sustainability. – 2018. – Т. 10. – №. 2. – С. 332.

УДК 004.032.26

Личкин М. А., Васецкий А. М.

Нейросетевые модели в химической промышленностиЛичкин Михаил Алексеевич – студент группы КС-48; ivanovmkcht2021@muctr.ru.

Васецкий Алексей Михайлович – старший преподаватель;

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

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

*В статье рассмотрены преимущества и недостатки внедрения нейросетевых моделей в химическую промышленность.**Ключевые слова: химическая промышленность, нейросетевая модель, нейросеть, ИИ, искусственный интеллект.***Neural Network Models in the Chemical Industry**Lichkin M.A.¹, Vasetsky A.M.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article examines the advantages and disadvantages of implementing neural network models in the chemical industry.**Key words: chemical industry, neural network model, neural network, AI, artificial intelligence.***Введение**

Химическая промышленность является одной из ключевых отраслей мировой экономики, обеспечивая производство различных материалов и веществ, необходимых для множества других отраслей. В последние годы в химической промышленности все большее внимание уделяется внедрению нейросетевых моделей, которые способны значительно повысить эффективность производства, улучшить качество продукции и снизить затраты. Нейросетевые модели, основанные на алгоритмах машинного обучения, становятся незаменимыми

инструментами в различных аспектах химического производства.

Нейросетевая модель

Нейросетевая модель — это вычислительная система, вдохновленные биологическими нейронными сетями (рис. 1). Они состоят из множества простых элементов — искусственных нейронов, которые соединены между собой. Эти модели способны учиться на основе данных, анализируя их и выявляя скрытые закономерности [1-5].

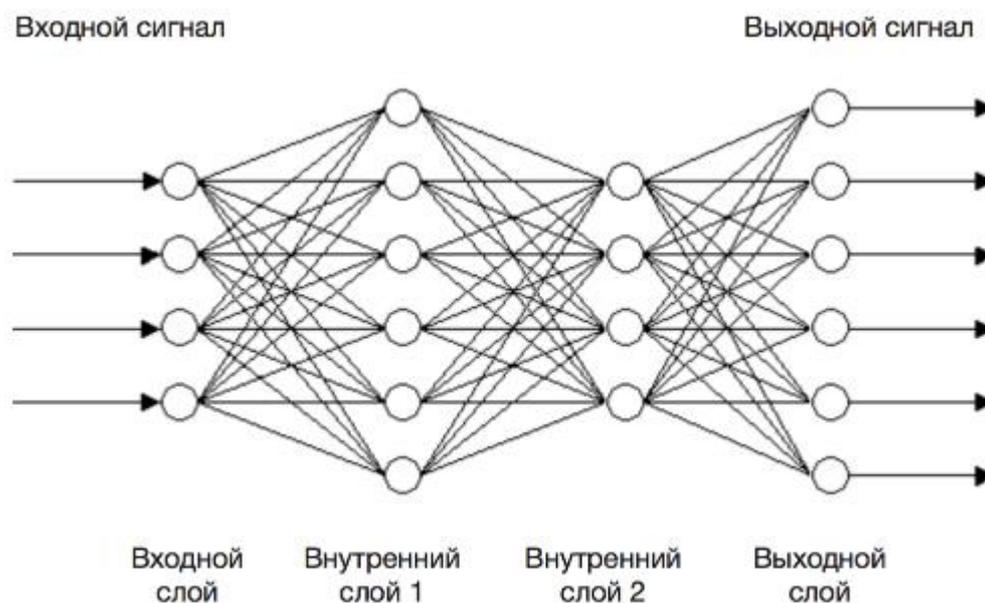


Рис. 1. Общая структура искусственной нейронной сети

Основными компонентами нейросетевых моделей являются:

1. Входной слой — принимает входные данные и передает их на обработку в последующие слои;
2. Скрытые слои — один или несколько слоев нейронов, которые обрабатывают информацию,

извлекая сложные характеристики из входных данных;

3. Выходной слой — производит конечный результат обработки данных, например, предсказание или классификацию;

4. Весовые коэффициенты — параметры, которые корректируются в процессе обучения модели, определяя силу связей между нейронами;
5. Функция активации — определяет, будет ли активирован нейрон на основании входных сигналов. Обычно используются функции ReLU, сигмоида, гиперболический тангенс и другие;
6. Функция потерь — оценивает, насколько точны предсказания модели, и используется для корректировки весов в процессе обучения;

Нейросетевые модели обучаются на основе данных, постепенно улучшая свою точность путем итеративного процесса, называемого обучением или тренировкой. Этот процесс включает в себя использование алгоритмов оптимизации, таких как градиентный спуск, для минимизации ошибки модели.

Основные этапы обучения нейросетевых моделей

1. Подготовка данных — перед началом обучения модели необходимо подготовить данные. Этот этап включает в себя сбор, очистку и преобразование данных. Важно обеспечить высокое качество и достаточное количество данных, так как это напрямую влияет на эффективность обучения модели. Основные шаги подготовки данных включают:

- Сбор данных: получение данных из различных источников, таких как базы данных, API, веб-скрейпинг и другие.
- Очистка данных: удаление шумов, дубликатов и исправление ошибок в данных.
- Преобразование данных: нормализация, стандартизация и преобразование данных в формат, удобный для подачи в модель.

2. Выбор архитектуры нейросети — архитектура нейросети определяет, как именно будут связаны и взаимодействовать между собой нейроны в модели. Существуют различные типы архитектур, каждая из которых подходит для решения определённых задач:

- Полносвязные сети (MLP): классические нейронные сети, в которых каждый нейрон одного слоя связан со всеми нейронами следующего слоя.
- Сверточные нейронные сети (CNN): используются в основном для обработки изображений и видеоданных.
- Рекуррентные нейронные сети (RNN): эффективны для работы с последовательными данными, такими как текст или временные ряды.
- Трансформеры: современные модели, которые показали высокую эффективность в задачах обработки естественного языка и других областях.

3. Определение функции потерь и оптимизатора;

4. Обучение модели — обучение модели включает в себя процесс итеративного обновления весов нейронов на основе данных и выбранного оптимизатора. Основные этапы обучения модели:

- Прямой проход (forward pass): вычисление выходов модели на основе текущих весов и входных данных.
- Обратный проход (backward pass): вычисление градиентов функции потерь по весам и их обновление с помощью оптимизатора.

5. Оценка и валидация модели — после обучения модели необходимо оценить её производительность на валидационных данных, которые не использовались при обучении. Это позволяет определить, насколько хорошо модель будет работать на новых, невиданных данных. Метрики оценки зависят от конкретной задачи и могут включать:

- Точность (accuracy): доля правильных предсказаний.
- F1-score: гармоническое среднее точности и полноты для задач классификации.
- R^2 : коэффициент детерминации для задач регрессии.

Нейросетевые модели в химической промышленности

Применение нейросетевых моделей в химической промышленности:

1. Оптимизация процессов — одним из основных направлений применения нейросетевых моделей в химической промышленности является оптимизация технологических процессов. Нейросети могут анализировать огромное количество данных, поступающих с датчиков и других источников, и на основе этого анализа предсказывать поведение системы. Это позволяет выявлять узкие места в производстве, оптимизировать параметры процессов и прогнозировать возможные сбои. Например, в процессах каталитического крекинга, где важны точные температурные и временные параметры, нейросетевые модели могут обеспечить оптимальные условия реакции, минимизируя затраты энергии и увеличивая выход целевых продуктов;

2. Моделирование химических реакций — моделирование химических реакций с помощью нейросетей позволяет значительно ускорить процесс разработки новых материалов и химических соединений. Традиционные методы моделирования требуют значительных вычислительных ресурсов и времени. Нейросети же могут обучаться на уже известных данных о реакциях и предсказывать результаты новых, что существенно сокращает время и стоимость исследований. Одним из примеров является использование глубоких нейросетей для прогнозирования результатов органических синтезов. Такие модели могут предсказывать, какие продукты образуются в результате тех или иных реакций, что помогает химикам в разработке новых лекарственных средств и материалов;

3. Контроль качества — контроль качества продукции является критически важным аспектом в химической промышленности. Нейросетевые модели могут анализировать данные с производственных линий в реальном времени, выявляя дефекты и отклонения от заданных параметров. Это позволяет оперативно

реагировать на возникшие проблемы и предотвращать выпуск бракованной продукции;

4. Предсказание свойств материалов — нейросетевые модели также широко используются для предсказания свойств новых материалов. Обучаясь на данных о свойствах известных веществ, нейросети могут предсказывать, какие свойства будут иметь новые, еще не синтезированные материалы. Это особенно важно в области разработки новых композитов, полимеров и других материалов с заданными характеристиками;

5. Управление логистикой и цепочками поставок — эффективное управление логистикой и цепочками поставок является важным фактором для химической промышленности. Нейросетевые модели могут анализировать данные о спросе, производственных мощностях, состояниях складов и транспортной инфраструктуры, предлагая оптимальные решения для управления запасами и поставками. Это позволяет минимизировать затраты на хранение и транспортировку, а также обеспечить бесперебойную работу производств;

Преимущества и недостатки внедрения нейросетевых моделей

Преимущества:

1. Увеличение эффективности: Нейросетевые модели помогают оптимизировать процессы, сокращать затраты и повышать выход продукции.
2. Улучшение качества: Модели могут выявлять дефекты и отклонения, обеспечивая высокий уровень контроля качества.
3. Ускорение исследований: Моделирование химических реакций и предсказание свойств материалов позволяют значительно ускорить процесс разработки новых продуктов.
4. Гибкость и адаптивность: Нейросети могут адаптироваться к изменениям в производственных процессах и быстро реагировать на изменения.

Недостатки:

1. Сложность внедрения: Интеграция нейросетевых моделей в существующие производственные процессы может быть сложной и требовать значительных инвестиций.
2. Качество данных: Для эффективной работы нейросетей необходимо большое количество качественных данных. Проблемы с

доступностью и качеством данных могут затруднить внедрение моделей.

3. Потребность в экспертах: Для разработки и поддержания нейросетевых моделей требуются высококвалифицированные специалисты в области машинного обучения и химии.

Заключение

Нейросетевые модели открывают новые возможности для химической промышленности, позволяя значительно повысить эффективность и качество производства, ускорить исследования и улучшить управление логистикой. Несмотря на существующие вызовы, преимущества, которые они предлагают, делают их незаменимыми инструментами в современном производстве. С развитием технологий и накоплением опыта в их применении, нейросети будут играть все более важную роль в химической промышленности, способствуя ее дальнейшему развитию и инновациям.

Список литературы

1. Искусственный интеллект : офиц. сайт. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Искусственный_интелект (дата обращения 16.2.2024).
2. Багаев И. И. Анализ понятий нейронная сеть и сверточная нейронная сеть, обучение сверточной нейросети при помощи модуля tensorflow // науч.-техн. журн. (Математическое и программное обеспечение систем в промышленной и социальной сферах). 2020. N1. С. 15 – 22. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=50010096>
3. Боженко П.П., Стативко Р.У. Краткая характеристика нейронных сетей. Реализация расширяемой нейронной сети // Вестник молодежной науки России : науч.-техн. журн. : электр. версия. 2019. N 5. С. 1. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44496710>
4. Близно М.В. Нейронные сети. Реализация нейронных сетей в MATLAB // науч.-техн. журн. (Искусственный интеллект. Теоретические аспекты, практическое применение). 2020. С. 23 – 26. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45586700>
5. Жмуровский К.В. Нейронные сети и как они работают: основные виды и этапы разработки нейронных сетей // науч.-техн. журн. (Современные тенденции и инновации в науке и производстве). 2023. С. 417.1 – 417.3. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=54308815>

УДК 66.087.97

Ильина С.И., Сахапов Д.Р., Маслова В.В., Быков В.И., Равичев Л.В.

Электромембранные процессы – задачи и решения

Ильина Светлана Игоревна – к.т.н., доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, electis@yandex.ru;

Сахапов Динар Рустемович – аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии, sahapov.dinar@mail.ru;

Маслова Василиса Владимировна – студент ТМ-46, vasilisamaslova@mail.ru;

Быков Владислав Игоревич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии, wladbig@gmail.ru;

Равичев Леонид Владимирович – д.т.н., заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии;

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

В работе приведена классификация электромембранных процессов, а также рассмотрены схемы их протекания. Отмечены области применения электродиализного разделения. Сделаны выводы о возможности использования обратного электродиализа как метода альтернативной энергетики.

Ключевые слова: Электромембранные процессы, электродиализ, обратный электродиализ.

Electromembrane processes - problems and solutions

Ilyina S.I.¹, Sakhapov D.R.¹, Maslova V.V.¹, Bykov V.I.¹, Ravichev L.V.¹

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

The article provides a classification of electromembrane processes, as well as diagrams of the course of the process. The areas of application of electro dialysis separation are noted. Conclusions are drawn about the possibility of using reverse electro dialysis as an alternative energy method.

Key words: Electromembrane processes, electro dialysis, electro dialysis turnover.

Введение

Поиск энерго- и ресурсосберегающих решений в современном мире стал основой для разработки любых технологических процессов. В этом контексте часто в производстве используются мембранные методы. Существует некий стереотип, что мембранные технологии — это способ водоподготовки и очистки сточных вод. Несмотря на то, что в большинстве случаев так оно и есть – мембраны могут применяться и для решения других практических задач. И в этой связи особенно хочется отметить электромембранные процессы.

Теоретическая часть

Во-первых, определимся, что мы подразумеваем под электромембранными процессами. Это такие процессы, в которых осуществляется перенос через мембрану под действием разности потенциалов. Следующим пунктом к рассмотрению являются сами электромембранные процессы. В общем случае их разновидностей достаточно много. Практически все из них протекают под действием нескольких факторов: разность концентраций и разность потенциалов; разность давлений и разность потенциалов. Но, в общем, их можно разделить на баромембранные процессы, протекающие в электрическом поле, мембранные электролиз (рис. 1) и электродиализ.

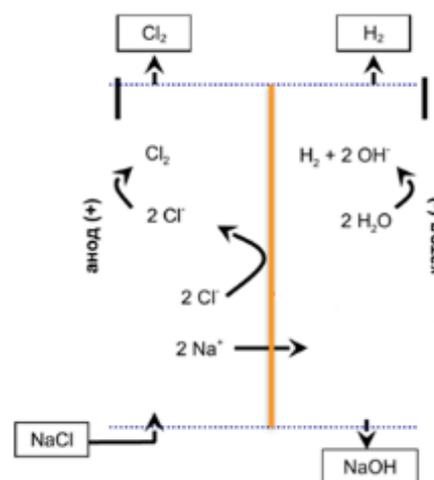


Рис. 1. Процесс мембранного электролиза.

Последний является совокупностью ряда процессов электромембранного разделения.

Сюда относят [1]:

- ED – вид электродиализного аппарата представляет собой ячейку из последовательно расположенных чередующихся катионо- и анионообменных мембран, заключенных между двумя электродами (рис.2). Необходимо отметить, что более жесткие требования по коррозионной стойкости предъявляются к аноду. Зачастую катод может быть изготовлен из нержавеющей стали. Установка аппарата не имеет реверса потоков (гидравлического, электрического).

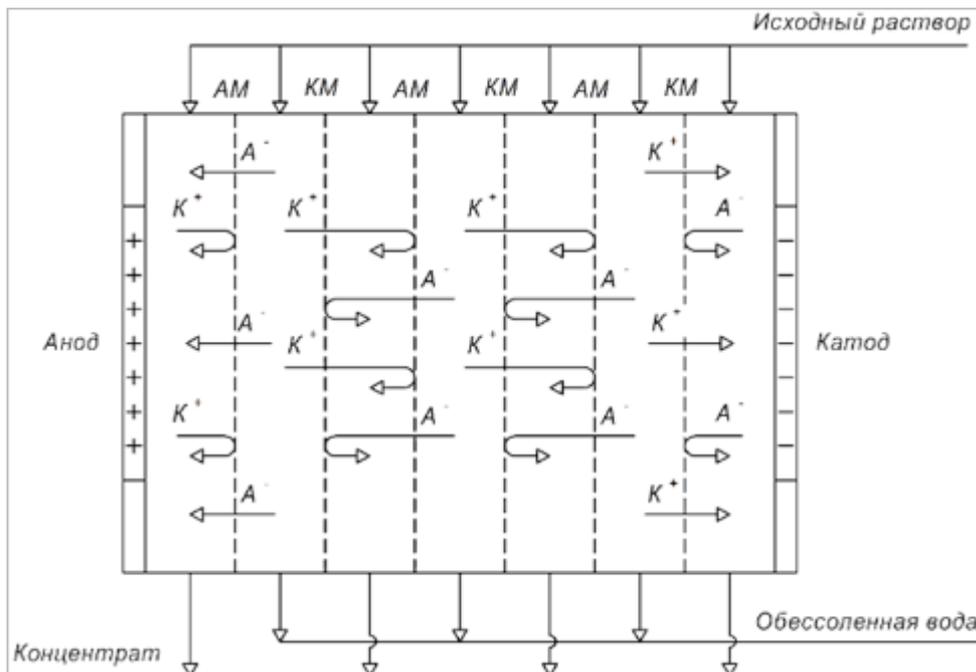


Рис. 2. Схема процесса электродиализа в многокамерном аппарате.

- EDR – конструкция аналогична ED. Данный тип аппаратов имеет самое популярное место, так как в установках данного типа присутствует реверс потоков, смена полярности. Такая особенность конструкции позволяет избежать излишнего отложения солей на поверхности мембран, что делает его наименее эффективным и удобным для использования.

- EDA – тип данных установок схож с EDR, за исключением асимметричного ЭД.

- EDI – вид установок представляет из себя аппараты электродиализа, ячейки которого заполнены ионообменной смолой (рис.3). Подобные установки широко используются на водоподготовительных системах, последней ступенью, при необходимости получения сверхочищенной воды для котлов, либо на различных ТЭЦ.

- EDB – аппараты представляют из себя ячейки с биполярными мембранами. Такое решение используется для получения кислот и щелочей.

- DD(E) – особенностью данных аппаратов является диффузионный диализ. Отличительной чертой ячеек является использование мембран одного типа, например, анионообменных. Применяется для выделения кислот из смесей, в которых присутствует большое количество различных компонентов цветных металлов, к примеру, разделение каучуколатексных смесей.

- ВСЕ – установки включают в себя блочно-камерный тип модуля. Подобные ячейки максимально просты в конструкции, а также позволяют использовать всю площадь мембран. Особенностью процесса является в том, что поток воды постоянно проходит в ячейки и деминерализуются, тем самым обогащая концентрат, находящийся в соседней камере. Применяется, к примеру, для уменьшения количества соли в океанской воде.

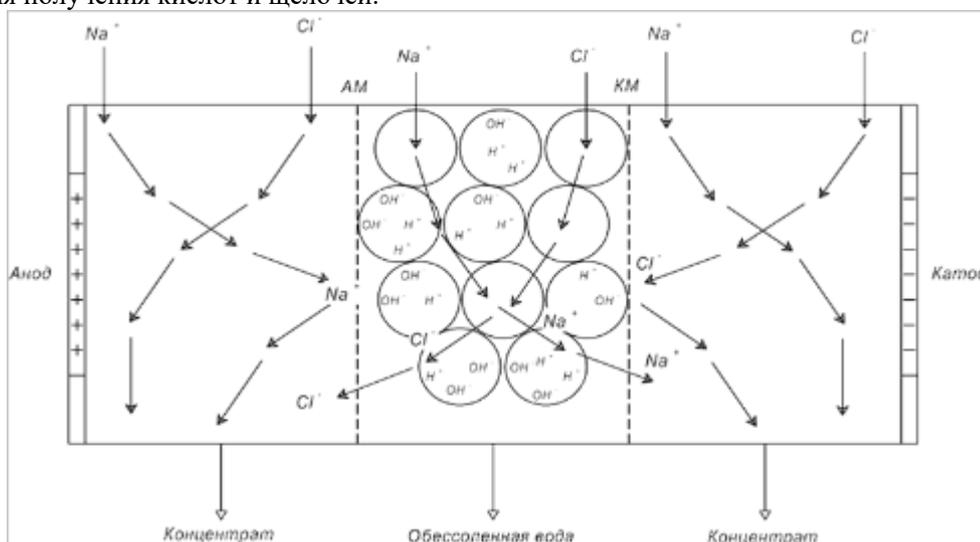


Рис. 3. Схема процесса электродеионизации.

• BALC – аппараты включают различные комбинации ионнообменных и нейтральных мембран. Подобные установки используются для возобновления химикатов из сульфатных варочных щелков.

Очевидно, что многообразие вариаций ЭМП позволяет решать различные технологические задачи. И помимо обессоливания здесь нужно отметить получение концентрированных растворов (альтернатива процессу выпаривания), отделение электролитов от неэлектролитов (широко используется в переработке молочных продуктов), получения кислоты и щелочи (с помощью биполярных мембран), получения деионизованной воды (сопротивление до 16 МОм).

Такие возможности не являются конкурентными обратному осмосу, который занял лидирующие позиции в мембранном опреснении. Кроме того, обратный электродиализ (рис. 4) является одним из способов получения электричества, относящийся к методам альтернативной энергетики.

Хочется отметить, что в настоящее время (при современном уровне цен на нефть, газ и другие невозобновляемые природные энергоносители) данный метод является убыточным, однако, несмотря на это, так как этот метод производства энергии, то необходимо о нем помнить и уметь рассчитывать. Здесь хотелось бы вспомнить о применении тепловых насосов: в середине 20-го века их применение было

оправдано при небольших значениях депрессии в выпарке – это ограничило их применение в промышленности. Но при нынешних соотношениях цен на подготовку пара и электронагрев применение теплового насоса становится выгодным при разности температур кипения низколетучего и низкокипящего веществ до 25-30 К.

Поэтому, возможно, при дальнейшем изменении цен, получение энергии методом обратного электродиализа будет актуальным.

Конечно, существует ряд ограничений применения электромембранных методов в целом и электродиализа в частности. И одним из них является термическая неустойчивость процесса при повышенных температурах. На наш взгляд решением этого может быть создание ионообменных материалов на основе органических соединений (к примеру, силиконов).

Следующий момент – это возможность планирования эксперимента. На кафедре процессов и аппаратов химической технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был предложен подход, аналогичный расчету тепло- и массообменных процессов, для описания электрических явлений, заключающийся в подобном преобразовании уравнения конвективной электропроводности к анализу соответствующих чисел подобия.

В общем, можно представить пути развития электродиализа и всех электромембранных процессов в виде схемы, представленной на рисунке 5.

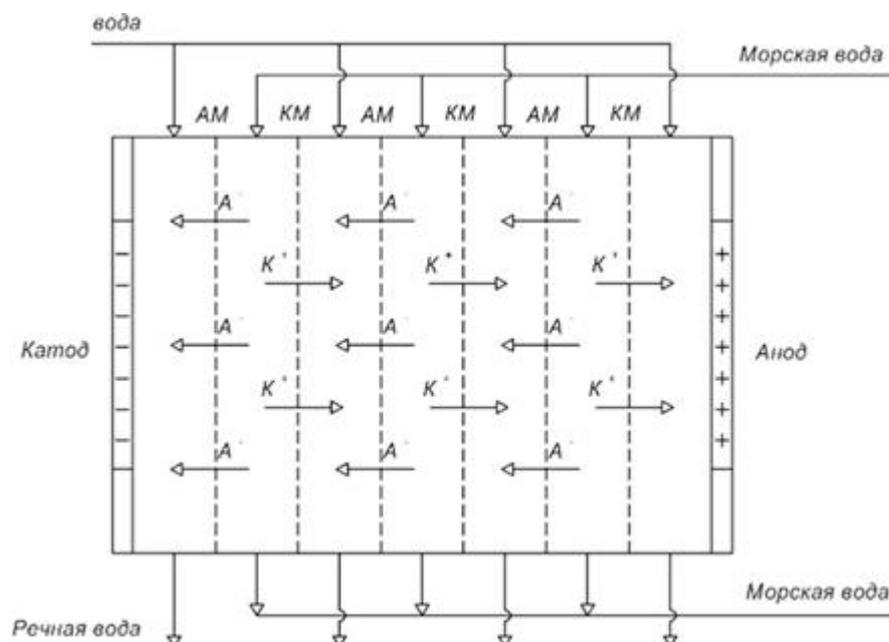


Рис. 4. Схема процесса обратного электродиализа.



Рис. 5. Направления развития электродиализа [2].

Заключение

Проведённые опыты показывают, что данный метод возможно использовать для определения граничных условий. Также в перспективе предлагается его использование для создания универсального математического описания.

Таким образом, электромембранные методы разделения являются перспективной технологической, направленной, как на решение

задач по производству необходимой продукции, так и сохранению экологической безопасности.

Список литературы

1. Пилат Б.В. Основы электродиализа. – М.: Аваллон, 2004. – 456с.
2. Быков В.И., Ильина С.И., Логинов В.Я., Равичев Л.В., Свитцов А.А. Электродиализ: история и перспективы развития // Вестник технологического университета., 2021 – С. 5-10.

УДК 66.094.258.097

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Шевченко А.А., Ненашев Д.И.

Синтез цеолитсодержащего нанокатализатора PtCu-ZSM-5 и исследование его активности и стабильности в реакции дегидрирования пропана в пропилен

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

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

Шевченко Анна Анатольевна – аспирантка 2 года обучения кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Ненашев Даниил Игоревич – студент группы К-45 кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

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

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

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

Исследована активность, селективность и стабильность работы катализаторов Pt-Cu/ZSM-5, полученных методом пропитки, в реакции неокислительного дегидрирования пропана.

Ключевые слова: дегидрирование пропана, цеолиты MFI, кинетика, моделирование, автоматическое регулирование.

Synthesis of the zeolite-containing nanocatalyst PtCu-ZSM-5 and investigation of its activity and stability in the reaction of dehydrogenation of propane into propylene

Pisarenko E.V.¹, Ponomaryov A.B.², Shevchenko A.A.¹, Nenashev D.I.¹.

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

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

The activity, selectivity and stability of Pt-Cu/MFI catalysts obtained by impregnation in the reaction of non-oxidative propane dehydrogenation have been studied.

Keywords: propane dehydrogenation, MFI zeolites, kinetics, modeling, automatic regulation.

Введение

Дегидрирование легких алканов C₃-C₄ является альтернативной промышленной технологией получения пропилена и бутилена. Известны 8 промышленных технологий дегидрирования легких алканов C₃-C₄: Catofin, Oleflex, STAR, FBD-4, PDH, ADHO, FCDh, K-PRO. Традиционные катализаторы дегидрирования n-алканов показывают невысокую активность, селективность, стабильность и требуют проведения частых регенераций [1]. Перспективными нанокатализаторами дегидрирования пропана и бутана являются катализаторы на основе Pt, промотированные Sn, Zn, Cu, Co, Ce, Ge, Ga, In, Fe, Mn [2-3]. В качестве носителей катализаторов могут применяться оксиды кремния, алюминия, цеолиты различных типов Beta, ZSM-5, MOR, Y, мезопористые материалы MCM-22, MCM-41, наноуглеродные материалы, и т.д.

Экспериментальная часть

Для приготовления катализатора дегидрирования пропана использовали цеолит структуры MFI, SiO₂/Al₂O₃=80. Влагоемкость цеолита составляла 60%. В цеолит по влагоемкости вводили 2% Na, путем добавления раствора NaCl, постоянно дробя и перемешивая смесь на водяной бане. Процесс продолжался до тех пор, пока цвет порошка не менялся. После сушки на водяной бане образец сушили 1 ч при 150 °С, затем прокаливали при температуре 400 °С в течение 1 ч. После

прокаливания образец промыли дистиллированной водой. Промытый образец просушивали 1 ч при 150 °С. Нанесение 0,25%Cu (промотор) и 0,25% Pt (активный компонент) осуществляли методом влажной пропитки. В качестве растворов прекурсоров использовали 0,02 г Cu(NO₃)₂*3H₂O в 0,28 мл H₂PtCl₆*6H₂O (с концентрацией 23,98 г/л) соответственно. После соединения получившегося раствора с исходным порошком, полученную пасту выпаривали на водяной бане. Полученный катализатор сушили 1 ч при 150 °С и прокаливали при температуре 500 °С в течение 1 ч.

Физико-химический анализ

Дисперсность Pt определяли методом импульсной хемосорбции СО. Около 300 мг образца помещали в кварцевый микрореактор с внутренним диаметром 4 мм, нагревали до 200 °С со скоростью 10 мл/мин. С интервалом в 3 мин в виде импульсов вводили смесь He с 9,4% СО, объемом 0,24 мл. Воздействие импульсами СО продолжалось до тех пор, пока центры хемосорбции не были насыщены. Концентрацию СО в отходящем потоке реактора контролировали с помощью детектора по теплопроводности (TCD). Молярное количество хемосорбированного СО было рассчитано по площадям сигналов TCD. По итогам хемосорбционного анализа, дисперсность платины в образце составила 49,3 %, что является хорошим

результатом и говорит о большом количестве свободных платиновых центров.

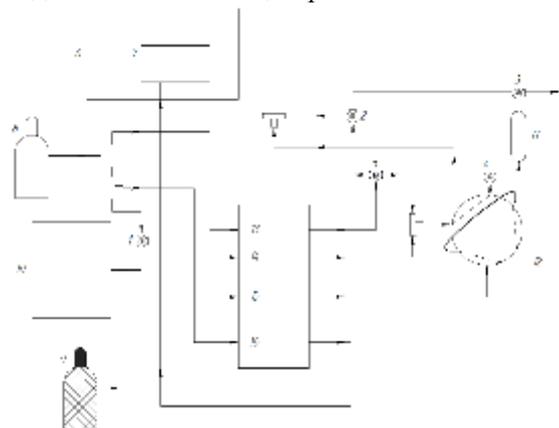


Рис. 1. Схема установки для определения дисперсности платины. 1 – 5 – трехходовые вентили; 6 – хроматограф; 7 – Детектор ДТП; 8 – баллон с He; 9 – баллон с CO; 10 – генератор водорода; 11 – реактор; 12 – сброс CO; 13 – 16 – каналы подачи He, H₂, CO.

Рентгенофлуоресцентный анализ проводили, чтобы узнать химический состав полученного образца катализатора. Предварительно была изготовлена таблетка, содержащая 0,15 г образца и 1,5 г борной кислоты. Результаты анализа представлен в табл. 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

| Элемент | Содержание, масс. % |
|---------|---------------------|
| Si | 44,59 |
| Al | 1,12 |
| Na | 2,00 |
| Cu | 0,29 |
| Pt | 0,28 |
| Cl | 0,15 |
| Fe | 0,06 |

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе STA-200 компании JINAN SYEEYO INSTRUMENTS COLTD. Анализ показал, что содержание кокса в образце после 8 ч реакции составило 1,30%, что может говорить о низком закоксовывании катализатора.

Каталитический эксперимент

Процесс неокислительного дегидрирования пропана в пропилен проводили в проточном реакторе непрерывного действия со стационарным слоем катализатора при температуре 570°C, давлении 1,0 атм, расходе сырья 3 ч⁻¹, мольном отношении H₂/C₃H₈ 0-0,8. Анализ продуктов реакции осуществляли газохроматографически (Кристалл 5000.2). Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Конверсию пропана ($X(C_3H_8)$), селективность по пропилену ($S(C_3H_6)$) и выход продукта ($Y(C_3H_6)$), рассчитывают по следующим формулам:

$$X(C_3H_8), (\%) = \frac{n_{исх.вещ}^{исх} - n_{исх.вещ}^{кон}}{n_{исх.вещ}^{исх}} \cdot 100\%$$

$$S(C_3H_6), (\%) = \frac{n_{прод.}^{кон}}{n_{исх.вещ}^{исх} - n_{исх.вещ}^{кон}} \cdot 100\%$$

$$Y(C_3H_6), (\%) = \frac{n_{прод.}^{кон}}{n_{исх.вещ}^{исх}} \cdot 100\%$$

где $n_{исх.вещ}^{исх}$ и $n_{исх.вещ}^{кон}$ – число молей исх. на входе на выходе из реактора, соответственно;

$n_{прод.}^{кон}$ – число молей продукта на выходе из реактора.

Результаты анализа продуктов реакции представлены на рисунке 3.

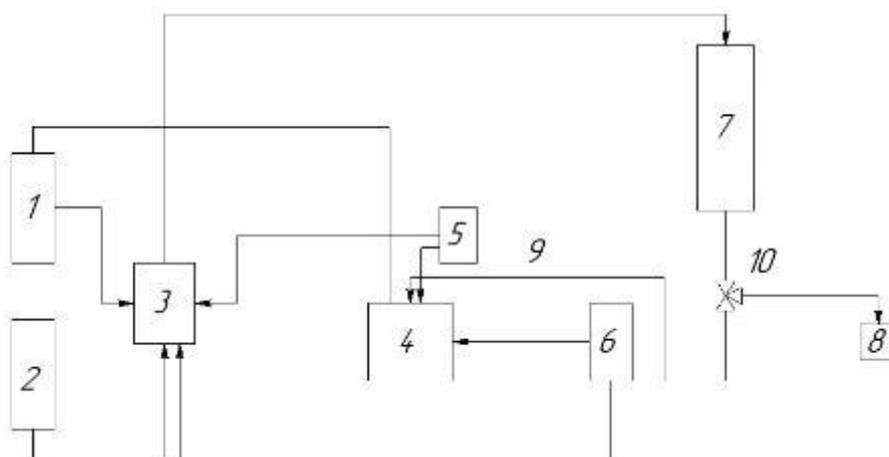


Рисунок 2. Схема установки реактора 1 – баллон с азотом; 2 – баллон с пропаном; 3 – формирователь газовых потоков; 4 – хроматограф; 5 – компрессор; 6 – генератор водорода; 7 – реактор; 8 – выход газа; 9 – линия обогрева, 10 – трехходовой вентиль.

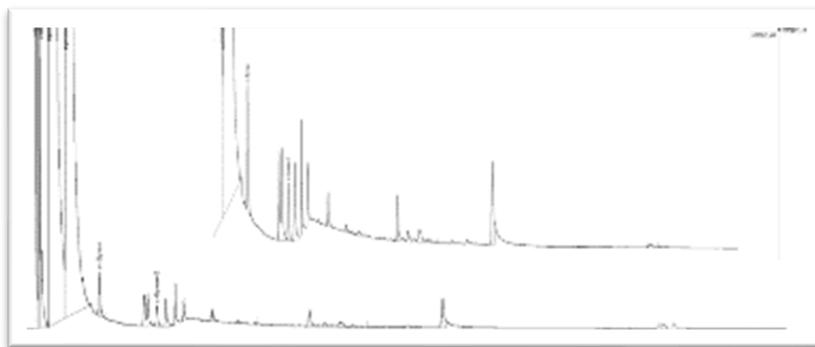


Рисунок 3. Хроматограмма продуктов реакции через 8 часов после запуска

Результаты и их обсуждение.

Показано, что образец катализатора (0.25Pt0.25Cu)-ZSM-5 проявляет высокую активность и хорошую стабильность в реакции дегидрирования пропана начальная удельная активность и константа дезактивации составили $4,35 \frac{\text{моль}}{\text{г-атом Pt} \cdot \text{с}}$ и $0,038 \text{ ч}^{-1}$ соответственно.

На основании экспериментальных данных рассчитаны значения конверсии пропана $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ – 37,72%, селективности по пропилену $S_{\text{C}_3\text{H}_6}$ – 87,04% и выход продукта $Y_{\text{C}_3\text{H}_6}$ – 32,83%, что является хорошим результатом.

Заключение

Исследование процесса дегидрирования легких алканов имеет большое значение для промышленности, так как позволяет получать ценные олефины из доступного сырья. Новые катализаторы на основе Pt, промотированные различными металлами, позволяют повысить производительность и стабильность процессов дегидрирования алканов $\text{C}_3\text{-C}_4$.

Список литературы

1. Andrey V. Ponomaryov^a, Andrei V. Smirnov^{b c}, Elena V. Pisarenko^d, Mikhail V. Shostakovskiy^a PtSn/MFI catalysts for propane dehydrogenation prepared by an impregnation–

calcination–washing method // Applied Catalysis A: General Volume 673, 5 March 2024, 119588

2. E.V. Pisarenko, A.B. Ponomarev, A.V. Smirnov, V.N. Pisarenko, A.A. Shevchenko Prospects for Progress in Developing Production Processes for the Synthesis of Olefins Based on Light Alkanes// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56. N. 5. P. 687-722.
3. A.B. Ponomaryov, A.V. Smirnov, E.V. Pisarenko, M.V. Shostakovskiy Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation //Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 339. P. 112010.
4. Е.В. Писаренко, А.Б. Пономарев, А.А. Шевченко Изучение кинетики реакции неокислительного дегидрирования пропана в пропилен на катализаторах Pt-Cu-Zn/ZSM-5 // Математические методы в технологиях и технике. 2023. №1. С. 1-7.
5. Патент РФ 2751701 Пономарев А.Б., Смирнов А.В., Шостаковский М.В., Писаренко Е.В. Катализатор дегидрирования пропана и способ получения пропилена с его использованием. Заявл. 2020138961 от 27.11.2020, Оpubл. 15.07.2021, бюл № 20.

УДК 66.094.258.097

Писаренко Е.В., Пономарев А.Б., Редюк Д.А.

Моделирование процесса неокислительного дегидрирования пропана на нанокатализаторе PtSnCu/MFI, полученного методом пропитки

Писаренко Елена Витальевна – доктор технических наук, профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: evpisarenko@mail.ru;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Пономарев Андрей Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН;
ФГБУН «ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН»,
Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

Редюк Дарья Александровна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Методом пропитки синтезирован цеолитсодержащий нанокатализатор PtSnCu/MFI для процесса неокислительного дегидрирования пропана. Проведен каталитический эксперимент в проточном трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при давлении 1 атм, температуре 570 °С, расходе сырья 28 ч⁻¹. Проанализирована активность, селективность и стабильность работы нанокатализатора PtSnCu/MFI. Рассчитана константа дезактивации нанокатализатора PtSnCu/MFI. Построены регрессионные модели для расчета конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода пропилена от времени реакции. Методом наименьших квадратов оценены параметры моделей.

Ключевые слова: дегидрирование пропана, цеолиты MFI, метод пропитки, дезактивация, моделирование.

Simulation of the process of non-oxidative propane dehydrogenation over PtSnCu/MFI nanocatalyst prepared by impregnation methodPisarenko E.V.¹, Ponomaryov A.B.², Redyuk D.A.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.² Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia.

Zeolite-containing PtSnCu/MFI nanocatalyst for the process of non-oxidative propane dehydrogenation has been synthesized by impregnation method. Catalytic experiment was carried out in a flow tubular reactor with a stationary catalyst bed at a pressure of 1 atm, a temperature of 570 °C and weight hourly space velocity of 28 h⁻¹. The activity, selectivity and stability of the PtSnCu/MFI nanocatalyst were analyzed. The deactivation constant of the PtSnCu/MFI nanocatalyst has been calculated. Regression models have been constructed to calculate propane conversion, propylene selectivity and propylene yield from reaction time. The parameters of the models were estimated using the least squares method.

Keywords: propane dehydrogenation, MFI zeolites, impregnation method, deactivation, modeling.

Введение

Пропилен является одним из ключевых веществ нефтеперерабатывающей промышленности. На текущий момент пропилен производится в процессах нефтегазовой переработки, таких как каталитический крекинг, паровой крекинг. Для требуемых значений роста производства этих процессов недостаточно и большие надежды возлагаются на развитие технологии каталитического дегидрирования пропана. Основные проблемы этой технологии заключаются в невысокой активности и селективности работы катализаторов, быстрой дезактивации катализаторов и необходимости их частых регенераций. Они обуславливаются сильным коксообразованием и спеканием, быстро дезактивирующими катализатор.

Процесс PDH (дегидрирования пропана) частично основан на разработанной компанией Linde технологии парового риформинга, в то время как конечная стадия процесса (разделение продукта) основана на разработанной компанией Linde технологии получения этилена. Промышленные катализаторы дегидрирования основаны на PtSn/ZrO₂

катализаторах. Трубчатый реактор с неподвижным слоем работает при температуре 550-650°C, катализаторы периодически регенерируются воздухом. При изотермическом режиме процесса можно достичь селективности по пропилену более чем 90%. Срок службы катализатора может превышать два года благодаря пониженному накоплению кокса и низкой скорости дезактивации. [1]

Добавление промоторов является одной из наиболее эффективных стратегий регулирования активного центра для ингибирования спекания и отложения кокса. Был разработан способ синтеза каталитических систем: метод пропитки-прокаливания-промывки (ICW) [2,3]. Предлагается новая стратегия диспергирования каталитически активных металлов, таких как Pt, на носителях MFI, позволяющая получать более стабильные и активные катализаторы дегидрирования легких алканов. Разработанный метод может быть применен к различным промоторам, носителям и является усовершенствованием традиционного метода влажной пропитки. Благодаря ему наночастицы

промоторов могут быть равномерно распределены на носителе, что значительно улучшает свойства катализатора.

Экспериментальная часть

Методом пропитки синтезировали нанокатализатор PtSnCu/MFI дегидрирования пропана. За основу взяли цеолит ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$, предварительно прокалённый при 600°C ; методом пропитки ввели 2% Na и 0,25%Cu, затем, прокалили при 400°C , промыли и просушили при 150°C . Ввели методом пропитки 0,25% Pt и 0,25%Sn, после чего образец прокалили при 500°C . На приборе ThermoScientific ARL PERFORM'X с родиевой трубкой и мощностью 3.5 кВт проведен рентгенофлуоресцентный анализ. Элементный состав катализатора, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав синтезированного катализатора

| Элемент | Содержание, мас.% |
|---------|-------------------|
| Si | 44,73 |
| Al | 1,04 |
| Na | 0,98 |
| Sn | 0,15 |
| Cu | 0,21 |
| Pt | 0,26 |
| Cl | 0,13 |
| Fe | 0,05 |

Эксперимент по изучению активности и стабильности полученного модифицированного катализатора типа MFI проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора. Условия проведения процесса: температура 570°C , давление 1 атм, расход сырья 28 ч^{-1} . Анализ состава продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа (Кристалл 5000.2) в программе «Хроматэк Дистилляция». Анализ проводили с использованием хроматографической колонки CP-Al₂O₃/KCl длиной 25 м, диаметром 0,32 мм и толщиной слоя 5 мкм.

После проведения каталитического эксперимента рассчитывали содержание кокса в нанокатализаторах. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA-200 компании JINAN SYEEYO INSTRUMENTS CO.,LTD. (Китай). В течение реакции происходит дезактивация катализаторов из-за образования кокса – 1,25 % за 8 ч.

Константу дезактивации катализатора

Таблица 2. Значения коэффициентов в уравнениях регрессии для расчета конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода по пропилену для синтезированного нанокатализатора

| Параметр | Конверсия пропана, % | Селективность по пропилену, % | Выход по пропилену, % |
|----------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------|
| b ₀ | 33,168308331 | 94,017865756 | 31,454084131 |
| b ₁ | -2,056754007 | 4,064030504 | -1,60582052 |
| b ₂ | 0,30529539 | -2,809289629 | 0,207685905 |
| b ₃ | -0,018343939 | 0,945615671 | -0,01190315 |
| b ₄ | - | -0,166776249 | - |
| b ₅ | - | 0,014763822 | - |
| b ₆ | - | -0,00051726 | - |

рассчитывали по уравнению:

$$[(1-X_f)/X_f]/[(1-X_{in})/X_{in}]=e^{K_d t} \quad (1)$$

где, K_d – константа дезактивации, ч⁻¹;

X_{in} – конверсия начальная, %;

X_f – конверсия конечная, %;

t – время, ч,

Рассчитанная по (1) константа дезактивации катализатора составила $0,03\text{ ч}^{-1}$. Таким образом, установлено, что катализатор, полученный методом пропитки, показывает стабильную работу в реакции неокислительного дегидрирования пропана.

Графики зависимости конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода по пропилену от времени проведения реакции для синтезированного катализатора представлены на рис.1.

В общем виде конверсия пропана (X), селективность по пропилену (S) и выход по пропилену (Y) описываются следующими уравнениями:

$$X = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t \quad (2)$$

$$S = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 + b_4 t^4 + b_5 t^5 + b_6 t^6 \quad (3)$$

$$Y = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 \quad (4)$$

где t – время,

а b₀, b₁ и т.д. – коэффициенты уравнения регрессии.

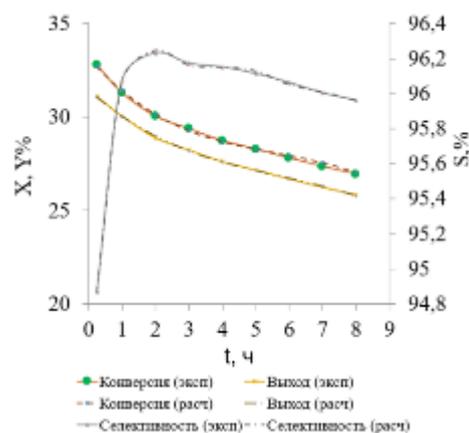


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода по пропилену от времени реакции.

Методом нелинейных наименьших квадратов оценены значения коэффициентов уравнений регрессии, представленные в таблице 2.

Тогда уравнения регрессии для расчета конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода по пропилену для синтезированного катализатора принимают вид (5)-(7):

$$X = 33,168 - 2,057t + 0,305t^2 - 0,0185t^3 \quad (5)$$

$$S = 94,018 + 4,064t - 2,809t^2 + 0,946t^3 - 0,167t^4 + 0,015t^5 - 0,0005t^6 \quad (6)$$

$$Y = 31,454 - 1,606t + 0,208t^2 - 0,012t^3 \quad (7)$$

Анализ результатов моделирования представлен в таблице 3. Абсолютная и относительная ошибки рассчитываются по уравнениям (8) и (9).

$$\Delta x_{\text{абс}} = |x_{\text{практ}} - x_{\text{теор}}| \quad (8)$$

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{\Delta x_{\text{абс}}}{x_{\text{практ}}} \times 100\% \quad (9)$$

Таблица 3. Сравнение абсолютной и относительной ошибок для конверсии пропана, селективности по пропилену и выхода по пропилену для синтезированного катализатора

| Время, ч | Конверсия пропана, % | | Селективность по пропилену, % | | Выход по пропилену, % | |
|----------|----------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | Абсолютная ошибка | Относительная ошибка, % | Абсолютная ошибка | Относительная ошибка, % | Абсолютная ошибка | Относительная ошибка, % |
| 0,25 | 0,103 | 0,313 | 0,002 | 1,79E-05 | 0,025 | 0,079 |
| 2 | 0,106 | 0,353 | 0,014 | 1,42E-04 | 0,088 | 0,304 |
| 4 | 0,067 | 0,233 | 0,001 | 1,41E-05 | 0,018 | 0,065 |
| 8 | 0,067 | 0,247 | 0,002 | 1,57E-05 | 0,035 | 0,135 |

В ходе регрессионного анализа установлено, что рассогласование между экспериментальными и расчетными данными незначительно, при этом абсолютная ошибка не превысила 0,13, а относительная – 0,4%. Это свидетельствует о том, что предложенные модели хорошо описывают реальный процесс дегидрирования пропана на исследуемом катализаторе.

Заключение

В результате реакции неокислительного дегидрирования пропана, проведенной на синтезированном катализаторе, средняя конверсия пропана за 8 ч составила 28,7%, селективность по побочным продуктам реакции - не более 4%. Константа дезактивации катализатора составила 0,03 ч⁻¹, что подтверждает стабильность работы синтезированного нанокатализатора в реакции неокислительного дегидрирования пропана.

Список литературы

1. Писаренко Е. В., Пономарев А. Б., Смирнов А. В., Писаренко В. Н., Шевченко А. А. Перспективы развития процессов и производств получения олефинов на основе легких алканов // Теоретические основы химической технологии, 2022. Т. 56. № 5. С. 559–595
2. A.B. Ponomaryov, A.V. Smirnov, E.V. Pisarenko, M.V. Shostakovsky Enhanced Pt dispersion and catalytic properties of NaCl-promoted Pt/MFI zeolite catalysts for propane dehydrogenation // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 339. P. 112010.
3. A.B. Ponomaryov, A.V. Smirnov, E.V. Pisarenko, M.V. Shostakovsky PtSn/MFI catalysts for propane dehydrogenation prepared by an impregnation–calcination–washing method // Applied Catalysis A: General. 2024. V 673. P 119588

УДК: 541.136

Рыбакова А.Л., Спешилов И.О., Пичугов Р.Д., Антипов А.Е.

Влияние бромсвязывающего агента на характеристики водородно-броматной батареи

Рыбакова Александра Львовна – магистрант 2-го года обучения кафедры ИМиЗК, инженер-исследователь НОЛ ЭМХИТ; sashulia.com@gmail.com

Спешилов Иван Олегович – к.т.н., научный сотрудник НОЛ ЭМХИТ

Пичугов Роман Дмитриевич – к.ф.-м.н., доцент ПИШ ХИМ, ведущий научный сотрудник НОЛ ЭМХИТ

Антипов Анатолий Евгеньевич – д.х.н., профессор НОЛ ЭМХИТ

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

Работа посвящена исследованию влияния бромсвязывающего агента БСА на мощностные характеристики водородно-броматной проточной редокс-батареи в процессе разряда. Также оценено влияние концентрации добавки на физические и реологические характеристики электролита.

Ключевые слова: водородно-броматная проточная редокс-батарея, бромсвязывающий агент, спектрофотометрия, удельная мощность.

Effect of bromine binding agent on the performance of a hydrogen-bromate battery

Rybakova A.L., Speshilov I.O., Pichugov R.D., Antipov A.E.

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

The work is devoted to studying the influence of the bromine binding agent BSA on the power characteristics of a hydrogen-bromate redox flow battery during the discharge process. The influence of additive concentration on the physical and rheological characteristics of the electrolyte was also assessed.

Key words: hydrogen-bromate redox flow battery, bromine binding agent, spectrophotometry, specific power.

Введение

Реализующаяся в настоящее время глобальная перестройка энергетического рынка подразумевает всё более возрастающую роль возобновляемых источников энергии. Их прерывистый характер генерации электроэнергии требует включения систем накопления энергии в электрическую сеть для запасаания излишков произведенной энергии и их использования в периоды, когда производство ограничено. Для этой цели проточные редокс-батареи (ПРБ) рассматриваются многими как многообещающая технология хранения энергии в течение нескольких дней или даже недель. ПРБ демонстрируют ряд преимуществ, таких как возможность модульной установки и независимого изменения выходной мощности и энергоёмкости за счет варьирования размера и количества ячеек в батарее мембранно-электродных блоков и изменения объема электролита, соответственно. Более того, ПРБ имеют более длительный срок службы по сравнению с литий-ионными батареями [1].

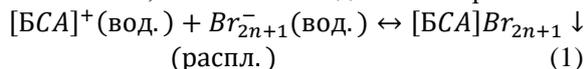
Проточная водородно-броматная батарея (ВБПРБ) представляет собой один из перспективных вариантов гибридных источников энергии. По сравнению с уже существующими ванадиевыми и водородно-бромными ПРБ они имеют преимущество в виде значительно большей энергоёмкости благодаря 6-тиэлектронному процессу восстановления бромат-анионов [2]. Тем не менее, процесс работы ВБПРБ основан на химической стадиях образования коррозионноактивного молекулярного брома и его электрохимическом восстановлении на электроде.

Контролировать содержание молекулярного брома, с одной стороны, можно регулированием скоростей этих стадий, а с другой, введением в состав электролита бромсвязывающего агента (БСА).

Комплексообразователи связывают бром в несмешивающейся фазе и, следовательно, могут снижать давление паров брома и приводить к увеличению практического диапазона использования концентрации броматного электролита. Таким образом, БСА могут усиливать безопасность и конкурентоспособность батареи за счет значительного снижения стоимости компонентов [3].

Бромсвязывающий агент (БСА) представляет собой соли четвертичных аммонийных соединений, используемые для связывания летучего брома Br_2 в водных электролитах проточных цинк-бромных и водородно-бромных ПРБ. В этих батареях положительные полуэлементы работают с бромсодержащими электролитами, а реакции основаны на окислительно-восстановительной паре бром/бромид [4-6]. В водных электролитах Br_2 и бромид образуют дополнительные соединения, образующие полибромидные анионы Br_{2n+1}^- , такие как трибромид (Br_3^-), пентабромид (Br_5^-) и гептабромид (Br_7^-), которые растворимы в водных растворах [7]. При добавлении катионов $[\text{BSA}]^+$ эти полибромиды экстрагируются в расплавленную солевую фазу, которая служит источником брома и энергии [8]. В то время как бромидные соли многих соединений $[\text{BSA}]\text{Br}$ хорошо растворимы в водных растворах, полибромидная форма БСА-полибромида плохо растворима в водной фазе.

Равновесие растворимости показано в уравнении (1). Расплавленная соль выпадает в осадок, образуя дополнительный, тяжелый и жидкий электролит.



В данной работе исследованы свойства этих сплавленных солевых фаз (плотность, вязкость) для различных концентраций, а также влияние концентрации БСА (бромид 1-(2-метокси-2-оксоэтил)пиридиния) на характеристики ВБПРБ.

Экспериментальная часть

Для оценки влияние введения добавки на электролит в работе были определены характеристики раствора БСА, такие как плотность и вязкость. Вязкость определяли капиллярным методом, плотность - гравиметрически. Для этого были приготовлены водные растворы с содержанием БСА 0.25, 0.5 и 1М. Фиксировалось время прохождения анализируемого раствора по трубкам и пересчитывалось по уравнению Пуазейля в значение вязкости (рис.1).

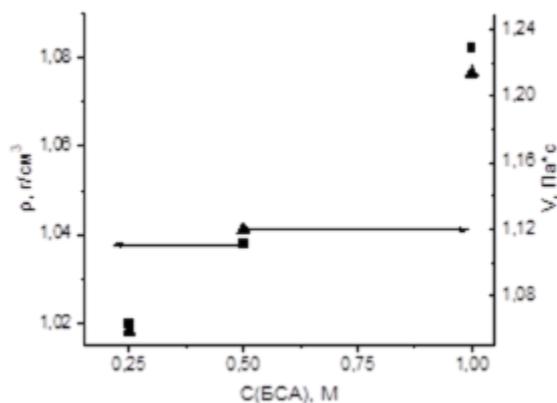


Рисунок 1. Зависимость плотности и вязкости раствора БСА от концентрации.

Увеличение концентрации БСА с 0.25 до 1М повышает плотность раствора на 0.062 г/см³ и вязкость на 0.155 Па*с, что является незначительным ростом, поэтому можно сказать, что на характеристики эти свойства повлияют не сильно.

Методом оптической спектрофотометрии определили количество связываемого брома при добавлении в раствор БСА. Для этого приготовили 2 раствора, содержащих LiBrO₃ + LiBr + H₂SO₄ с БСА и без для получения концентрации брома, образовавшегося в результате реакции, равной 0.1М. В результате измерения этих растворов на спектрах было обнаружено 0.018М Br₂ с добавлением в раствор БСА и 0.112М Br₂ без добавления. По спектрам поглощения (см. рисунок 2) видно, что добавка 0.1 М БСА приводит к

связыванию до 80 % растворенного брома. Для определения концентрации брома использовали интенсивность поглощения на длине волны 390 нм и коэффициент экстинкции равный $\epsilon = 167 \text{ см}^{-1} \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1}$.

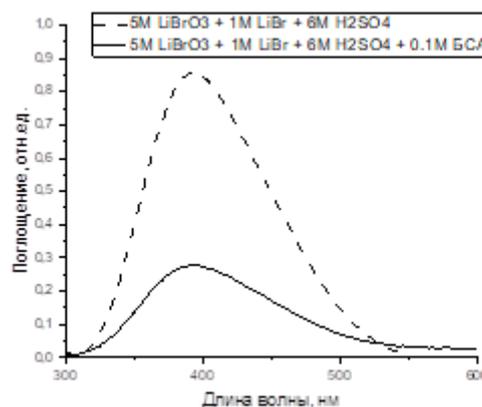


Рисунок 2. Зависимость интенсивности поглощения от длины волны.

Для оценки влияния БСА на мощностные характеристики батареи были приготовлены электролиты xМ LiBrO₃ + 0.3xМ H₂SO₄ + 0.05xМ БСА, где x равнялся 1, 2 и 3. Разряд батареи осуществляли гальваностатически током 250 мА/см². Степень заряда батареи (СЗБ) рассчитывали, исходя из количества прошедшего заряда.

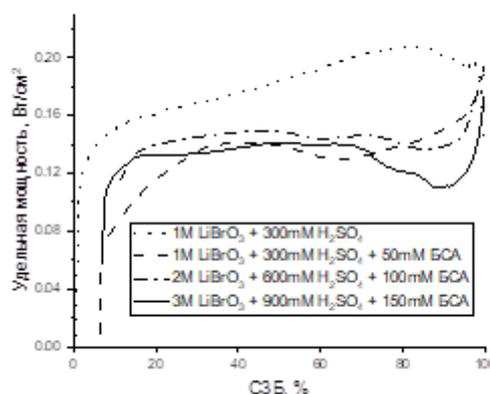


Рисунок 3. Зависимость удельной мощности от степени заряда батареи (СЗБ) для растворов с разной концентрацией бромата лития и кратно увеличенными содержаниями кислоты и БСА.

На кривой разряда ВБПРБ без добавки БСА виден нетипичный для ПРБ участок роста удельной мощности при снижении СЗБ от 100 % до 80 % (см. рисунок 3). Такое поведение объясняется автокаталитическим механизмом реакции электровосстановления бромат-аниона, при котором происходит накопление брома в катодите. Введение БСА связывает образующийся бром в комплекс и снижает его концентрацию в катодите.

Это приводит к снижению разрядной мощности и смещению её пика вплоть до насыщения БСА бромом. Кроме того, существенно изменяется профиль разрядной кривой: зависимость удельной мощности после достижения максимума постепенно снижается для католита без БСА, в то время как составы с добавкой демонстрируют постоянное значение вплоть до почти полного расходования реагента. Нагляднее это видно для броматных католитов с большей исходной концентрацией. Кроме того, по стартовому значению удельной мощности видно, что введение БСА практически не оказывает влияния на омические потери напряжения.

Заключение

Введение в состав броматного электролита бромида 1-(2-метокси-2-оксоэтил)пиридиния незначительно влияет на реологические свойства электролита. Бром с БСА связывается в соотношении 1 к 1.

Уменьшение доли свободного электроактивного брома уменьшает удельную мощность батареи на 26%, но в то же время снижает его коррозионное влияние на систему и позволяет лучше контролировать систему.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-30029

(Ссылка на информацию о проекте: <https://rscf.ru/en/project/21-73-30029/>)

Список литературы

1. I. Iwakiri, T. Antunes, H. Almeida, J. Sousa, R. Figueira, A. Mendes. Redox Flow Batteries: Materials, Design and Prospects // Energies. – V.14. - №18. – 2021.
2. N. Kartashova, D. Konev, P. Loktionov, A. Glazkov, O. Goncharova, M. Petrov, A. Antipov, M. Vorotyntsev. A Hydrogen-Bromate Flow Battery as a Rechargeable Chemical Power Source // Membranes (Basel). - №12. - 2022.
3. M. Küttinger, P. Torres, E. Meyer, P. Fischer. Properties of Bromine Fused Salts Based on Quaternary Ammonium Molecules and Their Relevance for Use in a Hydrogen Bromine Redox Flow Battery // Chemistry - A European Journal. – V.28. - №13. – 2022.
4. Y. Tolmachev. Hydrogen-halogen electrochemical cells: A review of applications and technologies // Russ. J. Electrochem. – V.50.– 2014. – p. 301-316.
5. T. Nguyen, R. Savinell // The Electrochemical Society Interface. – V.54. – 2010.
6. K. Cho, M. Tucker, A. Weber // Energy Technol. – V.4. – 2016. – p.655.
7. E. Lancry, B. Magnes, I. Ben-David, M. Freiberg // ECS Trans. – V.53. – 2013. – p.107.
8. P. Singh, B. Jonshagen // J. Power Sources. – V.35. – 1991. – p.405.

УДК 66.011:519.876.5: 004.942

Саленко Е.Ю., Лебедев И.В.

Использование методов решеточных уравнений Больцмана и псевдопотенциалов для моделирования гидродинамики в пористых структурах

Саленко Елена Юрьевна – студентка группы МК-16; slena99@mail.ru;

Лебедев Игорь Витальевич – к.т.н., доцент кафедры химического и фармацевтического инжиниринга;

igor170491@yandex.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 123514, Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье рассматривается модель гидродинамики в пористых структурах с использованием метода решеточных уравнений Больцмана и модели псевдопотенциалов. Методы моделирования и результаты вычислительных экспериментов, демонстрирующие влияние адгезии и когезии на поведение компонентов, представлены в статье. Разработанная модель может быть использована для моделирования многокомпонентных жидкостей в структурах со сложной геометрией.

Ключевые слова: метод решеточных уравнений Больцмана, модель псевдопотенциалов, моделирование гидродинамики, пористые структуры.

Usage of Lattice Boltzmann and pseudo-potentials methods for modeling of hydrodynamics in porous structures

Salenko E.I., Lebedev I.V.

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

The article discusses a hydrodynamics model in porous structures using the Lattice Boltzmann Method and the pseudo-potential model. The modeling methods and the results of computational experiments, demonstrating the influence of adhesion and cohesion on the behavior of components, are presented in the article. The developed model can be used for modeling multicomponent liquids in structures with complex geometry.

Key words: lattice Boltzmann method, pseudo-potential model, hydrodynamics modeling, porous structures.

Введение

На сегодняшний день актуальной и приоритетной задачей является создание новых функциональных материалов с набором заданных свойств, которые могут быть использованы в самых различных областях. В настоящее время важным направлением в данной области являются сорбционные материалы, в частности, кровоостанавливающие средства местного действия такие, как гемостатические повязки, и материалы-носители такие, как матриксы активных фармацевтических ингредиентов. Для исследования свойств полученных материалов необходимо проведение большого количества дорогостоящих и продолжительных экспериментов. Одним из альтернативных вариантов изучения свойств разрабатываемых материалов является их компьютерное и математическое моделирование. Использование методов компьютерного и математического моделирования позволяет сократить время и затраты на производство, а также улучшить качество полученных материалов, так как дает возможность прогнозировать свойства материалов с помощью вычислительных экспериментов вместо натуральных. Для моделирования гидродинамики обычно используются уравнения Навье-Стокса, но в случае многофазных систем целесообразно будет использовать дискретные модели, такие как метод решеточных уравнений Больцмана (Lattice Boltzmann method, LBM), обеспечивающий достаточно точное

описание многофазной системы при менее сложных вычислениях.

Объект исследования

Данная работа посвящена моделированию гидродинамики в пористых структурах с использованием метода решеточных уравнений Больцмана. Для учета многофазности и взаимодействия жидкости со структурой пористого тела была использована модель псевдопотенциалов. Объектом исследования является пористое тело, представляющее собой гетерогенную структуру, состоящую из твердого каркаса и системы пор, заполненных воздухом. Подобная сложная геометрия плохо моделируется традиционными методами моделирования гидродинамики, такими как система уравнений Навье-Стокса, поскольку подобное решение будет связано с очень сложными и объемными вычислениями, особенно при учете многофазности системы. Вместо этого целесообразно будет использовать дискретные модели, которые позволяют проводить более простые расчеты, сохраняя при этом необходимую точность полученного результата. В таких моделях система разбивается на дискретные участки (ячейки), каждый из которых представляет собой элементарный объем моделируемой среды. В настоящее время для моделирования таких систем широко используется метод решеточных уравнений Больцмана, в рамках которого вместо решения системы уравнений Навье-Стокса используется кинетическое уравнение Больцмана в дискретной форме, описывающее

поведение условных частиц среды в каждой ячейке. Подобный подход позволяет значительно упростить вычисления и требует меньших вычислительных мощностей.

Метод решеточных уравнений Больцмана

В рамках данной работы рассматривается реализация метода решеточных уравнений Больцмана в двух измерениях на решетке D2Q9. В дискретной форме уравнение Больцмана выглядит следующим образом [1]:

$$f_i(\vec{r} + \vec{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{r}, t) - \Omega_i \quad (1)$$

где Δt - дискретный шаг по времени,

i - индекс направления движения,

f_i - кол-во частиц, движущихся в направлении i ,

Ω_i - оператор столкновений на направлении i .

Время расчета разбито на дискретные шаги по времени (итерации). Каждая итерация может быть разделена на две фазы:

Распространение потоков (во время фазы распространения потоков происходит перемещение частиц из текущей ячейки в соседние в соответствии с их векторами движения):

$$f_i(\vec{r} + \vec{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{r}, t) \quad (2)$$

Релаксация (столкновение, в данной фазе происходит изменение распределения частиц по направлениям):

$$f_i(\vec{r} + \vec{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{r}, t) - \frac{f_i(\vec{r}, t) - f_i^{eq}(\vec{r}, t)}{\tau} \quad (3)$$

где $f_i^{eq}(\vec{r}, t)$ - равновесная функция

распределения,

τ - дискретный параметр релаксации, связанный с кинематической вязкостью следующим соотношением:

$$v = c_s^2 \left(\tau - \frac{1}{2} \right) \frac{\Delta x^2}{\Delta t} \quad (4)$$

где c_s - дискретная скорость звука.

Равновесная функция распределения может быть рассчитана по уравнению:

$$f_i^{eq}(\vec{r}, t) = d_i \rho \left[1 + \frac{\vec{e}_i \cdot \vec{u}}{RT} + \frac{|\vec{e}_i \cdot \vec{u}|^2}{2(RT)^2} - \frac{|\vec{u}|^2}{2RT} \right] \quad (5)$$

где d_i - вес направления решетки,

ρ - дискретная плотность жидкости в ячейке,

R - постоянная Больцмана,

T - температура,

u - макроскопическая скорость в ячейке.

Однако, изучаемая система помимо жидкой фазы содержит так же газообразную, так как изначально пор заполнены воздухом. В этом случае метод решеточных уравнений Больцмана необходимо модифицировать.

Модель псевдопотенциалов

Для моделирования двухфазной системы используется модель псевдопотенциалов [2, 3], в рамках которой изменяется расчет макроскопической скорости таким образом, чтобы учитывалась сила взаимодействия между двумя компонентами:

$$u_{\sigma}^{eq} = \frac{\sum_{\sigma} (\sum_i f_i^{\sigma} e_i)}{\sum_{\sigma} \frac{\rho_{\sigma}}{\tau_{\sigma}}} + \frac{\tau_{\sigma} F_{\sigma}}{\rho_{\sigma}} \quad (6)$$

где τ_{σ} - время релаксации для σ -го компонента,

$F_{\sigma} = F_{c,\sigma} + F_{ads,\sigma}$ - сила, действующая на данный компонент, включающая в себя когезию (F_c) и адгезию (F_{ads}),

ρ_{σ} - плотность σ -го компонента,

f_i^{σ} - распределение частиц σ -го компонента по направлению i ,

e_i - вектор по направлению i .

Сила когезии, действующая на σ -ый компонент, рассчитывается следующим образом:

$$F_{c,\sigma}(x, t) = -G_c \rho_{\sigma}(x, t) \sum_{i=0}^N w_{\sigma} \rho_{\bar{\sigma}}(x + e_i \Delta t, t) e_i \quad (7)$$

где σ и $\bar{\sigma}$ обозначают два различных компонента,

G_c - параметр, контролирующий силу когезии,

w_{σ} - весовой коэффициент.

Сила поверхностного натяжения, действующая на σ -ый компонент, рассчитывается следующим образом:

$$F_{ads,\sigma}(x, t) = -G_{ads,\sigma} \rho_{\sigma}(x, t) \sum_{i=0}^N w_{\sigma} s(x + e_i \Delta t) e_i \quad (8)$$

где $s(x + e_i \Delta t)$ - это индикаторная функция, которая равна 1 или 0 для твердого или жидкого состояния рассматриваемой клетки, соответственно,

$G_{ads,\sigma}$ - параметр, задающий силу адгезии между каждым компонентом и стенкой (данный коэффициент обычно принимается отрицательным для смачивающих жидкостей и положительным для несмачивающих).

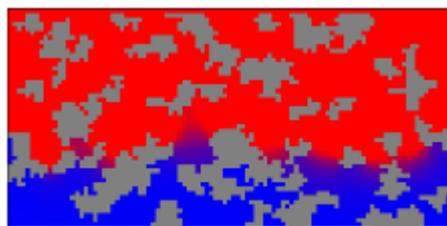
Данная модель позволяет учитывать взаимодействие жидкости и твердого каркаса пористого тела, а также специфику гидродинамики жидкости в системе, содержащей газообразную фазу.

Вычислительный эксперимент

Для демонстрации работы модели был проведен ряд вычислительных экспериментов с различными коэффициентами адгезии (G_{ads}) и когезии (G_c). Эксперименты проводились со следующими параметрами:

- рассматривались фрагменты структуры размерами 100×50 клеток;
- коэффициент когезии (G_c) варьировался от 0,0008 до 0,0033;
- коэффициент адгезии (G_{ads}) варьировался от 0,1 до 0,5 при G_c равном 0,0033;

Результаты моделирования представлены на рисунках 1 и 2.



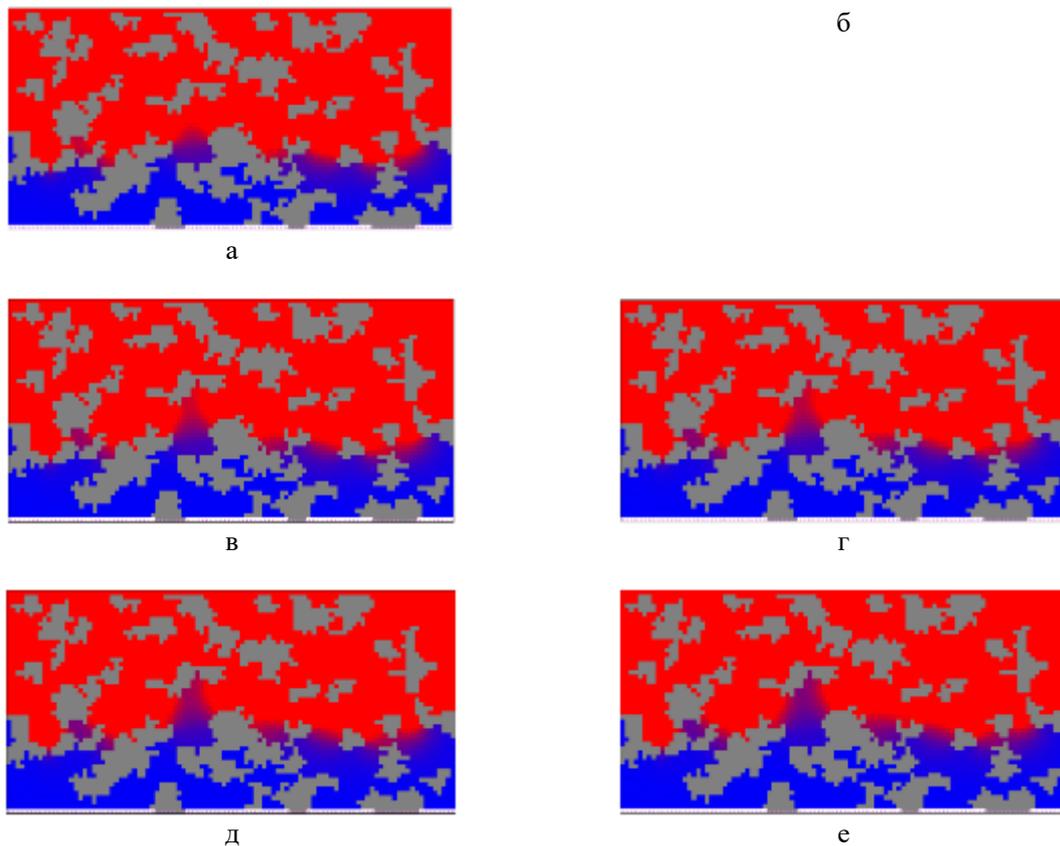


Рис. 1. Результаты при различных коэффициентах G_c : а – при $G_c = 0,0008$; б – $G_c = 0,0017$; в – $G_c = 0,0021$; г – при $G_c = 0,0025$; д – при $G_c = 0,0029$; е – при $G_c = 0,0033$.

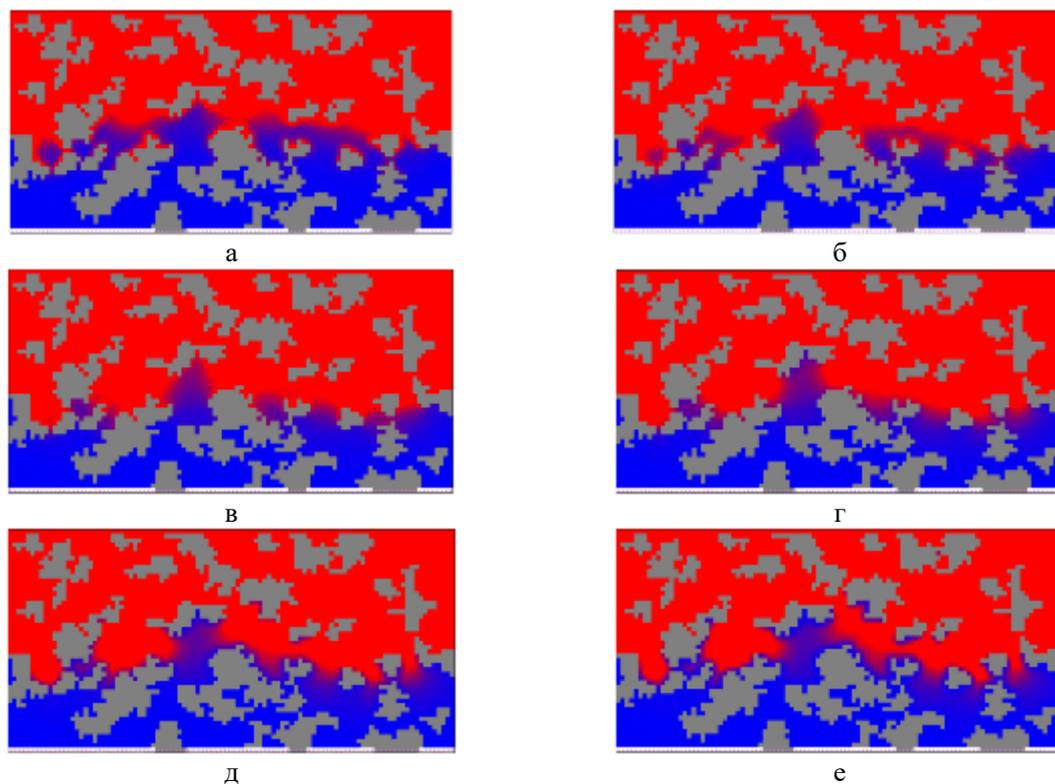


Рис. 2. Результаты при различных коэффициентах G_{ads} : а – при $G_{ads} = -0,5$; б – $G_{ads} = -0,3$; в – $G_{ads} = -0,1$; г – при $G_{ads} = 0,1$; д – при $G_{ads} = 0,3$; е – при $G_{ads} = 0,5$.

На представленных изображениях красным и синим цветами изображены два компонента, плотность синего компонента ниже, чем плотность красного. Синий компонент заполняет структуру

изначально, красный вытесняет синий под воздействием течения сверху. Серым цветом представлены стенки пористой структуры.

По представленным в таблице 1 результатам можно сделать вывод о том, что с увеличением коэффициента G_c увеличивается поверхностное натяжение, следовательно, интенсивность течения снижается, а красный компонент значительно медленнее заполняет мелкие поры. По результатам, представленным в таблице 2, можно заметить, что при варьировании коэффициента G_{ads} важную роль играет знак, если коэффициент отрицательный, то наблюдается смачивание красным компонентом стенок – адгезия. Если коэффициент положительный – красный компонент не смачивает стенки, заполняет мелкие поры структуры только при полном заполнении соседних крупных пор. Также можно отметить, что при снижении значения коэффициента по модулю интенсивность взаимодействия между компонентом и стенкой заметно снижается.

Данные выводы соответствуют результатам работы [3], где проводилось моделирование движения жидкости в многофазной многокомпонентной системе.

Выводы

В данной работе была исследована возможность применения методов решеточного уравнения Больцмана с моделью псевдопотенциалов для моделирования многофазной многокомпонентной системы – пористого тела, заполненного воздухом.

На основе метода решеточных уравнений Больцмана была разработана модель, которая

позволяет учитывать наличие в системе газовой и жидкой фаз, имеющих различную плотность. Разработанная модель позволяет учитывать взаимодействия между жидкой и газовой фазой, а также жидкой и твердой фазой.

Было проведено 12 вычислительных экспериментов, в которых варьировалась сила взаимодействия между фазами. Была исследована зависимость движения жидкости в пористом теле при различных параметрах модели. Полученные результаты соответствуют теоретическим, что говорит о корректной работе модели.

Разработанная модель может быть использована при моделировании гидродинамики многокомпонентных жидкостей в структурах со сложной геометрией. Это позволит существенно сократить затраты времени и ресурсов при разработке новых материалов и моделировании их свойств.

Список литературы

1. Sukop M. C., Thorne D. T. Lattice Boltzmann Modeling, An Introduction for Geoscientists and Engineers. // Springer. – 2007.
2. Chen L. et al. A critical review of the pseudopotential multiphase lattice Boltzmann model: Methods and applications. // International journal of heat and mass transfer. – 2014. – №76. – P. 210-236.
3. Schaap, M.G., Porter M.L., Christensen B.S.B., Wildenschild D. Comparison of pressure-saturation characteristics derived from computed tomography and lattice Boltzmann simulations. // Water Resources Research. – 2007. – №43.

УДК 66.02

Курлаева Т.И., Аверина Ю.М., Мозгунов В.А., Зверева О.В.

Анализ нормативно-правовых документов с целью выявления признаков опасных производственных объектов на складах нефтеперерабатывающих предприятий

Курлаева Татьяна Игоревна – студент; t.kurlaeva@inbox.ru.

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент;

Мозгунов Владимир Александрович – к.т.н., старший преподаватель;

Зверева Ольга Владимировна – ассистент;

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

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

В статье рассмотрена установка производства битума, хранилища битума, а также опасные производственные объекты и их признаки опасности. Определены признаки опасности складов битума, благодаря которым, они не могут классифицироваться как опасные производственные объекты в соответствии с Федеральным законом от 21.07.1997 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»

Ключевые слова: битум, установка производства битума, опасный производственных объект

Analysis of regulatory documents in order to identify signs of hazardous production facilities in warehouses of oil refineries

Kurlaeva T. I., Averina U.M., Mozgunov V.A., Zvereva O.V.

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

The article discusses the installation of bitumen production, bitumen storage, as well as hazardous production facilities and their signs of danger. The danger signs of bitumen warehouses have been identified due to which. They cannot be classified as hazardous production facilities in accordance with Federal Law № 116-FL 21.07.1997 «On Industrial Safety of Hazardous Production Facilities»

Keywords: bitumen, bitumen production plant, hazardous production facility

Битум является одним из наиболее важных и многотоннажных нефтепродуктов, так как его используют во многих сферах строительства и ремонта объектов гражданского и промышленного назначения. Установка производства битума (УПБ) является комплексной установкой получения битумов из сырья (гудрона), представляет собой набор оборудования и приборов, позволяющие получать битумы и битумные эмульсии из гудрона путём их предварительной обработки и последующего окисления.

Состав установки получения битумов – это насосные, печи дожига, блок окислительных колонн, емкости, резервуары, компрессорная, операторная, узел слива-налива битума. Сырьё поступает в УПБ с установки ЭЛОУ-АВТ (установка предварительного обезвоживания и обессоливания нефти). Гудрон находится в резервуарах сырья, которые соединяются с ранее описанной установкой и установкой производства битума с помощью трубопроводов. Путь, который проходит сырьё до готового продукта состоит из следующих шагов:

1) Прием гудрона на установку, вывод в мазутопровод.

2) Поступление в узел окисления.

3) Обезвреживание газов окисления в печи.

4) Поступление битума в резервуары.

Путь по установке от сырья до готового продукта, не считая паспортизации, проходит примерно за 10-12 ч. Далее из резервуаров с готовым битумом берется проба, происходит его исследование на определение

соответствия ГОСТу, получения характеристик готового продукта, а также заполнение паспорта.

После производства битум хранится в хранилищах битума, которые размещаются в непосредственной близости к установке, а также создается развязка авто- и железнодорожного транспорта, которая обеспечивает безаварийное движение цистерн с битумом и без.

Так как установка производства битума обладает признаками опасности, то встает вопрос обладает ли склад с уже готовым продуктом признаками взрывоопасности, а также относится ли он к опасным производственным объектам. В соответствии со ст. 2 Федерального закона от 21.07.1997 г. № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» опасные производственные объекты – предприятия или их цехи, участки, площадки, а также иные производственные объекты, на которых получают, используются, перерабатываются, образуются, хранятся, транспортируются, уничтожаются горючие вещества – жидкости, газы, способные самовозгораться, а также возгораться от источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления. Битум нефтяной окисленный является твердым (аморфными) горючим веществом и не относится к горючим жидкостям (газам), указанным в подпункте «в» пункта 1 приложения № 1 к Федеральному закону № 116-ФЗ. В соответствии со справочными материалами битум нефтяной окисленный при нагреве от 40 до 100 градусов размягчается и становится пластичной массой с низкой текучестью, но при

остывании набирает первоначальную вязкость без потери свойств и характеристик. [1]

Вместе с тем согласно ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» (далее - ГОСТ 12.1.044-89) к жидкостям относят также твердые плавящиеся вещества, температура плавления или каплепадения которых меньше 50 °С; к твердым веществам и материалам относятся индивидуальные вещества и их смесевые композиции с температурой плавления или каплепадения больше 50 °С. [2]

На основании вышеизложенного битум нефтяной окисленный относится к твердым веществам, так как имеет температуру размягчения выше температуры плавления или каплепадения (больше 50 °С).

В соответствии с техническим регламентом Таможенного союза, взрывоопасной средой является смесь с воздухом при атмосферных условиях горючих веществ в виде пара, тумана, газа, пыли, волокон или летучих частиц, в которой после воспламенения происходит самоподдерживающееся распространение пламени.

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов определяется показателями, выбор которых зависит от агрегатного состояния вещества (материала) и условий его применения, в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

В соответствии с ГОСТ 6617-76 «Битумы нефтяные строительные. Технические условия» строительные нефтяные битумы являются горючим веществом с температурой вспышки 220 - 300 градусов. Минимальная температура самовоспламенения 368 градусов. [3]

В соответствии с ГОСТ 9548-74 «Битумы нефтяные кровельные. Технические условия» нефтяные кровельные битумы являются горючими веществами с температурой вспышки не ниже 240 °С. Минимальная температура самовоспламенения 300 °С. [4]

В соответствии с ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия» и ГОСТ Р 58400.1-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации» вязкие дорожные нефтяные битумы являются горючими веществами с температурой вспышки выше 220 °С и минимальной температурой самовоспламенения 368 °С по ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). [2, 5]

Согласно ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия» и ГОСТ Р 58400.1-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации» битумные вяжущие являются малоопасными веществами и по степени воздействия на

организм человека относятся к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности». [6, 7]

Процессы хранения и транспортирования вязких нефтяных битумов и гудронов не обладают признаками взрывоопасности, установленными Техническим регламентом и ГОСТ 12.1.010-76 «Взрывобезопасность», а является пожароопасными. [8]

Таким образом, производственные объекты, на которых осуществляется хранение и транспортирование высоковязких и высокозастывающих нефтепродуктов (нефтяной битум и гудрон), исходя из физико-химических свойств указанных веществ, не обладают признаками опасности, определенными приложением № 1 к Федеральному закону № 116-ФЗ, и, соответственно, не могут быть отнесены к категории опасных производственных объектов.

Установка производства битума – это масштабная конструкция из множества технических устройств, связанных трубопроводами. Благодаря данной установке предприятие нефтепереработки получает большое количество продукта, тем самым обеспечивает некоторые отрасли промышленности и строительства высококачественным материалом.

Несмотря на многотонажность производства битума анализ нормативно-правовых документов показал, что битумные хранилища не обладают признаками взрывоопасности, а только признаками пожароопасности и, соответственно, склады битума нельзя отнести к опасным производственным объектам.

Список литературы

1. Федеральный закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов»
2. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения»
3. ГОСТ 6617-76 «Битумы нефтяные строительные. Технические условия»
4. ГОСТ 9548-74 «Битумы нефтяные кровельные. Технические условия»
5. ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия»
6. ГОСТ Р 58400.1-2019 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации»
7. ГОСТ 12.1.007-76 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»
8. ГОСТ 12.1.010-76 «Взрывобезопасность»

УДК 677.074

Чекурова С. С., Аверина Ю.М., Богомолов Б. Б.

Организационно-экономическое моделирование бизнес-процесса производства мембран на основе керамических материалов

Чекурова Светлана Сергеевна – студент; sveta-chk2019@mail.ru

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент кафедры;

Богомолов Борис Борисович – к.т.н., доцент кафедры.

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

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

В статье рассмотрено организационно-экономическое моделирование бизнес-процесса производства керамических мембран с подложкой из карбида кремния. В работе отмечается важность создания керамических мембран с подложкой из карбида кремния, а также представлены их преимущества и недостатки. В статье подробно описываются главные этапы производства керамических мембран с подложкой из карбида кремния, в частности, выбор сырья, основные технологические циклы, контроль качества и управление производственными ресурсами.

Ключевые слова: мембраны, карбид кремния, моделирование.

Organizational and economic modeling of the business process of production of membranes based on ceramic materials.

Chekurova S.S.¹, Averina Y.M.¹, Bogomolov B. B.¹

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

The article considers organizational and economic modeling of the business process of production of ceramic membranes with silicon carbide substrate. The highlights the importance of ceramic membranes with silicon carbide substrate and presents their advantages and disadvantages. The article describes in detail the main steps in the production of ceramic membranes with silicon carbide substrate, such as raw material selection, main process cycles, quality control and production resource management.

Key words: membranes, silicon carbide, modeling.

Введение

Мембраны из карбида кремния являются одним из наиболее перспективных разработок в области разделения газов и жидкостей в промышленных процессах. Их уникальные химические и физические свойства делают их очень привлекательными для использования в различных отраслях промышленности.

Одним из главных преимуществ мембран из карбида кремния является их высокая механическая прочность и устойчивость к агрессивным химическим воздействиям. Благодаря этим свойствам их можно безопасно использовать в условиях высоких температур и давления, а также в контакте с агрессивными веществами.

Кроме того, мембраны из карбида кремния обладают высокой селективностью и проницаемостью, что позволяет эффективно разделять газы и жидкости с высокой точностью и скоростью. Эти свойства делают их идеальным выбором для применения в таких отраслях, как нефте- и газопереработка, химия, медицина и других [1].

Несмотря на все их преимущества, производство мембран из карбида кремния остается технологически сложным процессом, что препятствует их широкому применению в промышленности. Однако исследования в этой области продолжают с целью разработки более эффективных и экономичных методов производства [2].

Организационно-экономическое моделирование бизнес-процесса производства керамических мембран - важный шаг в планировании и управлении производственным предприятием. В данной статье рассмотрено моделирование производства мембран из карбида кремния (SiC), принимая во внимание их важность в различных отраслях промышленности [3].

Целью данного исследования является улучшение понимания бизнес-процессов в производстве керамических мембран и поиск оптимальной стратегии управления производством.

Основные задачи:

1. Определить необходимые ресурсы для производства.
2. Построить информационный объект для производства.
3. Построить IDEF-0 для бизнес-процесса по производству керамической мембраны на основе карбида кремния.

Основная часть

Мембранный рынок развивается с большой скоростью, особое внимание сейчас уделяется созданию новых мембран, с новым составом. Примером такой инновации служит керамическая мембрана с подложкой из карбида кремния. Но чтобы эта мембрана обладала необходимой пористостью и селективными свойствами, необходимо уделять детальное внимание каждому процессу, через

который проходит идея о создании мембраны до непосредственно конечного продукта.

Проект представляет собой исследование и подбор специальной шихты, которая будет использоваться для изготовления керамических мембран с подложкой из карбида кремния. В процессе работы над проектом будут рассмотрены необходимые ресурсы проекта, отмечена их классификация на постоянные и переменные и создана IDEF-0 диаграмма, наглядно показывающую постадийную суть процесса. В работе прослеживается зависимость между составом шихты и качеством готовой мембраны. Стадиями производства мембраны с подложкой из карбида кремния являются: подбор основной шихты, разработка рецептуры, изготовление подложки, тестирование подложки, подбор селективного слоя, наложение селективного слоя, изготовление керамической мембраны, тестирование мембраны и анализ характеристик.

Цель проектируемого бизнес-процесса: улучшение качества мембраны.

Результат проектируемого бизнес-процесса: установление зависимости между шихтой и готовой мембраной.

Объект исследования - шихта для керамической мембраны.

Критерий эффективности – технологический: селективная способность мембраны, которая влияет на производительность (П).

Ресурсы для бизнес-процесса принято делить на постоянные и переменные. Переменным ресурсом

в данном проекте является шихта, меняя ее состав, мы влияем на качество и экономическую эффективность продукта. Все необходимые ресурсы представлены ниже в таблице (Таблица 1).

Для любого мульти-проекта создается информационный объект. Информационный объект - объект, отражающий основные атрибуты бизнес-процесса с точки зрения решаемых задач. Он состоит из набора данных и функций (методов), которые могут описать результаты выполнения бизнес-процесса, и имеют согласованный состав на всех этапах жизненного цикла процесса. Они включают три блока информации [3]:

1. Исходные данные бизнес-процесса
2. Показатели конечного продукта бизнес-процесса,
3. Показатели процесса.

Для того, чтобы детально понять, какие ресурсы необходимы для бизнес-процесса по производству керамических композитных мембран с подложкой из карбида кремния был создан информационный объект (Таблица 2.), отражающий все ресурсы, их показатели и формы представления [3,2].

Зная все необходимые нам ресурсы, можно составить IDEF-0 диаграмму (Рис.1), наглядно показывающую основные стадии производства, что является ограничением для проекта, какие выходы мы получим на каждом этапе [4,5].

Таблица 1. Ресурсы бизнес-процесса.

| | Ресурс | Форма представления в проекте | Значение и как используются |
|------------|---------------------------|---|--|
| Постоянные | Оборудование | Графическое предоставление оборудования | Обеспечивает производственный процесс, влияет на экономический показатель. |
| | Здания и помещения | Схема | Обеспечивает пространство для производства и хранения. |
| | Документация и технология | ТУ на керамические мембраны и спецификация материалов | Обеспечивают инновации и качество. Используются для разработки и совершенствования производственных процессов. |
| | Карбид кремния | Максимально допустимый расход (кг) | Используется в качестве основы для производства продукции, влияет на расчет и логический анализ |
| | Электроэнергия | Максимально допустимый объем потребления (кВт/час) | Ограничение производительности, в результате войдет расчетное значение. |
| Переменные | Шихта | Максимально допустимый расход (кг) | Состав шихты влияет на качество керамической мембраны и экономическую эффективность производства. |

Таблица 2. Информационный объект бизнес-процесса.

| Параметр | Показатель | Форма представления и источник информации | |
|--|--|---|---------------------|
| Характеристики ассортимента продукции | - Требования к мембране | Отчёт о производстве, лабораторные заключения анализа качества подложки и готовой мембраны, ТЗ | Исходные данные |
| | - Стандартные конструкции | | |
| Характеристики основных параметров сырья | - Шихта. Вариация по карбиду кремния и нитриду кремния высокой чистоты | | |
| Ограничения | - Технологические ограничения | | |
| | - Ограничения использования внешних ресурсов | | |
| Описание и представление выбранной технологии | - Применяемое оборудование | Технико-экономический анализ | Показатели продукта |
| | - Ресурсы, используемые при разработке | | |
| | - Структурная схема | | |
| | - Технологические документы | | |
| Сравнение действующего и нового способов переработки | - Применяемое оборудование | Экспертные системы анализа и хранения данных, результаты вычислительных процедур | Показатели процесса |
| | - Ресурсы, используемые при разработке | | |
| | - Экономическая оценка способов | | |
| | - Предпочтительное технологическое решение | | |
| Ресурсы проектирования | - Технико-экономическое обоснование способа технологии | База данных и база знаний проектных решений на основе расчёта или логического анализа | Показатели процесса |
| | - Постоянные ресурсы технологии | | |
| Ограничения проекта | - Строительно-монтажные ограничения объекта | Ссылки из технического задания с определением фактического значения показателя в пределах ограничений | Показатели процесса |
| | - Экологические ограничения | | |
| | - Производственные нормативы | | |
| Экономические показатели | Смета и технико-экономические показатели | Результаты расчётов | |

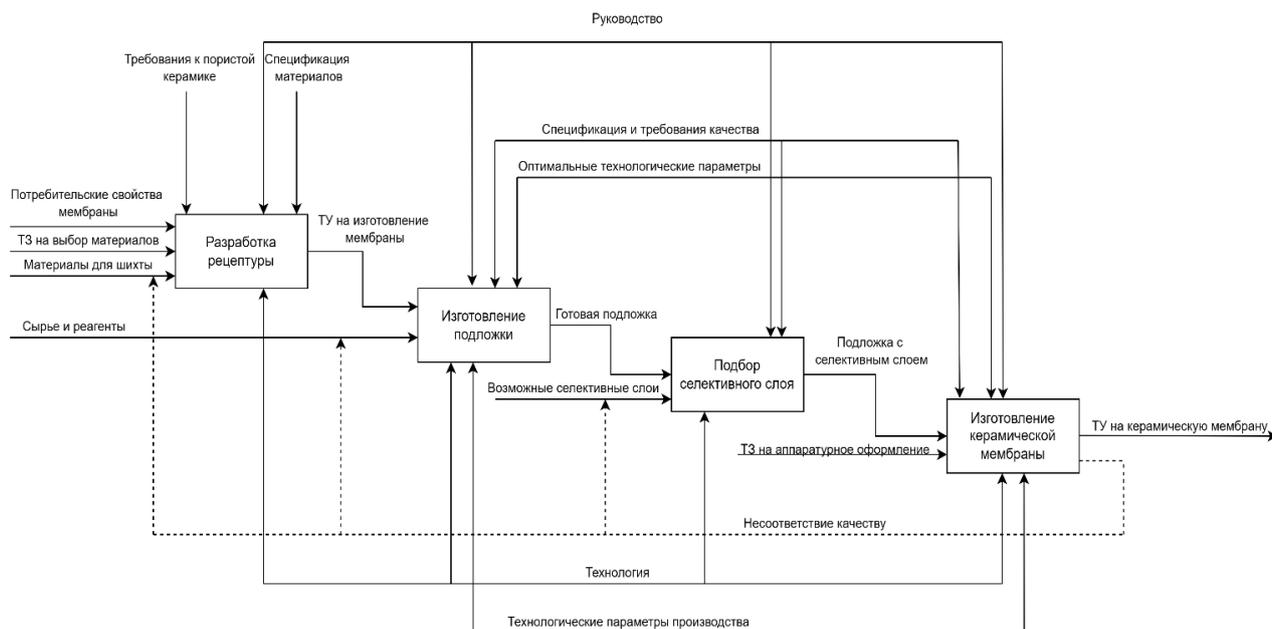


Рис. 1 IDEF-0 для бизнес-процесса по производству керамической мембраны на основе карбида кремния.

Данная диаграмма IDEF0 наглядно показывает алгоритм управления производством неорганических композитных мембран с подложкой из карбида кремния, который может быть представлена следующим образом:

1. Информационные потоки: входные: потребительские свойства мембраны, ТЗ на выбор материала, материалы для шихты, выходные: ТУ на изготовление мембраны, готовая подложка, подложка с селективным слоем, ТУ на керамическую мембрану. Потоки, направленные в обратную сторону, отражают несоответствие качества и неэффективный вариант работы.

2. Контрольные параметры: представляют собой факторы, которые контролируют выполнение функций и процессов: требования к пористой керамике, спецификация материалов, руководство, спецификация и требования качества, оптимальные технологические параметры.

3. Механизм управления: определяет инструменты или методы, используемые для выполнения функций и процессов управления: технология, от которой дальше зависит выбор оборудования и найм персонала, и технологические параметры производства.

4 Влияние ресурсов: относится к тому, как ресурсы используются в процессе.

Диаграмма IDEF0 позволяет определить следующее [5]:

- Функциональный уровень: от высокоуровневых процессов до детальных задач.

- Взаимосвязи между процессами: как один процесс влияет на другой и как они соотносятся друг с другом.

- Точки принятия решений: где и какие решения должны быть приняты в процессе.

- Необходимые ресурсы: какие ресурсы необходимы для выполнения каждой функции.

- Точки улучшения: выявление узких мест.

В соответствии с представленной IDEF-0 работа по производству по производству керамической мембраны на основе карбида кремния выполняется следующим образом:

1. Первый этап- разработка рецептуры. Исследование и разработка состава рецептуры, которая будет использоваться для создания керамической мембраны на основе карбида кремния. Этот этап включает определение оптимальных пропорций и характеристик сырья для производства. Здесь ограничением являются требования к пористой керамике, в которых отображается допустимая пористость, и спецификация материалов, которые входят в состав шихты. На выходе получаем ТУ на изготовление мембраны, содержащее технологические требования, характеристики продукта- прочность, проницаемость, геометрические параметры, стандарты качества. Переменный ресурс на данном этапе-шихта.

2. Второй этап- изготовление подложки. Подготовка и формование материала карбида кремния для создания подложки, которая будет

выступать основой для керамической мембраны. На данном этапе ограничения являются: спецификация и требования качества, оптимальные технологические параметры, благодаря которым определяем при каких условиях будет происходить формование и необходимость специализированного оборудования. На выходе получаем готовую подложку из карбида кремния, на которую дальше будет накладываться селективный слой.

3. Третий этап- подбор селективного слоя. Процесс нанесения специального селективного слоя на подложку из карбида кремния. Этот слой должен иметь особые свойства, включая пористость или способность фильтрации, которую будут ограничиваться требованиями и спецификацией. Входные параметры для данного этапа — это подложка, полученная на прошлом этапе и возможные селективные слои. В ходе работы на выходе получаем готовую подложку с селективным слоем.

4. Четвертый этап- изготовление керамической мембраны. Формирование и обработка подложки из карбида кремния с селективным слоем в керамическую мембрану путем воздействия высоких температур и впоследствии аппаратного оформления. Соответственно, на входе нам требуется ТЗ на аппаратное оформление. На выходе мы получаем ТУ на изготовление керамической мембраны, в котором будут отражаться: требования к сырью, используемому при изготовлении керамической мембраны, включая состав сырья, его чистоту, гранулометрию, геометрические параметры мембраны, включая ее толщину, пористость, размер пор, технологические режимы каждого этапа производства, требования к контролю качества на всех этапах производства, включая методы контроля, критерии приемки и тестирование готовой продукции и физико-химические свойства, включая прочность, химическую стабильность, коррозионную стойкость.

5. В случае несоответствия качеству, идет возвращение к тем параметрам, которые касаются состава нашей шихты: материалы для шихты, сырье и реагенты, возможные селективные слои.

Заключение

Композитные мембраны с подложкой из карбида кремния (SiC) обладают большим потенциалом в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам. Однако процесс производства таких мембран сложен и дорогостоящ, что ограничивает их широкое применение.

Выводы к данной работе:

1. Были рассмотрены основные ресурсы, необходимые для данного бизнес-процесса, было показано, как переменный ресурс-шихта, влияет на характеристики конечного продукта.
2. Разработана IDEF-0, которая наглядно показывает, что каждый этап требует тщательного соблюдения технологических стандартов и контроля качества для обеспечения высокой производительности и надежности конечного продукта. Тщательный

контроль на всех этапах производства гарантирует Теоретические основы химической технологии. - выявление и устранение дефектов до того, как 2017. - №2. - С. 221–229. продукт сойдет с производственной линии.

Список литературы

1. Агеев О. А. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец, В. С. Киселев, Р. В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охримченко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
2. Аверина Ю.М. Терпугов Г. В. Никитин В. А. Кандаки Г. И. Керамические трубчатые мембраны в качестве диспергирующего материала // Успехи в химии и химической технологии. - 2010. - №2. - С. 47–51.
3. Богомолов Б. Б., Быков Е. Д., Меньшиков В. В., Зубарев А. М. Организационно-технологическое моделирование химико-технологических систем // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - №2. - С. 221–229.
4. Абаева Е. А., Аверина Ю.М. Процессное управление как наиболее эффективный инструмент структурного анализа бизнес-процессов наукоемкого проекта на примере разработки стратегии коммерциализации фильтрационных керамических мембран для очистки воды // Успехи в химии и химической технологии, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева" (Москва). - 2022. - № том 36, № 1. - С. с. 7–9.
5. Ананьев И. В. Серова Е. Г. Области эффективного применения нотации IDEF0 для задач описания бизнес-процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Менеджмент. - 2008. - №2. - С. 161–172.

УДК 667.6:658.5.012.7:502

Аверина Ю.М., Зверева О.В., Верхососова А.И., Гусева Н.В.

Системный анализ оценки степени экологической полноценности лакокрасочного материала при организации замкнутых систем водообеспечения производств

Аверина Юлия Михайловна - к.т.н., доцент, заведующий кафедры логистики и экономической информатики, Зверева Ольга Владимировна - ассистент кафедры логистики и экономической информатики

e-mail: zvereva.o.v@muctr.ru

Гусева Наталия Владимировна, аспирант второго года, ассистент кафедры логистики и экономической информатики, guseva.n.v@muctr.ru;

Верхососова Анастасия Игоревна - студент РХТУ им. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Москва, Российская Федерация

В данной работе обозначены направления, способствующие уменьшению отрицательного влияния лакокрасочного производства на окружающую среду. С применением методологии системного анализа приведена оценка газовыделений при нанесении лакокрасочных материалов. Получен показатель, который количественно характеризует степень экологической полноценности лакокрасочных материалов при организации замкнутых систем водообеспечения предприятий и одновременно учитывает содержание в лакокрасочных материалах растворителей и их предельно допустимые концентрации.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, экология, технология нанесения, оценка токсичности.

System analysis of estimation of ecological fullness degree of paint and varnish material at organization of closed systems of water supply of productions

Averina Yu.M., Zvereva O.V., Verkhososova A.I., Guseva N.V.

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

This paper identifies the directions that contribute to reducing the negative impact of paint and varnish production on the environment. Using the methodology of system analysis the estimation of gas emissions during the application of paint and varnish materials is given. An index is obtained, which quantitatively characterizes the degree of ecological completeness of paint and varnish materials at the organization of closed water supply systems of enterprises and at the same time takes into account the content of solvents and their maximum permissible concentrations in paint and varnish materials.

Key words: paint and varnish materials, ecology, application technology, toxicity assessment.

Современное состояние промышленного производства, а также постоянное увеличение водопотребления на хозяйственно-питьевые нужды населения вызывают необходимость решения проблемы отрицательного воздействия человеческой деятельности на окружающую среду, в том числе, защиты природных водоемов от загрязнения сточными водами [1,2]. Среди предприятий химической промышленности, оказывающих негативное влияние на окружающую среду, одно из ведущих мест занимают предприятия лакокрасочной отрасли, выпускающих многономенклатурную продукцию, отличающуюся высокой токсичностью и опасностью для окружающей среды. Рост объемов производства лакокрасочных материалов (ЛКМ) в большинстве стран мира ставит лакокрасочную промышленность в число отраслей, особенно угрожающих окружающей среде [3]. Для устранения отрицательного влияния лакокрасочного производства на окружающую среду его система водопользования должна строиться на основе принципа замкнутости водоочистных систем, с минимальным применением органических растворителей. Таким образом, в технологии лакокрасочных материалов и покрытий обозначились три основных направления сокращения использования органических растворителей:

1) применение водно-дисперсионных и

водорастворимых ЛКМ взамен органорастворимых (содержащих при нанесении 50-80% летучих органических растворителей);

2) использование порошковых красок;

3) материалов с повышенным содержанием нелетучих (менее 30% летучих) или не содержащих летучих растворителей (менее 5% летучих).

Однако порошковые краски, как и водорастворимые, имеют ограниченное применение, главным образом, в связи с необходимостью отверждения покрытия при повышенной (140-200°C) температуре [5,6]. ЛКМ, не содержащие растворителей, имеют узкую область применения (эпоксидные ЛКМ специального назначения), а материалы с повышенным содержанием сухого вещества, призванные заменить большую часть традиционных органорастворимых ЛКМ, пока находятся в стадии разработки. Существующие водно-дисперсионные краски по защитным свойствам уступают органорастворимым и пока для получения противокоррозионных покрытий имеют ограниченное применение [4,7]. Поэтому основную массу производимых и используемых ЛКМ по-прежнему составляют материалы, содержащие значительные количества органических растворителей.

Методики оценки газовыделений при нанесении ЛКМ, используемые для технических

расчетов, не пригодны для полной оценки вредности летучих компонентов ЛКМ, поскольку понижение концентраций вредных веществ до допустимого уровня в производственных помещениях не исключает отрицательного их воздействия на окружающую природу. Оценка степени экологической полноценности ЛКМ должна учитывать не скорость выделения вредных веществ (связанную, в частности, с их летучестью), а содержание и “уровень вредности” удаляемых компонентов в независимости от того, когда и в каких условиях эти компоненты попадут из ЛКМ в окружающую среду.

Показатель, который количественно характеризует степень экологической полноценности ЛКМ одновременно учитывает содержание в ЛКМ растворителей и их предельно допустимые концентрации (ПДК), отражающие уровень вредности каждого летучего компонента. Этот показатель может быть внесен в техническое задание на разработку новых ЛКМ и использован для оценки эффективности разработки.

Выражение для оценки степени экологической полноценности ЛКМ ($G_{\text{экл}}$) может быть получено при сравнении ПДК летучих компонентов ЛКМ и растворителя, взятого в качестве эталонного благодаря невысокой токсичности, например, уайт-спирита (ПДК=300 мг/м³). Обозначим массовую долю i -го летучего компонента (имеющего ПДК _{i}) c_i . Если всего таких компонентов $j > i$, то

$$G_{\text{экл}} = \frac{P_{\text{ТВ}}^S}{p^S \text{ПДК}_{\text{ЭТ}} \sum_{i=1}^j (c_i / \text{ПДК}_i)} \quad (1.1)$$

где P^S - нормативный расход ЛКМ на 1 м² с учетом предварительного разведения (кг/м²); $P_{\text{ТВ}}^S$ - расход нелетучей части ЛКМ на получение пленки заданной толщины, кг/м²;

ПДК_{ЭТ} - значения ПДК i -го компонента и уайт-спирита.

Значение $P_{\text{ТВ}}^S$ соответствует “теоретическому” расходу (без потерь при нанесении) ЛКМ и может быть вычислено по формуле

$$P_{\text{ТВ}}^S = \delta \rho \quad (1.2)$$

где δ - толщина покрытия, м;

ρ - плотность отвержденного покрытия, кг/м³.

При расчетах по формуле (1.1) значения c_i для одной и той же марки ЛКМ будут зависеть от способа и даже типа оборудования для нанесения, поскольку это связано с разведением до различной рабочей вязкости. Поэтому расчеты целесообразно проводить с учетом конкретной технологии нанесения ЛКМ. При этом должны быть учтены и потери ЛКМ.

Для упрощения расчетов целесообразно использовать формулу:

$$G_{\text{экл}} = \frac{0,01K}{\text{ПДК}_{\text{ЭТ}} \sum_{i=1}^j (c_i / \text{ПДК}_i)} \quad (1.3)$$

где K - содержание нелетучих веществ, % (для

водоразбавляемых ЛКМ K и c_i вычисляются без учета содержания в композиции воды как компонента, не имеющего ПДК).

По формуле (1.3) значение $G_{\text{экл}}$ может быть вычислено для ЛКМ, готового к нанесению, а также для выпускной формы ЛКМ, в которой он поставляется потребителю. Таким образом, введение показателя $G_{\text{экл}}$ как характеристики качества ЛКМ открывает возможности экономически стимулировать создание новых малотоксичных ЛКМ, водоразбавляемых, порошковых и с повышенным содержанием нелетучих веществ, а также совершенствование методов и оборудования для нанесения таких ЛКМ и снижение расходных норм.

Список литературы

1. Аверина, Ю. М. Экологический метод очистки природной воды / Ю. М. Аверина, А. Ю. Курбатов, О. В. Зверева // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 15(196). – С. 25-27.
2. Наиболее успешные коммерциализированные технологии в области очистки воды / Ю. М. Аверина, О. В. Зверева, С. А. Рублева [и др.] // IV Международный Косыгинский Форум «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета». Сборник научных трудов – Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)”, 2024. – С. 84-87.
3. Анализ рынка лакокрасочных материалов в России в 2018-2022 гг, прогноз на 2023-2027 гг. https://businessstat.ru/images/demo/paints_russia_demo_businessstat.pdf
4. Экспериментальные и теоретические исследования свойств наноструктурированных лакокрасочных покрытий / Л. Н. Рабинский, М. И. Мартиросов, Д. Г. Гаврилов, С. В. Мамонов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 4-5. – С. 2452-2453.
5. Порошковые краски на основе эпоксидных связующих / Д. М. Могнонов, М. Е. Заяханов, С. Л. Буянтуев, Е. Д. Балханова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2023. – № 5(554). – С. 34-37.
6. Потоловский, Р. В. Разработка малоотходной безреагентной технологии очистки сточных вод от водно-дисперсионных лакокрасочных материалов : специальность 05.23.04 “Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов” : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Потоловский Роман Валерьевич. – Волгоград, 2013.
7. Водно-дисперсионные краски: оптимистический или пессимистический прогноз и реальность // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2017. – № 6. – С. 9-11.

Цифровая кафедра



htcc.muotr.ru

*Директор Международной академии бизнеса Mendeleev,
член оргкомитета ВТКМ-2024
Солдатенок Мария Владимировна*

Уважаемые коллеги!

Проект «Цифровые кафедры» в РХТУ им. Д.И. Менделеева реализуется в рамках федерального проекта «Развитие кадрового потенциала ИТ-отрасли» Национальной программы «Цифровая экономика Российской Федерации», который даёт возможность студентам получить новую профессию в сфере информационных технологий.

Цель проекта «Цифровая кафедра» - это качественная подготовка востребованных, высококвалифицированных, конкурентоспособных специалистов в области ИТ-отрасли, владеющих современным научным знанием, инновационными технологиями, профессиональными компетенциями в соответствии с требованиями современных стандартов.

Преимущество обучение на проекте «Цифровая кафедра»:

- профессиональная переподготовка без финансовых затрат;
- удобный график обучения;
- изучение основ программирования через работу над интересными проектами - от простых приложений до сложных систем;
- овладение искусством веб-дизайна и создание сайтов;
- погружение в область искусственного интеллекта через призму современных технологий
- развитие программных навыков, которые станут опорой в научных исследованиях и откроют новые перспективы в построение карьерной траектории;
- обмен опытом и новейшими достижениями в области синтеза, модификации и применения искусственного интеллекта в химическом производстве;
- выявление актуальных вопросов разработки, моделирования и проектирования цифровых продуктов;
- возможность практической подготовки на базе партнеров ИТ-предприятий и дальнейшего трудоустройства по профилю обучения.

На «Цифровой кафедре» реализуются программы профессиональной переподготовки:

«Информационные технологии и инструменты цифровизации химических производств»

«Прикладные методы, средства и технологии искусственного интеллекта»

«Проектирование и разработка цифровых двойников химических производств»

«Проектирование и разработка цифровых двойников химических производств (для студентов ИТ направления)»

«Программирование на Python и структуры данных для технических приложений в науке и промышленности»

«Прикладные инструменты и методы Искусственного интеллекта»

Трудоёмкость каждой программы – 256 академических часов;

Форма обучения – очная с применением дистанционных образовательных технологий и электронного обучения;

Форма итоговой аттестации – итоговая аттестационная работа (проект);

Выдаваемый документ – диплом о профессиональной переподготовке с присвоением ИТ-квалификации.

Уверена, что Цифровая кафедра станет не только местом для получения новых знаний, но и мощным стимулом для дальнейшего профессионального роста, площадкой для новых идей!

УДК 004.774

Губанова Е.М.

HTTP: ключевой протокол интернета и его значение для цифровой безопасности

Губанова Елизавета Михайловна-магистрант 1-го курса обучения кафедры менеджмента и маркетинга;
gubanovaelka@yandex.ru

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

В статье рассматривается протокол передачи гипертекста (HTTP) в контексте сетевых протоколов. Описывается его роль и значение в современном Интернете, а также проводится сравнение с другими протоколами. Обсуждается модель OSI и стек протоколов TCP/IP, которые лежат в основе работы сети. Упоминается о важности обеспечения безопасности веб-серверов и мерах по предотвращению несанкционированного доступа.

Ключевые слова: Протокол передачи гипертекста, интернет, модель OSI, интернет вещей (IoT), TCP/IP, сетевые протоколы, цифровая безопасность.

Gubanova E.M.

HTTP: KEY INTERNET PROTOCOL AND ITS SIGNIFICANCE FOR DIGITAL SECURITY

The article discusses the Hypertext Transfer Protocol (HTTP) in the context of network protocols. It describes its role and importance in the modern Internet, as well as compares it with other protocols. The OSI model and the TCP/IP protocol stack, which underlie the operation of the network, are discussed. It mentions the importance of ensuring the security of web servers and measures to prevent unauthorized access.

Keywords: Hypertext Transfer Protocol, Internet, OSI model, Internet of Things (IoT), TCP/IP, network protocols, digital security.

Протокол передачи гипертекста (HTTP)

Протокол передачи гипертекста (HTTP) — это основа современного Интернета. Именно с помощью HTTP браузеры взаимодействуют с веб-серверами, получая доступ к веб-страницам, изображениям, видео и другим онлайн-ресурсам. В этой работе мы детально рассмотрим историю, развитие, ключевые понятия, архитектуру и применение протокола HTTP. HTTP играет центральную роль в функционировании Интернета по нескольким причинам [1]:

- Доступность: HTTP обеспечивает простой и стандартный способ доступа к информации, размещенной на веб-серверах.

- Универсальность: HTTP поддерживает передачу различных типов данных, включая текст, изображения, аудио, видео и другие мультимедийные форматы.

- Простота: HTTP использует простой текстовый формат для обмена данными, что делает его легким для реализации и использования.

- Безопасность: HTTP обеспечивает базовую безопасность через HTTPS (HTTP Secure) с использованием SSL/TLS шифрования.

- Развитие: HTTP постоянно развивается, предоставляя новые возможности для оптимизации производительности, безопасности и поддержки новых технологий. В данной работе мы рассмотрим историю развития HTTP, обсудим различные версии протокола, определим ключевые термины и понятия, связанные с HTTP, а также подробно изучим основы HTTP-запроса и ответа, включая различные методы HTTP и их применение на конкретных практических задачах, ведь в свете последних обстоятельств при учащающихся кибератаках и взломах, можно считать

актуальной задачу обеспечения безопасности веб-серверов и мер по предотвращению несанкционированного доступа к ним первоочередной для большинства организаций и частных лиц, интересы которых могут быть затронуты в случае успешного проникновения хакеров в процессе цифровизации того или иного процесса.

Для правильного взаимодействия компьютеров, работающих в сетях разнообразной структуры, с использованием различного программного обеспечения необходимо наличие стандартов. Этим стандартам на данный момент существует также достаточно большое количество. Данные стандарты и протоколы строго определяют нормы и правила технической организации компьютерных сетей и программ, реализующих взаимодействие по сети.

Изучение сетевых стандартов и протоколов является на сегодняшний день обязательным для любого специалиста по информационным технологиям. Поскольку удельное количество персональных компьютеров, объединенных в сети, неуклонно возрастает, вопросы рассмотрения темы сетевых протоколов и стандартов приобретают особую актуальность. Важную значимость, данная тема имеет и в аспекте выбора того или иного способа построения компьютерной сети, отвечающей заданному набору требований.

HTTP в IoT

Интернет вещей (англ. internet of things, IoT) — концепция сети передачи данных между физическими объектами («вещами»), оснащёнными встроенными средствами и технологиями для взаимодействия друг с другом или с внешней средой. Предполагается, что

организация таких сетей способна перестроить экономические и общественные процессы, исключить из части действий и операций необходимость участия человека [2].

IoT-устройства функционируют самостоятельно, хотя люди могут настраивать их или предоставлять доступ к данным. IoT-системы работают в режиме реального времени и обычно состоят из сети умных устройств и облачной платформы, к которой они подключены с помощью WiFi, Bluetooth или других видов связи. При построении IoT-систем могут использоваться специфические протоколы: MQTT, AMQP, CoAP, DDS, XMPP, JMS и другие, а также стандартные для обычного интернета протоколы, например HTTP. Выбор протокола зависит от решаемой задачи. Если нужна двусторонняя коммуникация с устройствами, лучше подходят протоколы, позволяющие оборудованию обмениваться сообщениями в режиме реального времени, один из них — DDS.

Протоколы MQTT, XMPP, AMQP и JMS работают по другому принципу. В основе лежит идея переноса ресурсозатратной части системы на один элемент с большим количеством ресурсов. То есть сообщения передаются не напрямую, а через сервер-брокер, который берет на себя всю обработку сообщений. Его можно развернуть на сервере в дата-центре или в облаке [3].

Протокол CoAP — аналог HTTP, но предназначен специально для IoT-оборудования. Принцип работы простой: он ориентирован на взаимодействие точка-точка (клиент-сервер). Клиент обращается к серверу и посылает ему простые команды, как это происходит и в HTTP.

Протокол HTTP используется в устройствах IoT для связи и передачи данных между устройствами. Его преимущество — совместимость с существующими системами и эффективность в поддержке возможности быстрой передачи данных. Однако у него имеются существенные недостатки, в первую очередь с точки зрения интенсивного использования ресурсов, сложных форматов сообщений и больших размеров данных. Процесс проверки трафика для каждого данных отнимает много времени, что может повлиять на производительность связанных систем. В системах Интернета вещей с ненадежным подключением протоколу HTTP необходимо отправлять сообщения запроса несколько раз, пока не поступит подтверждение, что приводит к ненужным повторным передачам. Увеличение размера буфера в устройствах Интернета вещей, использующих протокол HTTP, не всегда улучшает производительность в средах с потерями, что подчеркивает важность сравнительного анализа размера буфера в системах Интернета вещей.

Для сравнения, MQTT превосходит HTTP при использовании с устройствами, которые регулярно обмениваются данными (чем и являются IoT-системы). Протокол MQTT может сохранять соединение открытым настолько долго, насколько

потребуется, отправляя только один пакет данных, чем значительно снижает нагрузку на CPU (центральный процессор). В этом её ключевое отличие от связи HTTP, которая требует открытия и закрытия соединения (включая TCP) для каждого пакета данных, который вы хотите отправить [3].

Как итог, MQTT обеспечивает надежную передачу по умолчанию, предотвращает перегрузку данных (при условии, что клиенты используют соединение, которое остается открытым) и может быстрее передавать сообщения от отправителя к получателю. Однако, все это не будет иметь смысла, если хотя бы одно соединение не будет открыто. В данном случае HTTP предпочтительнее, поскольку он был разработан именно для этого: запрос одного единственного документа со всеми компонентами за один раз.

Хотя HTTP является хорошим выбором для однократного отображения информации, MQTT — это удачное решение, когда вы хотите постоянно обмениваться данными, поэтому оно идеально подходит к IoT-системам.

Протокол HTTP в модели OSI

Сетевые протоколы предписывают правила работы компьютерам, которые подключены к сети. Они строятся по многоуровневому принципу. Протокол некоторого уровня определяет одно из технических правил связи. В настоящее время для сетевых протоколов используется модель OSI (Open System Interconnection — взаимодействие открытых систем, ВОС).

Модель OSI — 7-уровневая логическая модель работы сети. Реализуется группой протоколов и правил связи, организованных в несколько уровней [4]:

- на физическом уровне определяются физические (механические, электрические, оптические) характеристики линий связи;
- на канальном уровне определяются правила использования физического уровня узлами сети;
- сетевой уровень отвечает за адресацию и доставку сообщений;
- транспортный уровень контролирует очередность прохождения компонентов сообщения;
- сеансовый уровень координирует связь между двумя прикладными программами, работающими на разных рабочих станциях;
- уровень представления служит для преобразования данных из внутреннего формата компьютера в формат передачи;
- прикладной уровень является пограничным между прикладной программой и другими уровнями, обеспечивая удобный интерфейс связи для сетевых программ пользователя.

TCP/IP — набор протоколов передачи данных, получивший название от двух принадлежащих ему протоколов: TCP (Transmission Control Protocol) и IP (Internet Protocol) [5].

Стек протоколов TCP/IP содержит 4 уровня:

1. канальный уровень (link layer),
2. сетевой уровень (Internet layer),

3. транспортный уровень (transport layer),
4. прикладной уровень (application layer).

Протоколы этих уровней полностью реализуют функциональные возможности модели OSI. На стеке протоколов TCP/IP построено всё взаимодействие пользователей в IP-сетях. Стек является независимым от физической среды передачи данных, благодаря чему, в частности, обеспечивается полностью прозрачное взаимодействие между проводными и беспроводными сетями.

Прикладной уровень:

На прикладном уровне (Application layer) работает большинство сетевых приложений. Эти программы имеют свои собственные протоколы обмена информацией, например, Интернет-браузер для протокола HTTP, ftp-клиент для протокола FTP (передача файлов), почтовая программа для протокола SMTP (электронная почта), SSH (безопасное соединение с удалённой машиной), DNS (преобразование символьных имён в IP-адреса) и многие другие. К этому уровню относятся: Echo, Finger, Gopher, HTTP, HTTPS, IMAP, IMAPS, IRC, NNTP, NTP, POP3, POPS, QOTD, RTSP, SNMP, SSH, Telnet, XDMCP.

Транспортный уровень:

Протоколы транспортного уровня (Transport layer) могут решать проблему негарантированной доставки сообщений («дошло ли сообщение до адресата?»), а также гарантировать правильную последовательность прихода данных. В стеке TCP/IP транспортные протоколы определяют, для какого именно приложения предназначены эти данные.

К этому уровню относятся:

TCP (IP-идентификатор 6) — транспортный механизм с предварительным установлением соединения;

UDP (IP-идентификатор 17) — протокол передачи датаграмм без установления соединения.

И TCP, и UDP используют для определения протокола верхнего уровня число, называемое портом.

Сетевой (межсетевой) уровень:

Межсетевой уровень (Network layer) изначально разработан для передачи данных из одной сети в другую. На этом уровне работают маршрутизаторы, которые перенаправляют пакеты в нужную сеть путём расчёта адреса сети по маске сети. К этому уровню относятся: DVMRP, ICMP, IGMP, MARS, PIM, RIP, RIP2, RSVP

Канальный уровень:

Канальный уровень (Link layer) описывает способ кодирования данных для передачи пакета данных на физическом уровне (то есть специальные последовательности бит, определяющих начало и конец пакета данных, а также обеспечивающие помехоустойчивость). Ethernet, например, в полях заголовка пакета содержит указание того, какой машине или машинам в сети предназначен этот пакет.

К этому уровню относятся: Ethernet, IEEE 802.11 WLAN, SLIP, Token Ring, ATM и MPLS. Сравним

наиболее используемые протоколы прикладного уровня:

FTP (File Transfer Protocol) — протокол передачи данных в сети, клиент-серверный протокол, который использует два канала для передачи данных: командный, управляющий процессом передачи, и транспортный, непосредственно передающий информацию. Для FTP-протокола устройство конечного пользователя называется локальным хостом, а второй компьютер — удалённым хостом, играющим роль сервера. Для работы протокола требуется его правильная настройка со стороны хоста и специальный клиент на локальном хосте.

FTP-сессии работают в двух режимах — активном и пассивном:

При активном режиме сервер после инициализации, путем вызова командного канала, открывает транспортный канал и начинает передачу данных.

При пассивном режиме сервер при помощи командного канала отправляет клиенту данные, требующиеся для открытия канала передачи данных.

Из-за того, что клиент создает все подключения в пассивном режиме, этот протокол хорошо подходит для работы с брандмауэрами.

DNS (Domain Name System) — справочник сети Интернет. Браузеры взаимодействуют между собой через IP-адреса. Люди, пытаясь подключиться к сайту, используют его доменное имя. Domain Name System преобразует домены в IP-адреса, чтобы сделать возможной загрузку интернет-ресурса через браузер. Каждому устройству в сети назначается свой IP-адрес, который используется другими устройствами для подключения к нему, а DNS-сервер позволяет людям не запоминать их.

На данный момент существуют четыре основных DNS-сервера, которые участвуют в загрузке веб-страниц:

DNS recursor — своеобразный справочник, отвечающий за прием запросов от компьютеров пользователей, например, приложений браузеров;

Root nameserver, или корневой сервер, является первым в процессе конвертации имени хоста в IP-адрес и позволяет получить список DNS-серверов.

TLD nameserver — следующий шаг при поиске IP; хранит информацию про все доменные имена с общим расширением (.ru, .com и т.д.);

Authoritative nameserver дает окончательные ответы на запросы о DNS.

HTTP(S) (Hyper Text Transfer Protocol) — протокол передачи гипертекста

HTTP является основой интернета и используется для загрузки веб-страниц с использованием гипертекстовых ссылок. Относится к прикладным протоколам и работает поверх других уровней стека сетевых протоколов. При разговоре про HTTP нельзя не упомянуть важный аспект — незащищенность протокола. При передаче данных все происходит открыто, в результате чего злоумышленник может перехватить данные. Для исключения этой проблемы был разработан протокол HTTPS. HTTPS — это не

совсем протокол. Это расширение HTTP-протокола — объединение двух протоколов: HTTP и SSL или HTTP и TLS [1].

Протоколы TLS (Transport Layer Security) и SSL (Secure Socket Layer) — криптографические. Это значит, что они позволяют шифровать данные, в нашем случае те, что передаются между браузером и сервером. Расшифровать эти данные могут только сервер и браузер, для всех остальных это будет набор нечитаемых символов. TLS основан на SSL, но второй уже устарел, и вместо него используют TLS.

SSH (Secure Shell) — основное средство подключения к серверам. Это защищенный протокол, который используется как основное средство подключения к серверам. С помощью него при подключении к серверу пользователь входит в уже существующую учетную запись, где выполняются все отправленные команды.

Данное соединение реализовано по схеме «клиент-сервер». Для его создания на удаленном устройстве должна быть запущена программа, называемая демоном. Демон выполняет подключение к определенному сетевому порту, проверяет подлинность запросов на подключение и создает соответствующую среду, если пользователь вводит правильные учетные данные. Также со стороны клиента должно быть установлено соответствующее ПО.

Telnet — это старый, но очень надежный протокол связи. Первоначально он был разработан как символьно-ориентированный протокол эмуляции терминала, используемый в среде UNIX. Сегодня Telnet широко используется для системного администрирования маршрутизаторов, коммутаторов

и удаленных серверов, а также для базовой текстовой связи, в которой графика не требуется.

В реальной жизни даже на одном ПК используются сотни протоколов, поскольку каждый выполняет определенные задачи, поэтому нельзя выделить ни один из них. Однако HTTP занимает важное место среди протоколов, так как он с течением времени стал универсальным средством взаимодействия между узлами как Всемирной паутины, так и изолированных веб-инфраструктур, причём не только в теории в информационном пространстве, но и на практике в реальных задачах цифровизации и анализа производства и мониторинга.

Список использованных источников

1. Протокол передачи гипертекста - HTTP. – 2008. – URL: <https://conlex.kz/protokol-peredachi-giperteksta-http/> (дата обращения: 27.07.2024)
2. Что нужно знать об интернете вещей: фундаментальный ликбез. – URL: <https://habr.com/ru/companies/toshibarus/articles/473024/> (дата обращения: 27.07.2024).
3. MQTT vs. AMQP: A Head-to-head Comparison of IoT Protocols. – URL: <https://www.intuz.com/blog/mqtt-vs-amqp-iot-protocols-you-must-know> (дата обращения: 27.07.2024). –
4. Сетевая модель OSI OTUS. – URL: <https://otus.ru/journal/setevaya-model-osi/> (дата обращения: 27.07.2024).
5. Тирекс. Руководство по стеку протоколов TCP/IP для начинающих. – URL: <https://selectel.ru/blog/tcp-ip-for-beginners/> (дата обращения: 27.07.2024).

УДК 004.94:66.011:66.02

Глебездина У.С., Додонова А.А.

Внедрение 3D-моделей для оптимизации производства в химической отрасли

Глебездина Ульяна Сергеевна - студент, glebus03@gmail.com

Додонова Анна Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»? dodonova.a.a@muctr.ru

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

В представленной научной статье описывается процесс внедрения 3D-моделей в производства химической отрасли. Автор рассматривает этап создания трехмерных моделей объектов или процессов с помощью специального программного обеспечения, выделяя основные принципы 3D-моделирования. Представлены рекомендации по эффективно внедрению трехмерных моделей в производство.

Ключевые слова: химическое производство; технология; оптимизация; трехмерное пространство; цифровизация.

Implementation of 3D Models for Production Optimisation in the Chemical Industry

Glebezdina U. S.¹, Dodonova A.A.¹

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

The presented scientific article describes the process of implementation of 3D models in the chemical industry. The author considers the stage of creating three-dimensional models of objects or processes using special software, highlighting the basic principles of 3D modelling. Recommendations on effective implementation of 3D models in production are presented.

Keywords: chemical production; technology; optimisation; three-dimensional space; digitalization.

Введение

Преимуществом использования 3D-моделей является возможность визуализации производственных процессов и объектов. С помощью трехмерных моделей можно в реальном времени рассмотреть структуру и ее характеристики, что облегчает принятие решений и распределение ресурсов. Это способствует улучшению оперативности и эффективности производства.

Использование 3D-моделей позволяет проводить виртуальное моделирование, что уменьшает риски ошибок и повышает точность планирования. Такой подход способствует оптимизации рабочих процессов и сокращению времени производства.

В современной динамичной экономической среде следует быстро реагировать на изменения рыночной конъюнктуры и внутренних производственных задач. Внедрение 3D-моделей позволяет минимизировать время и затраты на проектирование, а также улучшить качество продукции, что становится ключевым конкурентным преимуществом для предприятий в химической отрасли [1].

Экспериментальная часть

Основные принципы 3D-моделирования

3D-моделирование — это процесс создания трехмерных моделей объектов или процессов с помощью специального программного обеспечения.

Трехмерное пространство — концепция, позволяющая представлять и описывать мир в трех измерениях. В отличие от двумерных изображений, где объекты имеют только длину и ширину, трехмерное пространство учитывает еще одно измерение - высоту. Это позволяет создавать более

реалистичные и объемные модели структур и процессов.

В трехмерном пространстве используются три оси: ось X, Y и Z. Ось X обычно отвечает за горизонтальное движение, Y - за вертикальное, а Z - за глубину или расстояние к объекту. Данные оси позволяют точно определить положение и форму объекта в трехмерном пространстве.

Использование текстур и различных видов материалов является важным аспектом в 3D-моделировании, поскольку они позволяют создавать реалистичные изображения [1].

Текстуры — это изображения или шаблоны, которые накладываются на поверхности 3D-моделей для передачи деталей и характеристик, таких как цвет, узор, фактура и отражательная способность. Существует множество типов текстур, включая цветовые карты, а также карты нормалей, отражения, смешивания.

Материалы — это структуры, которые определяют поведение света на поверхности объекта, его отражение, преломление, прозрачность. Есть множество типов материалов, таких как пластик, металл, стекло, кожа, ткань, каждый из которых имеет свои уникальные характеристики и параметры.

Анимация — процесс создания движения и изменения вида изображения в трехмерных моделях. Это может быть изменение формы, взаимодействие между объектами.

Существует множество техник анимации, таких как ключевой кадр, скелетная анимация, симуляции физики. Каждая из них имеет свои особенности и применяется в зависимости от требуемого эффекта. Анимация широко используется в киноиндустрии, рекламе, играх, обучающих материалах и других

областях для создания наглядных визуальных эффектов.

Визуализация – процесс создания изображений на основе трехмерных моделей с целью демонстрации того, как выглядят объекты в реальном мире. Существует множество техник и стилей визуализации, таких как реалистичная визуализация, анимационная, абстрактная. Каждая из них направлена на достижение определенного визуального эффекта [2].

Визуализация активно применяется в архитектуре, медицине, дизайне, инженерных расчетах, игровой индустрии и других областях для представления и иллюстрации идей, концепций и проектов.

Освещение – процесс определения и расстановки источников света в трехмерном пространстве для создания как реалистичного освещения объектов, так и регулируемого человеком.

Существует несколько типов освещения, таких как точечное, направленное, окружающее, облачное. Каждый тип обладает своими особенностями и применяется в зависимости от требуемого эффекта. Освещение является ключевым фактором при рендеринге трехмерных сцен, поскольку оно влияет на цвета, тени, отражения объектов [1,2].

Тени – темные области, которые образуются при наличии источника света и объектов, препятствующих попаданию света на другие объекты. Тени играют важную роль в создании объемности и реализма трехмерных изображений. Есть различные типы теней: мягкие, от прожектора, солнца, внутреннего освещения.

Проектирование и разработка продукции как область применения 3D-моделей в промышленности

3D-модели позволяют дизайнерам и инженерам создавать виртуальные модели с высокой степенью реализма. Это помогает лучше визуализировать внешний вид будущего продукта, оценить пропорции, формы, текстуры и цветовые решения. Благодаря трехмерным моделям процесс концептуального проектирования становится более гибким и быстрым, позволяя тестировать различные идеи и дорабатывать дизайн до достижения оптимального решения.

С помощью 3D-моделей возможно производить различные инженерные исследования, такие как анализ прочности, аэродинамики, тепловых характеристик. Инженеры могут использовать модели для оптимизации геометрии деталей, осуществления расчетов и тестирования различных вариантов конструкции, что улучшает качество продукта и сокращает время настройки производства.

Создание прототипов продукции на основе 3D-моделей позволяет быстро и эффективно проверить работоспособность, совместимость с другими компонентами и другие характеристики. Виртуальное тестирование через позволяет обнаружить и устранить дефекты и несоответствия на ранних стадиях разработки, что сокращает расходы на

исправление ошибок в более поздние этапы производства [3].

Производство с использованием 3D-моделей

На этапе планирования производства определяются все необходимые ресурсы, материалы, оборудование, технологические процессы, сроки и бюджеты для изготовления продукции. Производственный план включает в себя распределение задач между сотрудниками, определение последовательности операций, установление контроля качества, оценку рисков и разработку плана управления ресурсами.

В современном промышленном производстве широко применяются технологии, такие как автоматизированные производственные линии, роботизированные системы, 3D-печать, ЧПУ-станки.

Контроль качества играет важную роль на этапе производства и изготовления продукции. Он включает в себя проверку соответствия материалов, изделий предприятия и конечного продукта указанным в технической документации требованиям [3].

Тенденции использования 3D-моделей в химической отрасли

3D-модели используются для визуализации и изучения молекулярной структуры химических соединений. При помощи специализированного программного обеспечения создаются модели молекул, с помощью которых появляется возможность прогноза химических свойств веществ, их взаимодействия и реакционные механизмы.

3D-моделирование позволяет проводить виртуальное проектирование и оптимизацию химических процессов до их физической реализации. С помощью моделей можно оценивать потоки материалов, теплообмен, химические реакции, используемое оборудование и другие параметры производственного процесса.

3D-моделирование используется при создании и тестировании новых материалов. Это позволяет прогнозировать свойства продуктов, проводить виртуальные испытания и оптимизировать их структуру до производства реальных образцов.

С развитием технологий виртуальной реальности, трехмерные модели становятся основой для создания интерактивных обучающих и профессиональных платформ. Это позволяет симулировать процессы, а также анализировать большие объемы данных [4].

Анализ текущего производственного процесса

Анализ текущего производственного процесса – ключевой этап в разработке рекомендаций по внедрению 3D-моделей. Проведение детального анализа позволяет выявить сильные и слабые стороны, определить возможности для оптимизации и повышения эффективности работы.

Для начала необходимо получить всю доступную информацию о текущем производственном процессе, включая описание этапов работы, используемое оборудование, материалы, технологии. С помощью анализа полученной информации можно определить проблемные зоны производства.

Далее следует провести оценку эффективности производственного процесса с учетом затрат времени, ресурсов, качества продукции, степени автоматизации и других параметров. Это позволит понять, где необходимо усовершенствовать систему.

По завершении анализа составляется подробный отчет с описанием выявленных проблем, рекомендациями по оптимизации и предложениями по внедрению 3D-моделей. В отчете необходимо представить статистические данные, диаграммы, графики для наглядного представления результатов анализа [1,5].

Выбор подходящего программного обеспечения

Первым шагом при выборе программного обеспечения является анализ требований предприятия. Необходимо определить, какие функциональные возможности должны быть доступны в программе для работы с 3D-моделями, чтобы удовлетворить потребности производства.

Далее следует провести исследование рынка программного обеспечения для работы с моделями. Существует множество различных программных систем, от специализированных САД-систем до универсальных инструментов для моделирования и визуализации.

После изучения рынка необходимо провести сравнительный анализ доступных программных решений. Оценить их функциональную составляющую, удобство использования, совместимость с другими системами на предприятии, а также стоимость внедрения и поддержки. Важно, чтобы новое программное обеспечение интегрировалось без проблем с существующими инфраструктурой и процессами [1,5].

Тестирование и оптимизация 3D-моделей

При тестировании 3D-моделей изначально осуществляется проверка соответствия модели требованиям проекта. Это включает проверку размеров, пропорций, детализации, текстур и других характеристик.

Затем проводится тестирование на обнаружение ошибок в модели, таких как пересекающиеся геометрические формы, неправильная топология, недопустимое совмещение элементов.

Если 3D-модель содержит анимацию, то проводится тестирование анимационных последовательностей на плавность, правильность движений и синхронизацию с другими элементами проекта.

Для оптимизации трехмерных моделей можно использовать технику уровней детализации (LOD), которая позволяет заменять детально разработанные версии модели менее детальными на больших расстояниях от наблюдателя. Текстуры также могут быть оптимизированы путем сжатия, изменения разрешения и формата, чтобы уменьшить их размер и загрузку на GPU. Важно убрать из модели невидимые элементы, такие как ненужные грани, скрытые части, которые не попадают в поле зрения, чтобы сократить нагрузку на рендеринг [2,5].

Рекомендации по внедрению 3D-моделей

Создание 3D-моделей осуществляется с учетом конкретных потребностей производства. Модели могут включать детализированные сборочные единицы, оборудование, инструменты и другие элементы. После создания модели интегрируются в производственный процесс.

Процесс внедрения 3D-моделей в производство требует непрерывного развития и совершенствования. На основе опыта использования моделей, производятся корректировки и улучшения, чтобы достичь наилучших результатов.

Для мониторинга и анализа результатов необходимо систематически собирать данные о производственных процессах, в которых применяются 3D-модели. Это могут быть данные о времени выполнения операций, затраты на материалы, качество выпускаемой продукции и иные показатели. Путем сравнения фактических результатов с ожидаемыми целями можно выявить эффективность использования 3D-моделей в производственном процессе.

При анализе результатов необходимо оценить экономическую и производственную составляющую интегрирования трехмерных моделей. Это включает в себя сравнение затрат на внедрение и эксплуатацию моделей с полученными выгодами, такими как сокращение времени производства, улучшение качества продукции.

Результаты мониторинга и анализа могут привести к выявлению областей, требующих доработки или улучшений. Это может включать в себя обновление моделей, расширение функциональности программного обеспечения или дополнительное обучение персонала.

На основе анализа результатов производится принятие решений о дальнейших шагах применения моделей. Это может включать корректировку стратегии использования 3D-моделей, внедрение новых технологий.

Заключение

Внедрение 3D-моделей для оптимизации производства в химической отрасли имеет существенный потенциал для улучшения эффективности и конкурентоспособности компаний.

Применение таких моделей способствует сокращению ошибок в проектировании, улучшению планирования производства и оптимизации использования ресурсов.

Трехмерные модели позволяют проводить виртуальные симуляции химических процессов, что помогает предсказывать возможные проблемы, оптимизировать параметры производства и улучшить контроль за процессами. Это позволяет сократить время и затраты на опытную эксплуатацию.

Использование 3D-моделей позволяет моделировать сценарии аварий и разрабатывать меры по предотвращению и ликвидации чрезвычайных ситуаций на химических предприятиях. Это повышает безопасность персонала и снижает риски производства.

3D-модели позволяют создавать интерактивные обучающие материалы и тренажеры для персонала, которые улучшают качество обучения, помогают быстрее адаптировать новых сотрудников и повышают профессиональный уровень работников [1,2,6].

Список литературы

1. Назарова Е.А. Внедрение технологии трехмерного проектирования в процесс управления промышленными предприятиями. // Журнал "Управление проектами и инновациями", 2017, т. 8, № 2, С. 23-27.
2. Смирнов А. П. Использование 3D-моделей для оптимизации производства в химической отрасли. // Сборник "Инновации в химической промышленности". - 2019, С. 112-125.
3. Иванов В. С. Эффективное применение 3D-моделей в производстве химической продукции. // Книга "Современные технологии в химической промышленности" М.: Химия. – 2018, С. 78-94.
4. Голубев Д. М. Применение виртуальной реальности для оптимизации производства на предприятиях химической отрасли. // Журнал "Химия и экология". - 2016, т. 5, № 4, С. 67-73.
5. Павлов К. В. Прогнозирование результатов внедрения 3D-моделей в химической промышленности. // Монография "Современные технологии в промышленности" М.: Наука. – 2020, С. 145-162.
6. Макаренко Н. П. Оптимизация производственных процессов с использованием 3D-моделей в химической промышленности. // Журнал "Инновации и производство". - 2015, т. 3, № 1, С. 55-61.

УДК 004.42

Гордионов И.А., Антонов Д.А.

Моделирование процесса замены растворителя под давлением при получении аэрогелей

Гордионов Ирина Андреевна – студент, магистр 2 года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; irina.gordionok@yandex.ru;

Антонов Дмитрий Андреевич – ассистент, кафедра химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

Процесс замены растворителя под давлением является одним из ключевых этапов в получении аэрогелей, который влияет на структуру и свойства конечного материала. Моделирование этого процесса позволяет оптимизировать условия получения аэрогелей, улучшить их качество и стабильность, а также сэкономить время и ресурсы. В статье рассмотрено моделирование процесса замены растворителя под давлением при получении аэрогелей на языке программирования Python.

Ключевые слова: программирование, аэрогели, моделирование, замена растворителя

Modeling the process of solvent replacement under pressure in the production of aerogels

Gordionok I.A.¹, Antonov D.A.¹

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

The process of replacing the solvent under pressure is one of the key steps in the production of aerogels, which affects the structure and properties of the final material. Modeling this process makes it possible to optimize the conditions for obtaining aerogels, improve their quality and stability, and save time and resources. The article considers modeling the process of solvent replacement under pressure in the production of aerogels in the Python programming language.

Keywords: programming, aerogels, modeling, solvent replacement

Введение

Тематика разработки приложений для автоматизации управления производственными процессами с применением языка программирования Python является актуальной и пользующейся повышенным спросом в современном обществе. В контексте возрастающей конкуренции на рынке, компании проявляют всё больший интерес к внедрению инновационных решений, которые способны оптимизировать и автоматизировать рабочие процессы.

Python – один из самых популярных и мощных языков программирования в мире. Его гибкость и удобство делают его идеальным инструментом для моделирования различных процессов, включая процесс замены растворителя под давлением при получении аэрогелей. Аэрогели – высокопористые материалы, в которых жидкая фаза полностью заменена газообразной. Они обладают высокой площадью поверхности, что позволяет использовать их в качестве матриц-носителей и внедрять в них различные функциональные соединения [1]. Внедрение функциональных соединений способствует наиболее быстрому высвобождению данного соединения, а значит улучшает его биодоступность [2].

Благодаря универсальному сочетанию уникальных свойств, такие как сверхнизкая плотность (0.003-0.5 г/см³) [3], высокая площадь поверхности (200-1500 м²/г) [4] и объем пор (2-100 нм) [5], аэрогели получили широкое применение в различных областях промышленности, таких как медицина, фармацевтика, пищевая промышленность и многие другие. Процесс получения аэрогелей

делится на 3 стадии: гелеобразование, замена растворителя и сверхкритическая сушка.

Проведение процесса гелеобразования под давлением в среде диоксида углерода позволяет интенсифицировать процесс получения аэрогелей в целом и получать гели любой формы и размеров, а также преимуществом является высокая чистота условий проведения. При подаче диоксида углерода в аппарат понижается рН среды за счёт образования слабой угольной кислоты в водном растворе. С понижением рН среды происходит диссоциация карбоната кальция на ионы. В это время высвободившиеся ионы кальция (Ca²⁺) способствуют сшивке альгината натрия, в результате чего образуется гель.

Образование гелей на основе альгината натрия происходит в водной среде, поэтому следующей стадией при получении аэрогелей является замена растворителя, обычно на изопропиловый спирт (ИПС). Замена растворителя необходима, чтобы в процессе сверхкритической сушки не образовывались граница раздела фаз и капиллярные силы, из-за которых разрушаются поры материала. Замена растворителя проводится поэтапно с увеличением концентрации изопропилового спирта, чтобы избежать образования высокого градиента концентраций в материале. Высокий градиент концентраций вызывает разрушение пористой структуры и, следовательно, высокую усадку гелей.

Важным этапом является сверхкритическая сушка гелей. Особенностью сверхкритической сушки является получение материалов с высокими показателями пористости. Также данный процесс позволяет сохранить исходную структуру геля. Сверхкритическая сушка осуществляется с помощью

подачи диоксида углерода в аппарат высокого давления. Диоксид углерода выгодно использовать в данном процессе, т.к. он отличается низкой стоимостью, а также обладает низкими критическими параметрами: его критическая температура составляет 31.1°C, а давление 74 бар [6].

Процесс замены растворителя под давлением при получении аэрогелей требует точной настройки параметров, таких как давление, температура и концентрация растворителя.

Разработка программ для автоматизированного управления производством с использованием языка программирования Python имеет потенциал для уменьшения затрат на обслуживание оборудования и повышения качества продукции. Например, автоматизированные системы могут помочь в решении проблемы необходимости установления большого количества датчиков на оборудование и многих других.

В целом, использование языка программирования Python для автоматизации управления производственным процессом является важным направлением исследований в области промышленной автоматизации. Такие системы имеют потенциал для улучшения эффективности производства и уменьшения рисков и ошибок. С помощью языка программирования Python можно создать модель процесса замены растворителя при получении аэрогелей, провести численное моделирование и оптимизировать условия для получения наилучших результатов. Это позволит инженерам изучать и улучшать процесс производства аэрогелей с высокой эффективностью и точностью.

Экспериментальная часть

При исследовании замены растворителя была написана программа на языке программирования Python. Схема алгоритма, реализованного на языке программирования Python представлена на рисунке 1.

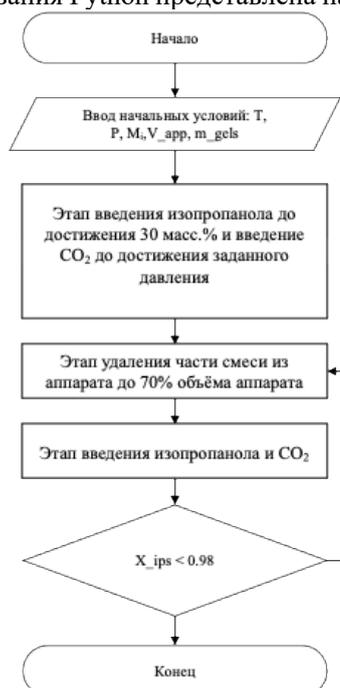


Рис. 1. Схема алгоритма, реализованного на языке программирования Python

При замене растворителя под давлением образуются двухкомпонентные («вода – CO₂»), «изопропанол – CO₂») и трёхкомпонентные системы («изопропанол – вода – CO₂»). При проведении процесса важно знать, какое фазовое равновесие образуется в системах. Для этого в работе был проведён теоретический расчёт с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона (уравнение 1) с правилами смешения Ван-дер-Ваальса (уравнение 2).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) - b(V-b)} \quad (1)$$

где, P – давление, Па; V – молярный объём, м³/моль; a – поправочный коэффициент, учитывающий силы притяжения между молекулами; b – суммарный объём молекул газа; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль × К); T – температура, К.

$$a_{cm} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b_{cm} = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5}$$

где, a_{cm} , a_{ij} , a_i , a_j – коэффициенты, которые учитывают силы притяжения между молекулами. b_{cm} , b_i – суммарный объём молекул компонента; k_{ij} – эмпирический параметр бинарного взаимодействия молекул; y_i , y_j – концентрация компонента в газовой фазе, мол%.

Исходные данные, необходимые для расчета: параметры веществ, образующих трехкомпонентную систему ($T_{крі}$ – критическая температура, $P_{крі}$ – критическое давление, ω_i – ацентрический коэффициент и M_i – молярная масса). Эти данные необходимы при определении свойств системы на каждом шаге замены растворителя с помощью уравнения состояния Пенга-Робинсона с правилами смешения для многокомпонентных систем Ван-Дер-Ваальса.

При реализации алгоритма получены точные значения количества веществ, необходимые на каждом шаге и этапе процесса замены растворителя под давлением, с помощью которых проводились экспериментальные исследования. Благодаря алгоритму можно определить состав системы на каждой стадии замены растворителя и количество этапов, необходимое для достижения 100% масс. изопропилового спирта в системе «изопропанол – вода».

Реализация программы была осуществлена за счёт проведения экспериментального исследования процесса замены растворителя под давлением.

На первом этапе выполнения алгоритма задавались начальные данные и необходимые параметры процесса: критические температура и

давление, ацентрический фактор, молярная масса всех компонентов смеси; газовая постоянная, объем аппарата, начальная масса воды, температура и давление процесса.

На втором этапе по известным калибровочным данным строилась линия полиномиальной зависимости плотности смеси «изопропиловый спирт – вода» от концентраций изопропилового спирта.

На третьем этапе производился пересчёт массовых концентраций в мольные концентрации смеси «изопропиловый спирт – вода» по известным данным общей массы смеси и концентрации веществ.

Также отдельно были созданы функции для расчёта уравнения Пенга-Робинсона с правилами смешения Ван-дер-Ваальса.

Для расчёта первой точки по уравнению Пенга-Робинсона находили молярный объём и плотность смеси внутри аппарата, состоящей из диоксида углерода и воды. Далее находили массу каждого компонента в смеси и вычисляли мольные концентрации для построения графика. Первая точка на диаграмме фазовых равновесий (рис. 2) показывает начальное состояние системы при давлении 50 бар и температуре 308 К.

Следующей стадией в замене растворителя под давлением является подача изопропилового спирта в аппарат высокого давления. При этом массовое содержание в системе изопропилового спирта должно составлять 30 масс.%. Для выполнения этого этапа было проведено задано несколько условий: объём смеси должен быть меньше объём аппарата, массовая концентрация изопропилового спирта в смеси внутри аппарата не должна превышать 30 масс.%. На этом же этапе в систему подавали диоксид углерода, чтобы повысить давление в системе до 82 бар. Данный этап важен для того, чтобы убрать границу раздела фаз. С помощью уравнения Пенга-Робинсона пересчитывались молярный объём и плотность смеси «диоксид углерода – вода» внутри аппарата. После

вычислялась масса добавленного в аппарат диоксида углерода, а потом находили массу и мольные концентрации каждого компонента в системе.

Следующим этапом при исследовании процесса замены растворителя под давлением является удаление части смеси «изопропиловый спирт – вода – диоксид углерода» из аппарата. Важно, чтобы жидкая фаза покрывала гели. Для построения четвёртой точки также задавались условия: давление в аппарате не должно превышать заданное давление больше, чем на 5 бар; объём смеси не должен превышать объём аппарата.

Далее шаги добавления спирта и удаления части смеси из аппарата повторялись до достижения концентрации 98 масс% изопропилового спирта. Полученная фазовая диаграмма по окончании процесса замены растворителя представлена на рисунке 2.

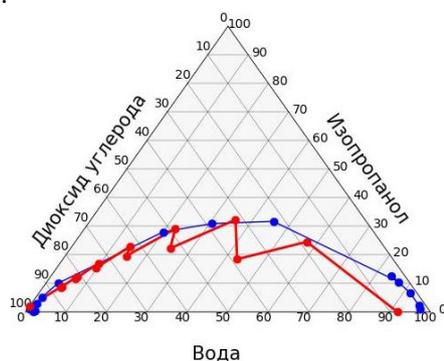


Рис. 2. Рабочая линия процесса замены растворителя при температуре 308 К и давлении 82 бара

Также было проведено варьирование параметров температуры и давления (рис. 3).

После моделирования процесса замены растворителя при различных параметрах было проведено сравнение количество шагов и затрат спирта. Данные представлены в таблице 1.

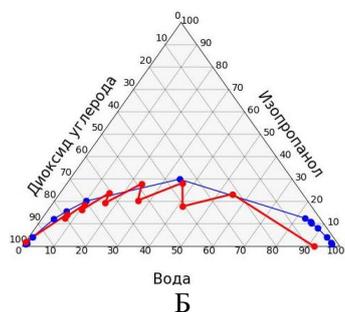
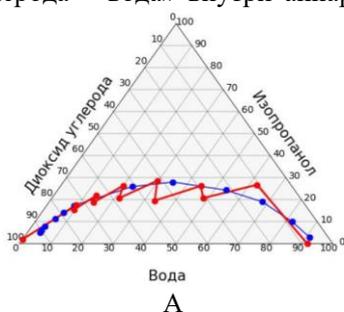


Рис. 3. Фазовые диаграммы процесса замены растворителя: А - при температуре 313 К и давлении 78 бар; Б – при температуре 318 К и давлении 124 бара

Таблица 1. Сравнение замены растворителя под давлением при различных параметрах

| Параметры процесса | Количество шагов | Затраты спирта, г |
|---------------------------|------------------|-------------------|
| А) Т = 308 К, Р = 82 бара | 6 | 674 |
| Б) Т = 313 К, Р = 78 бар | 6 | 717 |
| В) Т = 318 К, Р = 124 бар | 6 | 812 |

По результатам, представленным в таблице 1, можно сделать вывод, что наименьшее количество шагов и наименьшие затраты спирта будут при температуре 308 К и давлении 82 бара.

В данной работе был проведён теоретический расчёт процесса замены растворителя под давлением, построена рабочая линия процесса. Данный алгоритм позволяет сократить затраты изопропилового спирта в три раза и затраты времени в два раза по сравнению с заменой растворителя в обычных условия.

Заключение

Таким образом, язык программирования Python является мощным инструментом для моделирования процессов замены растворителя под давлением при получении аэрогелей, помогая инженерам эффективно и точно решать задачи в области нанотехнологий и материаловедения.

При моделировании процесса замены растворителя под давлением для получения аэрогелей, язык программирования Python позволяет легко проводить расчеты, оптимизировать параметры процесса и анализировать полученные данные. Использование языка программирования Python для моделирования процесса получения аэрогелей позволяет сократить время и ресурсы, необходимые для проведения экспериментов и исследований в реальном масштабе.

Список литературы

1. Aerogels Handbook. 2011th edition / ed. Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M. New York: Springer, 2011. P. 963.
2. Itoh Y. Dimer–Dimer Interaction of the Bacterial Selenocysteine Synthase SelA Promotes Functional Active-Site Formation and Catalytic Specificity. P. 13.
3. Sreerag Gopi, Preetha Balakrishnan, Vadakkeparambil G. Geethamma, Anitha Pius, Sabu Thomas, 4 - Applications of cellulose nanofibrils in drug delivery, Editor(s): Inamuddin, Abdullah M. Asiri, Ali Mohammad, In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery, Woodhead Publishing, 2018, P. 75-95.
4. D.R. Chen, X.H. Chang, X.L. Jiao, Chapter 22 - Aerogels in the Environment Protection, Editor(s): Monzer Fanun, The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, Elsevier, 2014, P. 573-591.
5. Woignier, Thierry & Primera Ferrer, Juan & Alaoui, Adil & ETIENNE, Pascal & Despetis, Florence & Calas, Sylvie. Mechanical Properties and Brittle Behavior of Silica Aerogels. Gels. 1. 2015. P. 256-275.
6. Gurikov P. et al. A novel approach to alginate aerogels: carbon dioxide induced gelation // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 11. P. 7812–7818.

УДК 004:661.12

Тинякова Е.А., Додонова А.А.

Основные направления цифровизации фармацевтического производства

Тинякова Елизавета Алексеевна - студент, [t.tinykova86@gmail.com](mailto:tinykova86@gmail.com)

Додонова Анна Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»? dodonova.a.a@muctr.ru

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

Актуальность темы статьи определена бурным ростом фармацевтической отрасли в мире, ее социальной значимостью и потребностью в цифровой трансформации фармацевтической отрасли в России в современных условиях. В статье ставилась цель – дать понятие цифровизации, определить ее основные направления и способы ее реализации в фармацевтике. В работе на основе анализа научных статей по данной тематике выявлены области, требующие внедрения цифровых технологий, рассмотрены существующие подходы и методы к цифровизации фармацевтического производства.

Ключевые слова: фармацевтика, цифровизация, искусственный интеллект, блокчейн, интернет вещей

The Main Directions of Digitalization of Pharmaceutical Industry

Tiniakova E.A.¹, Dodonova A.A.¹

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

The relevance of the topic of the article is determined by the rapid growth of the pharmaceutical industry in the world, its social significance and the need for digital transformation of the pharmaceutical industry in Russia in modern conditions. The purpose of the article was to give the concept of digitalization, to determine its main directions and methods in pharmaceuticals. Based on the analysis of scientific articles on this topic, the areas requiring the introduction of digital technologies are identified, existing approaches and methods to the digitalization of pharmaceutical production are considered.

Keywords: pharmaceutical industry, digitalization, artificial intelligence, blockchain, Internet of things

Введение

В настоящее время цифровые технологии (ЦТ) представляют собой один из главных двигателей роста и технологического развития мировой экономики. Внедрение ЦТ способствует повышению конкурентоспособности различных секторов мирового производства, созданию новых возможностей для бизнеса. Цифровая экономика способствует развитию новых моделей бизнеса, позволяет объединять усилия для создания инноваций, инвестирования, поиска сотрудников, партнеров, ресурсов и рынков сбыта. Цифровые технологии могут играть ключевую роль в обучении сотрудников, обмене знаниями, реализации инновационных идей.

Цифровизация – это процесс внедрение современных цифровых технологий в различные сферы жизни человеческого общества. Она включает в себя интеграцию инфокоммуникационных технологий в различные сферы общественной жизни, что позволяет использовать цифровые ресурсы для получения практических результатов в различных областях деятельности. Суть цифровизации в автоматизации процессов – переходе информации в более доступную цифровую среду, где её проще проанализировать, а потом получить точное решение автономно. Задача цифровизации – сделать этот процесс «гибким».

Фармацевтическая отрасль уже два десятилетия относится к одной из самых быстрорастущих и наукоемких в мировой экономике, а ее социальная значимость делают цифровизацию в этой отрасли

необходимой. Кроме того, актуальность темы обоснована потребностью в цифровой трансформации фармацевтической отрасли в России. Отечественная фармацевтика должна активно использовать достижения цифровизации, поскольку именно от этого зависит ее будущая конкурентоспособность и эффективность.

Научная новизна исследования состоит в изучении методов по ускорению формирования цифровой бизнес-среды для российских фармацевтических компаний на основе систематизации зарубежного опыта внедрения цифровых технологий.

Экспериментальная часть

Теоретический фундамент исследования особенностей цифровой трансформации производства составляют работы зарубежных и российских авторов: К. Шваба, Д. Рифкина, Й. Шумпетера, Р. Болдуина, Д. Белла, Р. Бухта, Р. Хикса, О.В. Карамовой, В.В. Овчинникова, А.В. Бабкина, Д.Д. Буркальцевой, А.В. Кешелавой, Д.С. Медовникова, Р.Д. Гимранова, И.Н. Холкина, Р.М. Нурсева, Б.А. Хейфеца. В частности, следует особенно отметить фундаментальные исследования данной проблематики Е. В. Шкарупетой [1], в котором разработана методология и соответствующий теоретико-практический инструментарий управления развитием промышленного комплекса в условиях информационного общества, который позволяет обеспечить интеграцию цифровых технологий в

производственный процесс в качестве основного конкурентного преимущества.

Наблюдаемый в последнее десятилетие в фармацевтической отрасли переход от традиционной фармацевтики к биотехнологиям и расширяющаяся тенденция цифровизации, что влияет на повышенный интерес ученых к этим процессам. Так, например, работа Е. В. Каронского [2] посвящена созданию теоретико-методологического основания обеспечения сбалансированного развития инвестиционно-фармацевтического комплекса, в качестве ключевого элемента которого рассматриваются инновации, созданные посредством применения современных цифровых технологий. Исследования L.Lerer, M.Piper рассматривают цифровизацию в качестве ключевого тренда современного развития фармацевтической отрасли [3]. Н.С. Клунко в своих трудах определил особенности правовой регламентации данного процесса в Российской Федерации, особенности его осуществления применительно к фармацевтическому комплексу РФ [4]. В работе А.И.Кривцова проанализированы статистические данные, характеризующие развитие процесса цифровизации в российском фармацевтическом комплексе, выявлены основные положительные воздействия данного процесса на фармацевтическую отрасль, существующие проблемы её дальнейшего развития, а также возможные пути их решения [5].

Н.С. Клунко, Н.В. Сироткиной определены основные тенденции цифровой трансформации фармацевтической отрасли, которые на практике связаны с реализацией новейшей концепции развития - «Pharma 4.0». В частности, описаны возможности и результаты практического использования в фармацевтическом производстве таких технологий, как «интернет вещей», «облачные вычисления», «блокчейн», «искусственный интеллект» [6].

Многие специалисты уделяют особое внимание проблеме контроля поставок в фармацевтической промышленности и в качестве ее решения предлагают технологию «Интернет вещей». В частности, в своем исследовании Н.Ю. Баркова, Д.Д. Жерега, Е.А. Попова, В.П. Логачёва рассматривают реализуемую на основе интернета вещей интеллектуальную логистическую систему контроля за состоянием объектов, которая может быть использована для фармацевтической промышленности [7].

Е.П. Поряева, В.А. Евстафьева говорят о большом потенциале использования искусственного интеллекта (ИИ), машинного обучения и баз данных при поиске соединений, обладающих биологической активностью, как среди уже известных, так и для

генерации новые молекулы с определенными свойствами [8].

В своей книге «Цифровая трансформация. Практическое пособие» Дэвид Роджерс рассмотрел, как компаниям внедрить цифровые технологии в уже существующую структуру организации. активизировать и перестроить свои бизнес-процессы [9].

На основе изучения научных работ, посвященных выбранной тематике можно выделить три основных направления цифровой трансформации фармацевтического производства:

- создание новых лекарственных препаратов,
- непосредственное производство продукта,
- вспомогательные области: учет сырья, бухгалтерия, маркетинг, маркировка и поставки продукции.

К основным цифровым технологиям, составляющим базовый инструментарий цифровой трансформации, можно отнести: Blockchain (блокчейн), Cloud Services (облачные технологии), Big Data (большие данные), IoT (интернет вещей), Machine Learning (машинное обучение), Mobile App (мобильные технологии), Augmented reality (дополненная реальность), Virtual reality (виртуальная реальность), Digital Twins (цифровые двойники).

В 2018 г. международной консалтинговой компанией «Deloitte» было проведено исследование использования цифровых решений в своей деятельности российскими компаниями фармацевтической отрасли. По данным исследования самым популярным технологическим решением в российских компаниях фармацевтической отрасли является внедрение передовых систем учета: половина компаний (50%) уже внедрила или внедряет, еще 21% предприятий планируют их внедрить в обозримом будущем. Также большое распространение имеют облачные технологии и полная автоматизация отдельного бизнес-процесса: их используют или планируют внедрить две из трех компаний фармацевтической отрасли. При этом недостаточно широко используются большие данные и машинное обучение, а также роботизация бизнеспроцессов (по 6%), однако каждая пятая компания (19–21%) планирует их внедрить. Также определенную нишу на фармацевтическом рынке (16%) занимает предиктивный анализ. Технология блокчейн, smart-производство, а также видеоаналитика и машинное зрение являются наименее востребованными технологиями среди фармацевтических компаний – их внедрила или планируют внедрять не более 8% компаний (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты использования цифровых решений

| Результаты использования цифровых решений | Используют в процессе внедрения, % | Планируют внедрять, % |
|---|------------------------------------|-----------------------|
| Системы учета (CRM, SAP и другие) | 50 | 21 |
| Облачные технологии | 38 | 25 |
| Полная автоматизация отдельного бизнес-процесса | 25 | 38 |
| Большие данные и машинное обучение | 6 | 21 |
| Роботизация бизнес-процессов | 6 | 19 |
| Предиктивный анализ | 4 | 12 |
| Блокчейн распределенная зашифрованная база данных | 4 | 4 |
| Smart-производство | 4 | 4 |
| Видеоаналитика и машинное зрение | 2 | 4 |

Однако стоит заметить, что наиболее перспективными цифровыми решениями, не только упрощающими процесс ведения бизнеса, но и выводящими фармацевтическое производство на новый уровень технологии, являются поиск новых биологически активных соединений с помощью ИИ, передача данных и маркировка продукции с помощью механизма «блокчейн» и применение системы «Интернета вещей» для анализа и контроля всех этапов производства.

При разработке новых препаратов крупные фармакологические компании используют алгоритм на основе ИИ для прогноза возможных характеристик новых соединений. Искусственный интеллект дает большие преимущества при предварительном отборе молекул для дальнейших исследований. Нейросети способны анализировать огромные объемы данных и определять, какие молекулы имеют наибольший потенциал. Также нейросети уже сейчас помогают выявить возможные побочные эффекты лекарств. Если большинство пациентов, принимающих определенное лекарство, сообщают о появлении одинаковых симптомов, нейросеть способна выявить эту связь и предупредить о возможных рисках. Кроме того, искусственный интеллект способен моделировать взаимодействие лекарственных препаратов с биологическими системами.

Так нейросеть GENTRL была использована для разработки лекарственных препаратов, которые могли бы воспрепятствовать активности белка DDR1. DDR1 — это фермент, который, возможно, связан с таким заболеванием, как фиброз. Замедление активности DDR1 рассматривается как возможный метод лечения фиброза. На моделирование ингибиторов у нейросети GENTRL ушел 21 день. Общее время работы по моделированию, синтезу и валидации молекул составило 46 дней. Затраты на создание молекул составили около \$150 000. Для сравнения, традиционный метод разработки аналогичных лекарственных препаратов обошелся биотехнологической компании Genentech в миллионы долларов, при том, что работа заняла 8 лет.

Искусственный интеллект также используется в обнаружении новых антибиотиков. Один из насущных вопросов медицины является невосприимчивость к антибиотикам. Эти средства

перестали воздействовать на бактерии, что усложняет лечение как тяжелых, так и самых обычных болезней. Это происходит из-за неоправданного применения этих форм и несоблюдения рекомендаций врачей. Решить проблему устойчивости к антибиотикам способен поиск модификаций уже открытых антибиотиков. Это длительный, трудозатратный и нелегкий путь для фармакологов. Однако использование разработок ИИ значительно ускоряет работу. Коллектив ученых из США и России изобрели антибиотический алгоритм. Он способен найти в десять раз больше вариантов лекарственных форм, чем было найдено за весь период аналогичных поисков в прошлом, так как может ускоренно разбирать базы данных. Алгоритм VarQuest закончил поиск, который традиционными методами занял бы более ста лет. VarQuest представил за максимально короткий период времени свыше тысячи образцов пептидных групп, которые применяются в производстве антибиотиков. Этот алгоритм способен предоставить биологам более широкие возможности. Он обладает способностью предупреждения о трендах микробиологической сферы, которые в противном случае остались бы абсолютно незамеченными.

ИИ способствует созданию препаратов для борьбы с заболеваниями, которые ранее считались слишком сложными (в частности, речь идет о болезни Паркинсона и Альцгеймера). Традиционно фармацевтические компании не сосредотачивают свои усилия на лечении редких заболеваний, потому что окупаемость инвестиций не гарантирует время и затраты, необходимые для производства лекарств. Однако с развитием технологий искусственного интеллекта возродился интерес к лечению редких заболеваний, поскольку стоимость разработки уменьшается на 25.0 % - 30. %.

Еще одно направление использования информационных технологий в фармацевтической промышленности – это маркировка продукции. По данным ВОЗ, около 10% всех лекарств в мире являются поддельными, а в развивающихся странах – более 30%. В большинстве случаев проблема связана с отсутствием инструментов, практик и привычек проверки подлинности лекарств как со стороны пациентов, так и со стороны государственных

органов. Однако использование технологии «блокчейн» для маркировки продукции может помочь решить ее.

Блокчейн представляет собой системно организованную информационную цепочку, в которой каждый последующий информационный блок содержит всю информацию, которая создана ранее и хранится в предыдущем блоке; попытка несанкционированного внедрения в эту систему автоматически отвергается, поскольку эта информация не входит в «информационное поле» предыдущего блока. За счет этих возможностей повышается качество защиты информации и потенциальные возможности применения блокчейна уже активно используются передовыми фармацевтическими компаниями, в том числе в сфере противодействию производству и распространению контрафактной продукции. Цифровые системы на основе блокчейна обеспечивают контроль цепочек поставок, отслеживая каждый этап цепочки на уровне отдельного лекарственного средства. Так, например, приложение BlockRX отслеживает поставку на основе использования «цифровой книги», которая вмещает в себя всю информацию по поводу «легального фармацевтического производства», автоматически «отвергая» контрафакт, при том, что на практике «внедриться в систему», т. е. обойти блокчейн, не представляется возможным. Данная система в автоматизированном режиме осуществляет мониторинг веществ и материалов для фармацевтического производства, контролирует объем заказа, отслеживает их поступление и дальнейшее использование, осуществляет контроль движения каждой произведенной единицы лекарственного средства от производителя до дистрибьютора, а затем и до продавца.

Промышленный интернет вещей (Industrial Internet of Things, IIoT) – это совокупность сетей, к которым подключены участники промышленных процессов: производственные мощности, люди, машины, облака с данными. Специальные датчики и программное обеспечение для сбора и обмена данными позволяют системам вести контроль и управление в автоматическом режиме.

Непосредственно на производстве IIoT необходим для мониторинга состояния машин и оборудования, что позволит правильно оценивать эффективность их работы. Интернет вещей, например, собирает все показатели температуры и вибраций, а также коды ошибок. На основе этих и других показаний датчиков можно определить, работает ли оборудование оптимально. Так можно убедиться, в полной ли мере реализуются возможности производства.

В сфере профилактического обслуживания датчики и другое оборудование позволяют собирать и анализировать данные о состоянии оборудования. Это дает возможность выявлять неисправности до того, как они существенно повлияют на производственные процессы. Такой контроль помогает продлить срок службы оборудования,

обеспечить более безопасные условия работы для сотрудников.

Кроме того, на основе технологии «Интернет вещей» может быть реализована логистическая система контроля цепей поставок фармацевтической индустрии.

Фармацевтические товары – это чувствительные к температуре товары, требующие поддержания при перевозке и хранении более низких температур и часто определенной влажности для нейтрализации протекающих в них химических реакций. По информации Всемирной организации здравоохранения, около 25 % всех вакцин приходит потребителю в испорченном виде по причине несоблюдения температурных режимов. При этом сбой на любом участке логистической цепи приводит к бесполезности усилий на других этапах. Для решения этой проблемы Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) разработана концепция холодной цепи для фармацевтической индустрии – комплекс проводимых в определенной последовательности мероприятий, которые нацелены на обеспечение надлежащей температуры при перемещении фармацевтического препарата или вакцины по цепи поставок с момента производства до непосредственного использования. Особое внимание при этом уделяется поддержанию температурного режима при транспортировке. Нарушение температурного режима хранения препаратов не только сопровождается снижением их эффективности, но и может привести к повышению их реактогенности, то есть может нанести вред здоровью человека. Важно отметить, что активно используемые сегодня в холодной цепи средства контроля не позволяют получить информацию об изменениях температуры в режиме реального времени (информация о состоянии товара может быть получена только после поступления товара к месту назначения) и таким образом они не дают возможность быстро отреагировать за все нежелательные изменения, что является их существенным недостатком. При этом важно учесть, что медицинские и фармацевтические препараты – очень дорогой товар, и в случае его порчи, связанной с несоблюдением температурного режима, фармацевтические и логистические компании несут существенные убытки.

Для решения этой проблемы в систему управления товарами фармацевтической промышленности стала активно внедряться технология интернета вещей, являющаяся глобальной сетевой инфраструктурой, которая связывает физические и виртуальные объекты с Интернет-облаком. Эта связь генерирует полученные в режиме реального времени данные от исследуемых с помощью сенсорных устройств товаров, находящихся в транспортном средстве во время транспортировки, и передает информацию в компанию, осуществляющую управление цепями поставок.

Радиочастотная идентификация и беспроводные сенсорные устройства считаются ключевыми технологиями, позволяющими использовать технологию интернета вещей в данной системе поставок. RFID-метки могут быть оснащены датчиками, сенсорами (термографы и другие) и другими дополнительными периферийными устройствами, необходимыми для их взаимодействия с сетью и наблюдением за факторами окружающей среды (температура, влажность и другие), а также для получения информации о местоположении объектов. Такие инновационные метки с уникальным адресуемым идентификационным номером или IP-адресом прилагаются к фармацевтическим товарам во время перевозки.

Архитектура интернета вещей обычно делится на три уровня:

- 1) уровень восприятия,
- 2) сетевой уровень,
- 3) уровень обслуживания.

Уровень восприятия или сбора данных - это основной уровень интернета вещей, его также можно называть уровнем извлечения данных или информации. На этом уровне все виды необходимых данных и информация собираются с физических устройств с помощью сенсорных устройств, RFID-меток, считывающих и других устройств.

На сетевом уровне осуществляется передача собранных данных. Для этого используются различные технологии, такие как беспроводная сенсорная сеть (англ. wireless sensor network, WSN), сеть мобильной связи и другое коммуникационное оборудование и технологии. Данный уровень архитектуры нацелен на обеспечение эффективной и надежной сетевой инфраструктуры.

Адаптируя эту интеллектуальную систему контроля за состоянием объектов, можно создать эффективную систему мониторинга товаров в цепях поставок фармацевтических и медицинских товаров при невысоких затратах. Компании, управляющие цепями поставок в этой индустрии, могут легко отслеживать все возможные нарушения в режиме хранения, перевозок товаров и в дальнейшем незамедлительно реагировать на изменения в логистических процессах.

Заключение

Таким образом, информационные технологии прочно закрепились и развиваются в фармацевтической отрасли, прежде всего в сферах обмена информацией, штрихового кодирования лекарственных средств, управленческого учета, статистической обработки данных, создания веб-платформ для поддержки улучшенных фармацевтических услуг и обсуждения инициатив в области общественного здравоохранения.

В этой связи, основываясь на разработанной и принятой Стратегии развития информационного

общества в Российской Федерации на 2017–2030 годы, где фармацевтический комплекс рассматривается в качестве одной из наиболее перспективных площадок инновационного развития экономики РФ, процессы цифровизации должны активно внедряться на всех этапах производства. Это поможет увеличить быстроту, точность и оперативность обработки информации, благодаря чему появляется возможность повысить эффективность производственной деятельности за счет автоматизации процессов, связанных с выполнением рутинных, повторяющихся и монотонных задач. Применение алгоритмов на основе искусственного интеллекта значительно ускорит разработку новых лекарственных средств, использование блокчейна позволит системно организовать их маркировку, благодаря IoT все промышленные процессы будут под контролем и управление будет осуществляться в автоматическом режиме. Именно эти технологии позволят фармацевтической промышленности РФ выйти на новый уровень.

Список литературы

1. Шкарупета Е. В. Управление развитием промышленных комплексов в условиях реиндустриализации: дис. ... д-ра экон. Наук. – Воронеж. - 2018. - 356 с.
2. Каронский Е. В. Цифровая трансформация фармацевтических компаний в современных условиях// Экономика; вчера, сегодня, завтра. - 2022. - № 10. - С. 498-505.
3. Lerer L., Piper M. Digital strategies in the pharmaceutical industry. - Springer, 2003. - 239 p.
4. Клунко Н. С. Цифровизация в фармацевтической отрасли: современное состояние и перспективы развития// Интеллект. Инновации. Инвестиции. - 2020. - №5. – С. 50-68.
5. Кривцов А. И., Измайлов А. М., Заступов А. В., Евстратов А. В. Влияние цифровизации на развитие фармацевтической промышленности// Интеллект. Инновации. Инвестиции. - 2019. - № 3. - С. 19–26.
6. Клунко Н. С., Сироткина Н. В. Основные тренды цифровой трансформации фармацевтической отрасли// Организатор производства. - 2021. - № 2. - С. 90-97.
7. Баркова Н. Ю., Жерега Д. Д., Попова, Е. А., Логачёва В. П. Применение интернета вещей в цепях поставок фармацевтической индустрии// Вестник университета. - 2019. - № 9. - С. 68-74.
8. Поряева Е. П., Евстафьева В. А. Искусственный интеллект в медицине// Вестник науки и образования. - 2019. - №6 – С. 15-18.
9. Rogers D. L. The digital transformation playbook - San Francisco. - 2017. - 344 p.

С.А. Щетинина, Т. Н. Шушунова

**РОЛЬ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В
ХИМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

УДК 004.42

Непряхин В.Ю., Антонов Д.А.

Язык программирования Python: расчет процесса кристаллизации

Непряхин Владислав Юрьевич – студент, магистр 2 года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; Vladnepryakhin001@mail.ru;

Антонов Дмитрий Андреевич – ассистент, кафедра химической технологии керамики и огнеупоров;

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

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

Процесс кристаллизации является одним из самых важных технологических этапов для получения особо чистых веществ. Моделирование данного процесса позволяет оценить степень чистоты получаемых веществ и необходимость проведения дополнительных процессов. В статье представлено моделирование процесса кристаллизации получения особо чистых веществ при помощи языка программирования Python на примере нитратов кобальта и никеля.

Ключевые слова: процесс кристаллизации, особо чистые вещества, моделирование, программирование

Python programming language: calculation of the crystallization process

Nepriakhin V.IU.¹, Antonov D.A.¹

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

The crystallization process is one of the most important technological steps for obtaining particularly pure substances.

Modeling of this process makes it possible to assess the degree of purity of the substances obtained and the need for additional manipulations. The article presents a Modeling of the crystallization process of obtaining especially pure substances using the Python programming language on the example of cobalt and nickel nitrates.

Key words: crystallization process, especially pure substances, modeling, programming

Введение

Появление и улучшение языка программирования Python позволило значительно оптимизировать процесс обработки данных и расчетов различных технологических процессов благодаря своему обширному списку библиотек. Этот мощный, но в то же время простой в освоении язык программирования привлекает разработчиков благодаря своей гибкости и широкому спектру применения [1, 2].

Одним из ключевых процессов в химической технологии, где может использоваться язык программирования Python, является получение особо чистых веществ, поскольку данные вещества необходимы во многих сферах промышленности и науки в целом. Они обеспечивают точность экспериментов, получение материалов с истинными свойствами, поскольку даже небольшое содержание примесей в веществе могут значительно повлиять на свойства материала. В таких областях, как производство полупроводников, фармацевтика и другие высокотехнологичные отрасли, чистота материалов критична, поскольку загрязнения могут снизить качество и истинные свойства конечных продуктов. Процесс получения высокочистых материалов сложен и требует использования передовых технологий очистки, что делает его затратным, но этот процесс критически важен для поддержания стандартов качества и безопасности. Вследствие этого для составления технологической схемы по получению чистых веществ необходимо заранее рассчитать количество затрачиваемых ресурсов и компонентов, которые можно получить путем моделирование данного процесса.

Кристаллизация – это один из методов очистки для получения особо чистых веществ, в котором

разделение смесей основано на различие в составах жидкости и образующейся из нее в ходе процесса кристаллов. Включение в твердую фазу примесей объясняется правилом Гольдшмидта: образование изоморфных смесей с широким диапазон концентраций возможно при тождестве зарядом и близких поляризуемости замещающих друг друга ионов (или атомов), если их ионные радиусы различаются не более чем на 15%. По этой причине, при расчете процесса кристаллизации учитывают включения примесей в твердую фазу, называемую коэффициентом распределения примеси (уравнение 1) [3-7]:

$$D = \frac{C_{2T}/C_{1T}}{C_{2M}/C_{1M}} \quad (1)$$

где С – концентрация вещества в твердой фазе или маточном растворе; индекс 1 – основное вещество; индекс 2 – примесь

Экспериментальная часть

Необходимо оценить количество и концентрацию основного вещества и примеси в кристаллах, используя в качестве метода очистки веществ процесс кристаллизации. Методика моделирования данного процесса состоит из нескольких этапов, включающие расчет: 1) массы примеси в растворе; 2) растворимости основной соли; 3) концентрации ионов меди; 4) суммарной массы воды в растворе; 5) концентрации основного вещества в растворе; 6) составлении материального баланса без учета изоморфно-адсорбционного коэффициента; 7) перерасчет материального баланса с учетом изоморфно-адсорбционного коэффициента.

Исходными вещества для расчета процесса кристаллизации использовались 6-ти водные

кристаллогидраты: нитрат кобальта (основное вещество) и нитрат меди (примесь).

В первом этапе расчета необходимо задать массу исходного раствора, например, $m_{p-ра}=100$ г и концентрацию катиона примеси в растворе, $C(Cu^{2+})=0,1$ г/г, после чего рассчитать массу б-ти водной соли, используя уравнение 2:

$$m(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{C(Cu^{2+}) * M(Cu^{2+})}{M(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = \frac{0,1 \times 63,5}{295,6} = 0,4655 \text{ г (2)}$$

Тогда масса нитрата кобальта (основного вещества) в растворе будет соответствовать значению:

$$m(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = m_{p-ра} - m(Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 100 - 0,4655 = 99,5345 \text{ г}$$

При использовании других исходных веществ и параметров, в программной коде есть возможность ввода значения. Программный код распределения веществ по массе в растворе представлен на рисунке 1.

Во втором этапе расчета требуется определить растворимость очищаемой соли, значения которой зависит от температуры растворения и кристаллизации. Пусть процесс растворения исходной соли происходит при температуре $60^\circ C$, а процесс кристаллизации - $20^\circ C$, тогда растворимость исходной соли возьмем согласно справочнику [8].

Растворимость безводной соли нитрата кобальта $P(Co^{2+})$ при 60 градусах составляет $(P) 167,4$ г/100 г воды. Следовательно расчет растворимости P_1 безводной соли и кристаллогидрата происходит при помощи выражения 3, 4 [8].

$$P_1(Co(NO_3)_2) = \frac{P}{P+100} = \frac{167,4}{167,4+100} = 0,6260 \text{ г/г (3)}$$

```

Cr=input("Введите концентрацию изоморфной примеси, Cr, г/г: ")
#name1=input("Введите формулу вещества, подвергаемого очистке от примеси")
#name2=input("Введите формулу изоморфной примеси")
M1=input("Введите молекулярную массу кристаллогидрата очищаемого вещества")
M1without=input("Введите молекулярную массу безводной соли основного вещества")
M2=input("Введите молекулярную массу кристаллогидрата примеси")
M22=input("Введите молекулярную массу катиона изоморфной примеси")
#mp2=Cr*M22/M2
mp2=float(Cr)/(float(M22)/(float(M2)))

# Масса изоморфной примеси не должна превышать 1 грамма
print("\n", "Масса примеси в очищаемом веществе" "\n" "mp2=", round(mp2, 4), " г/г")
#print("mp2=", mp2)
#print("mp2=", float(Cr)/(float(M22)/(float(M2))))
print("\n", "Для последующих расчетов необходимо задаться массой очищаемого раствора, г")
msol=input("Задаем массу раствора, msol=")
mp1=float(msol)-float(mp2)
print("Масса очищаемого вещества", "\n" "mp1=", round(mp1, 4), " г")

```

Рис. 1 – Этап ввода исходных данных и расчет массы примеси в растворе

```

#Расчет растворимости соли
#Необходимо выбрать при какой температуре будет проводится процесс растворения соли и кристаллизации
#Из справочных данных (справочник Лурье) выбираем растворимость соли при заданной температуре
p1=input("Введите растворимость соли кристаллогидрата основного вещества")
p11=float(p1)/(float(p1)+100)
print("Растворимость безводной основной соли", "\n" "p11=", round(p11,4), " г/г")
p1water=(float(p11)/(float(M1without)/float(M1)))
print("Растворимость кристаллогидрата основной соли", "p1water=", round(p1water, 4), " г/г")

```

Рис. 2 – Расчет растворимости безводной и кристаллогидратной соли нитрата кобальта

```

#Исчисление концентрации ионов меди в растворе
watersod1=input("Введите количество молекул воды, которое содержится в кристаллогидрате основной соли")
watersod2=input("Введите количество молекул воды, которое содержится в кристаллогидрате примеси соли")
#watersod2=6
mwatcrkrist2=float(mp2)*(18*float(watersod2)/float(M2))
mwatersolve=float(mp1)/float(p1water)+float(mp1)
#watersolve=0
print("watersolve=", round(mwatersolve, 4))
print("Поскольку масса для растворения кристаллогидратов получилась отрицательна, то перед началом решения необходимо провести процесс выпаривания перед началом расчета ваших веществ", "\n", "*****")
else:
print("Масса воды, необходимая для растворения кристаллогидратов для последующего процесса растворения", "\n", "mwatersolve=", round(mwatersolve, 4))
#Концентрация катиона примеси в растворе
Crpm=(float(mp2)+float(mwatersolve))/(float(msol)+float(mwatersolve))
print("концентрация катиона примеси в растворе", "\n" "Crpm=", round(Crpm, 3), " г/г")

#Общая масса кристаллической соли
mwatcrkristtotal=float(mp1)+(float(watersod1)*18/float(M1))+float(mp2)+(float(watersod2)*18/float(M2))
mwatertotal=float(mwatcrkristtotal)+float(mwatersolve)
print("Общая масса воды (добавляемая и содержащаяся в кристаллогидратах)", "\n" "mwatertotal=", round(mwatertotal, 4), " г")
msolvtotal=float(msol)-float(mwatersolve)

```

Рис. 3 – Расчет концентрации катиона меди при разбавлении раствора

$$P_1(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = \frac{P_1(Co(NO_3)_2)}{M(Co(NO_3)_2)M(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} = \frac{0,6260}{183/291} = 0,9955 \text{ г/г (4)}$$

В программной коде расчет данных параметров представлен на рисунке 2.

Третьим этапом расчета является расчет концентрации иона примеси (меди) в растворе при дополнительном введении воды для растворения кристаллов, используя выражения 5.

$$C(Cu^{2+}) = \frac{m(Cu(NO_3)_2) - m(H_2O)_{кристалл}}{m_{p-ра} + m(H_2O)_{разб}} (5)$$

Для расчета данного параметра необходимо оценить массу добавляемой воды для проведения процесса растворения кристаллогидратных солей согласно уравнению 6:

$$m(H_2O)_{разб} = \frac{m(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)}{P_1(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)} - m(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) (6)$$

Программный код данного этапа представлен на рисунке 3. В программе специально был использован оборот If во избежание получения отрицательного значения массы воды для разбавления. Отрицательное значение получается в тех случаях, когда предварительно требуется провести процесс выпаривания раствора, поскольку без него выход кристаллов будет минимальным из-за физико-химических свойств веществ.

В четвертом этапе необходимо провести расчет суммарной массы воды, содержащаяся в растворе, при помощи выражений 7-8, программный код которого представлен на рисунке 4.

$$m(H_2O)_{общ, кристалл} = \sum m_{соли} \times \frac{M(H_2O)}{M(соли)} (7)$$

$$m(H_2O)_{общ} = m(H_2O)_{разб} + m(H_2O)_{общ, кристалл} (8)$$

```
#Общая масса кристаллической воды
mwaterkristtotal=float(mp1)*(float(watersod1)*18/float(M1))+float(mp2)*(float(watersod2)*18/float(M2))
mwatertotal=float(mwaterkristtotal)+float(mwatersolve)
print("Общая масса воды (добавляемая и содержащаяся в кристаллогидратах)", "\n" "mwatertotal=", round(mwatertotal,4), "г")
msolvetotal=float(msol)+float(mwatersolve)
```

Рис. 4 – Расчет суммарной массы воды в растворе

Для расчета концентрации основного вещества в растворе (*пятый этап*), следует воспользоваться приближением о том, что концентрация основного вещества равна его растворимости при температуре кристаллизации $C(\text{Co}^{2+})=P_1(\text{Co}^{2+})_{20^\circ}$. На основании этого, концентрацию основного вещества (безводной соли) рассчитываем аналогично уравнению 3: $C_1=0,5$ г/г, а кристаллогидрата по выражению 4: $C_{11}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,7951$ г/г. Программный код данного этапа представлен на рисунке 5.

В шестом этапе для составления материального баланса в первом приближении (без учета включений

примеси в твердую фазу) необходимо принять, что в твердой фазе присутствует только очищаемое вещество ($C_{T1}=1$), тогда выражение материального баланса примет следующий вид (уравнение 9). Второе выражение в уравнении 9 составлено с учетом на сухой кристалл.

$$m_{1T} + m_{1ж} = m_{\text{общ}} \quad (9)$$

$$m_{1T} \times C_{T1} + m_{ж} \times C_{ж1} = m_1$$

Расчет системы линейных уравнений в Python (уравнение 9) происходило при помощи матричного метода, представленный на рисунке 6.

```
#Расчет концентрации основного вещества в растворе
#После расчета процесса растворения соли необходимо провести сам процесс кристаллизации. Задаемся необходимой температурой и ра
print("\n", "Определение концентрации основного вещества при температуре кристаллизации")
p1without=input("Введите растворимость безводной соли при температуре кристаллизации, г/г")
C1sod=float(p1without)/(100+float(p1without))
#Растворимость кристаллогидрата основной соли при температуре кристаллизации
c1sodkrist=float(C1sod)/(float(M1without)/float(M1))
print("\n", "Растворимость (Концентрация) безводной соли основного вещества", "\n", "C1sod=", round(C1sod,4), "г/г")
print("\n", "Растворимость кристаллогидрата основной соли", "\n", "c1sodkrist=", round(c1sodkrist,4), "г/г")
```

Рис. 5 – Расчет концентрации основного вещества

```
#Составление материального баланса процесса кристаллизации
mAsod=float(mp1)*float(M1without)/float(M1)
b1=np.array([[1, 1], [1, C1sod]])
b11=np.array([float(msolvetotal), float(mAsod)])
br=np.linalg.inv(b1).dot(b11)
print("Результаты расчета материального баланса", "\n", "Масса твердой и жидкой фазы", "\n", br)
m1solid=br[0]
m1liquid=br[1]
print("Результаты расчета материального баланса", "\n", "Масса твердой фазы основного вещества", round(m1solid,4), "г", "\n", "М
```

Рис. 6 – Расчет материального баланса без учета изоморфно-адсорбционного коэффициента

По результатам расчета в первом приближении, масса основного вещества в жидкой фазе равна $m_{1ж}=75,7146$ г, а в твердой фазе $m_{1тв}=24,7366$ г.

Последним этапом расчета процесса кристаллизации является учет включения примеси в твердую фазу, используя коэффициент распределения (D_x), который индивидуален для 2-х различных веществ. Так, D_x для нитратов кобальта и меди равен 0,13. Следовательно для расчета массы примеси в твердой фазе необходимо воспользоваться выражением 10.

$$D_x = \frac{C_{BT} \times C_{AJ}}{C_{BJ} \times C_{AT}} = \frac{m_{BT} \times m_{AJ}}{m_{BJ} \times m_{AT}} \quad (10)$$

Из выражения 10 получаем соотношение масс примеси в жидкой и твердой фазе, для определения которых нужно составить второе уравнение, получив систему уравнений, представленное выражением (11).

$$m_{BT} = 0,0534 \times m_{BJ} \quad (11)$$

$$m_B = m_{BJ} + m_{BT}$$

Расчет данной системы уравнений аналогичен предыдущему. Из выражения 11 получаем массу примеси в твердой фазе, равной $m_{2T}=0,0236$ г, соответственно необходимо провести перерасчет концентрации основного вещества в твердой фазе и сам материальный баланс. Масса основного вещества в твердой фазе равна:

$$m_{1T \text{ ист}} = m_{1T} - m_{2T} = 24,7366 - 0,0236 = 24,7129 \text{ г}$$

А его концентрация в твердой фазе:

$$C_{1T} = \frac{m_{1T \text{ ист}}}{m_T} = \frac{24,713}{24,7366} = 0,999 \text{ г/г}$$

Поскольку после учета изоморфно-адсорбционного коэффициента концентрация в твердой фазе уменьшилось, значит оставшая часть основного вещества перейдет в жидкую фазу. Определим ее значение при помощи следующей пропорции:

$$m_{1T} = C_1 \quad X = 0,5001 \text{ г/г}$$

$$m_{1T} - m_{2T} = X$$

Тогда уравнение материального баланса с учетом включения примеси в твердую фазу примет следующий вид (из уравнения 9):

$$m_T + m_{ж} = m_{\text{общ}}$$

$$m_T \times C_{T1} + m_{ж} \times C_{ж1} = m_1$$

$$m_T + m_{1ж} = 100,4511$$

$$m_T \times 0,999 + m_{ж} \times 0,5001 = 62,5939$$

Используя матричный метод, получаем следующее значение распределения массы основного вещества в твердой и жидкой фазе:

$$m_{1T} = 24,7602 \text{ г}$$

$$m_{1ж} = 75,6909 \text{ г}$$

В программе Python программный код данного этапа представлен на рисунке 7.

По результатам расчета процесса кристаллизации получаем массу полученных кристаллов и содержание основного вещества и примеси в твердой фазе, значения которых представлены в таблице 1.

```

#Учитываем изоморфно-адсорбционный коэффициент в расчетах #mBT*mAJ/(mBJ*mAT)
Dx=input("Введите значение изоморфно-адсорбционного коэффициента")
#Dx=0.13
#Истинная масса примеси в твердой фазе
m2solid=(float(Dx)*float(m1solid))/(float(m1liquid)*float(c1sodkrist))
print("Соотношение содержания примеси в твердой и жидкой фазе", "\n", "mBT=число*mBJ", "\n", "m2solid=", round(m2solid,4), "#mB
#m2=mBJ+mBT
#Количество примеси в жидкой фазе
m2liquid=mp2/(1+m2solid)
#Количество примеси в твердой фазе
m2solid=mp2-m2liquid
print("Количество примеси в твердой фазе", "\n", "mBT=", round(m2solid,4), "г", "\n", "Количество примеси в жидкой фазе", "\n"
m1solidnew=m1solid-m2solid
print("Следовательно истинная масса основного вещества A в твердой фазе составляет:", "\n", "mAT=", round(m1solidnew,4), "г",
print("\n")
print("Поскольку содержание веществ в растворе поменялось, то необходимо пересчитать материальный баланс процесса кристаллизац

#Перерасчет концентрации основного вещества
C1solid=m1solidnew/m1solid #Содержание основного вещества в твердой фазе
C1sod=(m1liquid-m2solid)*C1sod/m1liquid #концентрация(растворимость) основного вещества

a1=np.array([[1, 1], [C1solid, C1sod]])
a11=np.array([float(msolvetotal), float(mAsod)])
ar=np.linalg.inv(a1).dot(a11)
print("Результаты пересчитанного материального баланса процесса кристаллизации", "\n", "Масса твердой и жидкой фазы", "\n")
m1solidnew=ar[0]
m1liquidnew=ar[1]
print("Масса твердой фазы основного вещества", "mAT=", round(m1solidnew,4),"г", "\n", "Масса жидкой фазы основного вещества",

```

Рис. 7 – Расчет материального баланса с учетом изоморфно-адсорбционного коэффициента

| Приход | г | Расход | г |
|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| Растворенные кристаллы | 100,4511 | Суспензия | 100,4512 |
| В том числе: | | В том числе: | |
| m ₁ | | m _T | 24,7602 |
| m ₂ | 99,5345 | в том числе: | |
| m _{H₂O} | 0,4655 | m _{T1} | 24,7366 |
| | 0,4512 | m _{T2} | 0,0236 |
| | | m _Ж | 75,6909 |
| | | в том числе: | |
| | | m _{Ж1} | 60,1805 |
| | | m _{Ж2} | 0,4419 |
| | | m _{H₂O} | 15,0685 |
| Итого: | 100,4512 | Итого: | 100,4512 |

По результатам расчета видно, что из 100 г исходного раствора в твердую фазу перешло 24,7602 г основного вещества, а остальная часть осталась в жидкой фазе.

Заключение

Используя стандартную методику расчета и один из самых распространенных языков программирования, был выполнен расчет процесса кристаллизационной очистки с учетом включения в твердую фазу примеси, а также составлен материальный баланс данного процесса.

Применение Python в качестве языка программирования позволяет значительно облегчить расчет сложных процессов, одним из которых является процесс кристаллизации. Благодаря разнообразию библиотек в данном языке программирования, Python дает возможность рассчитывать основные показатели, материальные и тепловые балансы, системы линейных уравнений, сложные функции с нецелочисленными показателями степени и другими.

По результатам вычисления были получены массы основного вещества и примеси в жидкой и твердой фазе, концентрация основного вещества и примеси.

Список литературы

1. Язык программирования Python [Электронный ресурс]. Официальный сайт Python. URL: <https://www.python.org/> (27.07.2024).
2. Python for Data Science Handbook by Jake VanderPlas [Электронный ресурс]. URL: <https://jakevdp.github.io/PythonDataScienceHandbook/> (27.07.2024).
3. Туницкий Н.Н., Девярых Г.Г., Петров П.С., Горлин Б.З. – Ж. техн. Физ., 1958, т. 28, №4, с. 881-885.
4. Девярых Г.Г., Борисов Г.К. – Докл. АН СССР, 1963, т. 149, №6, с. 1293-1294.
5. Rutherford W.M. Weyler F.W., Ecs C.F. – Rev. Sci. Instrum., 1968, vol/ 39 N1, p. 94-100.
6. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М: Наука, 1981. 320 с.
7. Степин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З., Курдюмов Г.М., Оглоблина И.П. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Изд—во «Химия», 1969, с. 480.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработано и дополненное. Изд-во «Химия», М., 1971 г. с.456.

УДК 006.06

Сереброва А.С., Чуднова Т.А., Аверина Ю.М.

Разработка алгоритма цифровизации внедрения методики испытаний конверсионных покрытий

Сереброва Анастасия Сергеевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; serebro-_a@mail.ru;

Чуднова Татьяна Анатольевна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

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

В работе представлены некоторые нормативные документы и современные методы оценки качества покрытий, изложены алгоритм создания цифровизированной методики испытаний конверсионных защитных покрытий и сравнительная характеристика цифровизированной и обычной методик испытаний, отмечены преимущества и трудности по созданию цифровизированной методики испытаний.

Ключевые слова: нормативные документы, защитные конверсионные покрытия, цифровизированная методика испытаний, цифровой двойник.

DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR DIGITALIZATION OF THE IMPLEMENTATION OF A TEST METHOD FOR CONVERSION COATINGS

Serebrova A.S., Chudnova T.A., Averina Y.M.

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

The paper presents some regulatory documents and modern methods for assessing the quality of coatings, outlines the algorithm for creating a digitized test method for protective conversion coatings and a comparative characteristic of digitized and conventional test methods, highlights the advantages and difficulties of creating a digitized test method.

Keywords: regulatory documents, protective conversion coatings, digitalized test procedure, digital double.

Введение

Современные тенденции в промышленности и науке все более акцентируют внимание на необходимости цифровизации процессов и данных. В этом контексте вопрос о переводе существующих методик испытаний и контроля качества конверсионных покрытий в цифровой формат становится особенно актуальным. Конверсионные покрытия, благодаря своим уникальным защитным свойствам и широкому применению в различных отраслях, требуют точных и стандартизованных методик испытаний для обеспечения их надежности и долговечности. Внедрение цифровых технологий и алгоритмов в эти процессы открывает новые горизонты для повышения эффективности, точности и воспроизводимости результатов.

Разработка алгоритма цифровизации внедрения методики испытаний конверсионных покрытий имеет множество преимуществ. Во-первых, цифровизация позволяет значительно ускорить процесс тестирования и анализа данных, что в свою очередь способствует быстрому внедрению инноваций и скорости вывода новых продуктов на рынок. Во-вторых, использование цифровых методов обеспечивает высокий уровень точности и снижает вероятность человеческой ошибки, что особенно важно в высокотехнологичных отраслях. Кроме того, цифровизация документов и методик позволяет обеспечить их легкодоступность и удобство использования. Стандартизированные цифровые форматы позволяют эффективно управлять документацией, проводить анализ данных и создавать отчеты. Это особенно важно для компаний, работающих на глобальном рынке, где соблюдение

международных стандартов и регуляторных требований является необходимым условием.

Внедрение цифровых решений в методики испытаний конверсионных покрытий представляет собой важный шаг на пути к модернизации и повышению конкурентоспособности промышленности.

Основная часть

Испытания конверсионных покрытий необходимы для анализа их защитных характеристик и сопротивляемости разным факторам, включая атмосферные воздействия, морскую воду, кислотные и щелочные растворы.

Методы контроля покрытий осуществляются согласно ГОСТ 9.302-88 [1], действующем на территории Российской Федерации. Основными показателями качества покрытий являются: внешний вид, толщина покрытия, адгезия, коррозионная стойкость, защитная способность, пористость и другие.

Согласно данному ГОСТу для испытаний по оценке качества покрытий используются разные методы: как химические (ручные), так и с применением приборов. Так, испытаниями на защитную способность являются погружение образцов с покрытием в агрессивную среду и метод капли, т. е. химические (ручные) методы. Суть методов состоит в контакте образца с агрессивной средой (путём погружения или нанесения на поверхность капли) и его выдерживании в этом состоянии в течение определенного времени. По изменению цвета покрытия (и массы в методе погружения) определяется его защитная способность покрытия. Другим

распространенным методом испытаний являются коррозионные испытания в камере соляного тумана [2], в которых на образец воздействуют повышенной температурой и влажностью. Результатом испытаний считается время с момента появления точек коррозии основного материала образца.

Испытания на коррозионную стойкость покрытий в камере соляного тумана изложены также в зарубежных нормативных документах – SAE AMS 03-18A «Свойства хроматных конверсионных пленок на алюминии и его сплавах» [3] и ASTM B940-05 «Стандартная практика для оценки защитной способности конверсионных покрытий на цинке и кадмии, не содержащих хром, для химической и электрохимической обработок поверхности» [4]. Данные стандарты содержат требования к качеству, контролю и обработке покрытий из хрома и цинка с кадмием, соответственно.

В научной литературе известны способы оценки коррозионной стойкости с помощью приборов, например, методом электрохимических поляризационных исследований и электрохимической импедансной спектроскопии с применением потенциостатов и соответствующего программного обеспечения [5].

Также с использованием набора современных приборов проверяют способность к самозалечиванию конверсионных покрытий с помощью изучения наличия продуктов коррозии подложки в дефектах с различной заданной и воспроизводимой геометрией на исследуемой поверхности (геометрические размеры дефектов измеряют на оптическом трехмерном профилометре; внешний вид и элементный состав дефектов – на сканирующем электронном микроскопе) [6].

Для создания цифровизированных методик испытаний необходим переход от химических методов испытаний к использованию приборов, имеющих программное обеспечение для измерений и сбора данных, внесению этих методов в нормативные документы.

В настоящее время в российских и зарубежных правовых актах отсутствуют цифровизированные методики испытаний конверсионных покрытий, которые позволили бы снизить трудоемкость испытаний, затраты на обслуживание и ремонт и риск потери качества промышленной продукции. Для решения этой проблемы предлагается разработать цифровую методику испытаний.

Данная методика могла бы выступать в роли цифрового двойника, работа которого состояла бы из трех этапов [7]:

1) Стадия «видеть» – на данном этапе двойник получает информацию о сложившейся ситуации. Информация предстает перед ним в двух видах – эксплуатационная информация (условия среды, например, температура) и информация из окружающей среды (факторы, воздействующие внешне).

2) Стадия «думать» – цифровой двойник начинает анализировать информацию и в зависимости от полученной информации принимать решение, которое

должно соответствовать заданным технико-экономическим параметрам и условиям безопасного использования объекта. В зависимости от сложности ситуации могут быть проработаны несколько вариантов и конечный выбор примет человек.

3) Стадия «делать» – на конечном этапе происходит реализация задуманного действия, которое было выбрано на предыдущем этапе. В процессе реального времени контролируется состояние каждой части системы и всей системы в целом, одновременно с этим происходит действие.

Методика испытаний в виде цифрового двойника может применяться как моделирование процессов коррозии и износа покрытий в различных условиях эксплуатации. Цифровой двойник позволяет проводить виртуальные испытания покрытия, учитывая факторы окружающей среды, механические воздействия и другие параметры, которые могут повлиять на долговечность покрытия. Это помогает определять оптимальные параметры покрытия, прогнозировать его поведение в реальных условиях и выбирать наиболее подходящие материалы и технологии для производства.

Методика испытаний конверсионных покрытий в заявленном варианте может оценивать следующие параметры конверсионных покрытий все сразу или определенные из них: шероховатость и состав покрытия, защитную способность, коррозионную стойкость, пористость, адгезию.

Предложенный алгоритм цифровизации внедрения методики испытаний конверсионных покрытий может включать следующие этапы:

1. Сбор и анализ исходных данных: определение типов конверсионных покрытий, условий их эксплуатации и требований к качеству.

2. Создание цифровой модели покрытия: разработка математической модели, описывающей свойства и поведение покрытия в различных условиях.

3. Разработка программного обеспечения для проведения виртуальных испытаний: создание алгоритмов и программ для моделирования процессов взаимодействия покрытия с окружающей средой и оценки его характеристик.

4. Проведение виртуальных испытаний: выполнение расчетов и моделирование поведения покрытия в заданных условиях с использованием созданной цифровой модели и программного обеспечения.

5. Анализ результатов виртуальных испытаний: оценка соответствия полученных характеристик покрытия требованиям и выявление возможных проблем и недостатков.

6. Внесение корректировок в цифровую модель и программное обеспечение: модификация модели и алгоритмов для учёта выявленных недостатков и улучшения характеристик покрытия.

7. Повторное проведение виртуальных испытаний: выполнение новых расчетов и моделирование с учётом внесённых изменений.

8. Оценка экономической эффективности и целесообразности внедрения методики: сравнение

затрат на разработку и внедрение методики с потенциальной выгодой от её использования.

9. Внедрение методики в производственный процесс: адаптация разработанной методики к реальным условиям производства, обучение персонала и контроль качества выполнения работ.

10. Мониторинг и улучшение методики: сбор и анализ данных о работе покрытия в реальных условиях

эксплуатации, выявление возможных проблем и внесение корректировок в методику при необходимости.

В таблице 1 представлена сравнительная характеристика цифровизированной и обычной методик испытаний.

Таблица 1. Сравнительная характеристика методик испытаний

| Параметр | Обычная методика испытаний | Цифровизированная методика испытаний |
|-------------------------------|--|---|
| Сбор данных | Ручной сбор данных; возможны ошибки ввода и потеря данных | Автоматизированный сбор данных с использованием сенсоров и цифровых инструментов |
| Точность данных | Менее точные из-за человеческого фактора | Более точные из-за отсутствия человеческого фактора и благодаря автоматическим измерениям |
| Время проведения испытаний | Более длительное из-за необходимости проведения ручного ввода и обработки данных | Сокращается время за счет автоматизации и быстрого анализа данных |
| Реакция на изменение | Замедленная реакция из-за задержек в обмене информацией и анализе данных | Мгновенная реакция за счет мониторинга покрытия в реальном времени |
| Документирование и отчетность | Требует значительных трудозатрат на подготовку документов и обработку данных | Автоматическое создание отчетов и документации, прозрачность данных |
| Стоимость внедрения | Низкие затраты на внедрение | Высокие затраты на внедрение |
| Персонал | Персонал, обученный работать с методиками испытаний | Необходимо дополнительное обучение персонала для работы с цифровой методикой |
| Обратная связь | Затрудненный сбор и анализ обратной связи | Упрощенный сбор и анализ обратной связи за счет использования цифровых платформ |

Данные таблицы свидетельствуют, что цифровой вариант методики по сравнению с бумажной упрощает работу по сбору и обработке информации, ускоряет проведение испытаний и повышает точность данных за счёт отсутствия человеческого фактора. Важно отметить, что в связи с закупкой необходимого оборудования, дополнительного обучения персонала и затрат на разработку программного обеспечения данный проект требует больших вложений по сравнению с бумажной версией методики. Однако, благодаря автоматизации процессов и сокращению затрат на сырьё, он сможет быстро окупиться.

На данный момент в различных сферах деятельности идут процессы цифровизации производства. Цифровизация промышленности направлена на автоматизацию и интеграцию информационных технологий в производственные процессы. Это позволяет повысить эффективность, гибкость и безопасность производства, сократить влияние человеческого фактора и улучшить взаимодействие между участниками цепочки создания добавленной стоимости.

Заключение

Проект цифровизированной методики испытаний является эффективным способом оптимизации процессов тестирования продукции, экономии времени и ресурсов, а также повышения безопасности и качества испытаний.

Список литературы

1. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и

неметаллические неорганические. Методы контроля. – Введ. 1.10.1990 – М.: ИПК из-во стандартов. – с.39

2. H.-Y. Sua, P.-L. Chenb, C.-S. Lin, Sol-gel coatings doped with organosilane and cerium to improve the properties of hot-dip galvanized steel // Corrosion Science. 2016. Vol. 102. No 2. P. 63-71.

3. SAE AMS0318A – Chromate Conversion Coatings, 2018.

4. ASTM B117-11. Standard Practice for operating salt spray (fog) apparatus.

5. Желудкова Е.А. Разработка процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали: специальность 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»: диссертация на соискание степени кандидата технических наук/Желудкова Екатерина Александровна; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2023, – 184 с.

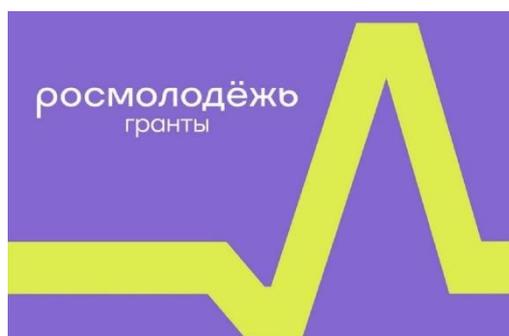
6. Желудкова Е.А., Феденева Е.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А. Самозалечивание церий-лантансодержащих защитных покрытий на гальванически оцинкованной стали // Успехи в химии и химической технологии – Том 37, No 2. – 2023. – с. 41-42.

7. Боровков А.И., Рябов Ю.А., Марусева В.М. «Умные» цифровые двойники – основа новой парадигмы цифрового проектирования и моделирования глобально конкурентоспособной продукции нового поколения // Трампин к успеху. Цифровая экономика знаний. – 2018. – №13. – с. 13-17.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 1 (280)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9