



ISSN 2410-6593

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine
Chemical
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

3

2017

ТОМ
XII

finechemtech.mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия)

Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия)

Проф. И.В. Иванов (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Т.М. Буслаева

А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia)

Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia)

Prof. I.V. Ivanov (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

T.M. Buslaeva

A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget
Educational Institution
of Higher Education

«Moscow Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Химия и технология органических веществ

Носикова Л.А., Мельников И.О., Кочетов А.Н.
Определение фенольных соединений
в дезинфекционных средствах

Буканова Е.Ф., Филиппенков В.М., Ревина Ю.В.
Смеси неионных ПАВ для получения чистящих
композиций

*Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л.,
Александров А.Ю.*
Этерификация лимонной кислоты
алифатическими спиртами C₂-C₅

Теоретические основы химической технологии

Кочарян С.О., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В.
Энергетическая эффективность сложной колонны
при разделении продуктов пиролиза
в зависимости от состава питания

Носов Г.А., Михайлов М.В., Абсаттаров А.И.
Разделение смесей путем сочетания процессов
ректификации и фракционной кристаллизации

Химия и технология неорганических материалов

*Пройдакова В.Ю., Кузнецов С.В., Воронов В.В.,
Федоров П.П.*
Синтез сульфата галлия

*Сандуляк А.А., Полисмакова М.Н., Киселев Д.О.,
Сандуляк Д.А., Сандуляк А.В.*
Об ограничении объемной доли частиц
в дисперсном образце (при контроле
их магнитных свойств)

Chemistry and Technology of Organic Substances

5 *Nosikova L.A., Melnikov I.O., Kochetov A.N.*
The determination of phenol compounds
in disinfectants

21 *Bukanova E.F., Filippenkov V.M., Revina Yu.V.*
Mixtures of non-ionic surfactants
for cleaning compositions

28 *Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L.,
Alexandrov A.Yu.*
Esterification of citric acid
with aliphatic alcohols C₂-C₅

Theoretical Bases of Chemical Technology

33 *Kocharyan S.O., Rudakov D.G., Timoshenko A.V.*
Energy efficiency of the complex column
for the separation of vapor cracking products
depending on feed composition

44 *Nosov G.A., Mikhailov M.V., Absattarov A.I.*
Separation of mixtures by combining rectification
and fractional crystallization processes

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

52 *Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V., Voronov V.V.,
Fedorov P.P.*
Synthesis of gallium sulfate

58 *Sandulyak A. A., Polismakova M.N., Kiselev D.O.,
Sandulyak D.A., Sandulyak A.V.*
On limiting the volume fraction of particles
in the disperse sample (for controlling
their magnetic properties)

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Терехин В.В.

Покрытие на основе шитого полидиметилсилоксана и наночастиц различной морфологии для придания тканям супергидрофобных свойств

Математические методы и информационные системы в химической технологии

*Бурляев В.В., Давыденко А.А., Корнюшко В.Ф.,
Руссу Л.И., Мезенцева М.В.*

Логико-информационная модель оценки влияния препаратов таргетной терапии на биологическую активность раковых клеток

Карташов Э.М.

Интегральное преобразование для третьей краевой задачи нестационарной теплопроводности с непрерывным спектром собственных значений

*Костров А.В., Корнюшко В.Ф.,
Кайбуллаева С.Э., Николаева О.М.*

Информационно-алгоритмическая поддержка систем управления распределительно-сбытовой логистикой фармацевтических предприятий

Стешенко А.К., Дударев В.А.

Информационная поддержка расчетов параметров термоэлектрических охладителей

Тарасенко И.Д., Дударев В.А.

Использование статистических критериев для оценки качества данных (на примере данных по свойствам неорганических веществ)

Юбилей

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

Terekhin V.V.

A coating based on cross-linked polydimethylsiloxane and nanoparticles with different morphologies for superhydrophobic textile fabrication

Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology

*Burlyayev V.V., Davydenko A.A., Korniyushko V.F.,
Russu L.I., Mezentsseva M.V.*

Logical-information model for evaluating the impact of targeted therapy drugs on cancer cells biological activity

Kartashov E.M.

Integral transformation for the third boundary-value problem of non-stationary heat conductivity with a continuous spectrum of eigenvalues

*Kostrov A.V., Korniyushko V.F., Kaybullaeva S.E.,
Nikolaeva O.M.*

Informational and algorithmic support for distribution and marketing logistics control systems of pharmaceutical enterprises

Steshenko A.K., Dudarev V.A.

Development of an information system for calculating parameters of thermoelectric coolers

Tarasenko I.D., Dudarev V.A.

Use of statistical criteria for evaluation test of data on properties of inorganic substances

106 Anniversary

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В ДЕЗИНФЕКЦИОННЫХ СРЕДСТВАХ****Л.А. Носикова¹, И.О. Мельников², А.Н. Кочетов^{3,@}**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва 119991, Россия

³АО «БВТ БАРЬЕР РУС», Балашиха, Московская область 143900, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Рассмотрены аспекты аналитического определения дезинфектантов производных ряда фенола. Показана возможность совместного определения пяти производных данного ряда в различных дезинфицирующих средствах с использованием ОФ ВЭЖХ в изократическом режиме (УФ-детектирование). Альтернативно рассмотрены возможности определения с использованием методов спектрофотометрии и ГЖХ. Настоящее и предшествующие исследования показали, что экстракционное извлечение производных группы фенола органическими растворителями из широкого спектра дезинфицирующих средств доступно только в некоторых случаях, преимущественно при использовании гексана в качестве экстрагента. В дальнейшем спектрофотометрирование гексановых экстрактов не всегда позволяет корректно компенсировать влияние фоновых примесей и требует дополнительного разделения компонентов. Исходя из литературных данных и результатов экспериментов, стоит отметить, что производительнее осуществлять анализ всей линейки дезинфекционных препаратов в изопропанол-воде (иногда в воде) хроматографическими методами, отдавая предпочтение ВЭЖХ. При этом пробоподготовка сводится к солиubilизации навесок готовых средств в изопропанол-воде. Хроматографическое исследование оптимально проводить с применением в качестве элюента систем на основе ацетонитрила, обеспечивающих корректное определение ($\lambda = 280$ нм) производных фенола.

Ключевые слова: фенольные производные, спектрофотометрический метод определения, ОФ ВЭЖХ, триклозан, антибактериальное мыло, антисептики, дезинфицирующие средства.

THE DETERMINATION OF PHENOLS COMPOUNDS IN DISINFECTANTS**L.A. Nosikova¹, I.O. Melnikov², A.N. Kochetov^{3,@}**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow 119991, Russia

³JSC «BVT BARRIER RUS», Balashikha, Moscow region 143900, Russia

@Corresponding author e-mail: kochchem@mail.ru

The aspects of analytical determination of disinfectants derivatives of the phenol series are considered. The possibility of codetermination of five derivatives of this series in different disinfectants using the RP-HPLC method in the isocratic mode (UV detection) is shown. Alternatively, the possibilities of the determination with the use of spectrophotometry and GC methods are considered. This study and previous ones showed that the extraction of phenol derivatives by organic solvents from a wide range of disinfectants is feasible only in some cases, preferably with the use of hexane as an extractant. Further spectrophotometry of hexane extracts does not always enable to correctly compensate for the effect of background impurities and requires an additional separation of the

components. The literature data and experimental results suggest that it is more efficient to analyze the whole series of disinfectants in isopropanol (sometimes in water) by chromatographic methods, preferably by HPLC. Sample preparation reduces to the solubilization of batches of ready-made disinfectants in isopropanol/water. It is optimal to carry out the chromatographic study using elution with acetonitrile-based systems (for example, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$, 60:40) providing the correct determination ($\lambda = 280 \text{ nm}$) of phenol derivatives. The completeness of extraction (if the extraction method is used), as well as the metrology aspects of all the analytical determination is set directly in a laboratory during the realization of procedures of introduction/validation according to the internal documents of the system quality management for the relevant structural unit.

Keywords: phenols derivative, spectrophotometric determination method, reverse-phase HPLC, triclosan, antibacterial soap, antiseptics, disinfectants.

Введение

Совершенствование дезинфицирующих средств является важнейшей частью комплекса мероприятий по борьбе с внутрибольничными инфекциями и профилактике инфекционных заболеваний в целом [1]. Повсеместное применение в лечебно-профилактических учреждениях (ЛПУ) дезинфектантов различных групп приводит к неизбежному нарастанию устойчивости госпитальных штаммов инфекций в отношении используемого арсенала средств, и это становится острой проблемой [2, 3], учитывая одновременную перекрестную устойчивость микробов к антибиотикам [4–9]. Схожие вопросы возникают и там, где требуется соблюдение режимов дезинфекции в процессе осуществления производственной деятельности (фарминдустрия, ветеринария, пищевая отрасль).

В настоящее время выполняются скрининговые исследования чувствительности микроорганизмов к дезинфицирующим средствам [10]. Мониторинг в отношении дезинфектантов различных групп (третичные и четвертичные аммониевые соединения, спирты, фенолсодержащие препараты) и их комбинаций позволяет своевременно осуществлять ротацию препаративных форм или увеличивать дозировки го-

товых композиций для преодоления барьера устойчивости в отношении среднерезистентных групп вирусов [11].

Старейшей группой из применяемых в медицинской дезинфекции и ветеринарии [12] дезинфектантов являются фенол (карболовая кислота) и его производные (рис. 1). Несмотря на высокую токсичность и низкую растворимость первых дезинфектантов этой группы, широкому применению способствовали простые и доступные способы получения, очистки, простота использования фенолсодержащих веществ, а также их достаточное фунгицидное и бактерицидное действие [13]. Современные препаративные формы фенольных производных (ФП) демонстрируют высокую активность против вегетативных форм бактерий и грибов, микобактерий и безоболочечных вирусов, обладают умеренной активностью в отношении некоторых оболочечных вирусов [14] и значительно менее токсичны по сравнению с первыми производными [15–17]. Продолжается поиск новых ФП, менее токсичных и потенциально обладающих биологической активностью при комплексном изучении экстрактов из растительного сырья [18–22]. Информация о разрешенных к использованию в дезинфекции фенольных производных представлена в реестре [23].

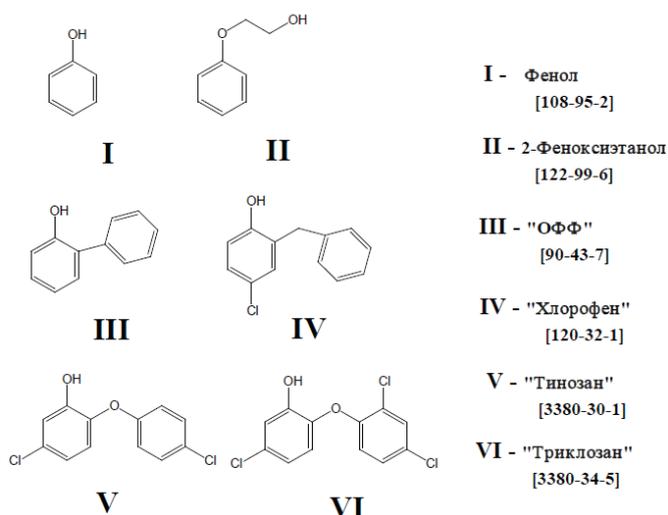


Рис. 1. Формулы исследованных фенольных производных, их распространенные торговые названия и CAS-номера.

Сферы применения дезинфектантов данной группы, как и ассортимент субстанций, постоянно увеличиваются. К примеру, производное **VI**, помимо использования в качестве консерванта в продукции парфюмерно-косметической промышленности [24–26] и действующего вещества в средствах медицинской дезинфекции, является стартовым темплатом при поиске скрининговыми методами новых дезинфектантов [27]. Данное вещество – доступный прекурсор для синтеза группы противомаларийных агентов [28], а также бактериостатический компонент в полимерных покрытиях различного назначения [29].

В практике медицинской дезинфекции активно используются композиции, в которых в качестве действующих веществ (ДВ) выступают фенольные производные **II–VI** [30–32]. Содержание ДВ в таких композициях (зачастую это гелеобразные продукты, жидкие концентраты или готовые рабочие растворы и мыла) варьируется от нескольких десятых долей до 25%, при этом могут применяться несколько производных фенола одновременно или совместно с ДВ других групп [33]. Использование современных технологий солюбилизации значительно увеличивает содержание ФП в готовых препаративных формах, а включение в рецептуру дезинфектантов альдегидсодержащих или других групп позволяет существенно расширить область применения подобных средств при проведении дезинфекционных мероприятий в ЛПУ [34].

Вместе с тем расширение ассортимента дезинфицирующих средств за счет усложнения состава и применения вновь синтезированных соединений приводит к проблеме контроля качества и содержания ДВ в конечных рецептурах. В инструкции по применению таких средств включены методы контроля их качества, разработаны и общие рекомендации для комплексного исследования содержания субстанций в дезинфектантах¹. К сожалению, нормативно-методическая база для анализа ДВ в дезинфицирующих препаратах не полностью охватывает доступные методы контроля ФП [35], а соответствующие разделы инструкций по применению готовых средств зачастую содержат неточности и ошибки. В то же время в периодической печати за последние несколько лет не было обзорных работ, которые бы рассматривали эту тему.

Целью нашего исследования стала оптимизация существующих подходов к условиям проведения пробоподготовки и аналитическому определению фенольных соединений в рамках дезинфектологической экспертизы различными хроматографическими методами. Работа дополняет ранее выработанные рекомендации [36] по подбору экстрагентов и проверке

полноты извлечения ФП из гелеобразных дезинфицирующих средств.

Методы исследования, используемые для определения ДВ-ФП

В основном, содержание ФП в различных объектах (окружающая среда, продукция, не относящаяся к медицинской сфере) определяют методами ГЖХ и ВЭЖХ с различными вариантами детектирования [37–52]. В дезинфицирующих средствах для корректного определения ДВ также применимы любые варианты хроматографического анализа (ВЭЖХ, ГЖХ). Для экспрессного анализа содержания производных фенола предложено сочетание менее точных методов контроля: ТСХ и спектрофотометрии в УФ-области, совместное применение которых позволяет провести быструю оценку без применения дорогостоящего оборудования [33, 53].

Для ряда природных производных фенола при экстракции водой или водным раствором этанола из растительного сырья предложено определять сумму компонентов спектрофотометрически (длина волны 280 нм) и пересчитывать ее на один компонент (хлорогеновую кислоту) [18, 41] – данный подход позволяет оценить суммарную степень извлечения гомологов ФП, ввиду схожести спектральных характеристик, но не определить их индивидуальное содержание. Дальнейшее изучение экстрактов ФП из растительного сырья хроматографическими методами параллельно с проведением спектрофотометрических измерений [41] дает возможность установить качественный (ТСХ, ВЭЖХ) и количественный (ВЭЖХ) состав ФП в экстрактах. Отметим, что практика пересчета суммы ФП на одно вещество не приемлема для анализа дезинфицирующих средств, поскольку в инструкциях к дезинфектантам прописано, что нормированию подлежит каждый компонент средства.

Спектральные характеристики для спиртовых растворов ФП, используемых в составах дезинфицирующих средств, ранее были установлены [33, 53] и рассмотрены возможности их разделения тонкослойной хроматографией (пластины «Сорбфил» и «Силуфол») с последующим количественным определением в средствах [33]. Определение содержания титульных веществ проводилось не на приборах, сканирующих оптическую плотность хроматографических пятен [54], а существенно более точным методом элюирования пятен и последующего фотометрирования полученных растворов, с использованием собственных спектральных значений для ФП (см. рис. 1), измеренных в этаноле: молярный коэффициент поглощения, л/моль·см (длина волны, нм) для **I** – 1400 (270); **III** – 11000 (289); **IV** – 5300 (285); **VI** – 4500 (280).

Спектрофотометрический метод определения ДВ **VI** в жидком туалетном антибактериальном мыле

¹Р 4.2.2643-10 Методы лабораторных исследований и испытаний дезинфекционных средств для оценки их эффективности и безопасности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. С. 44–49.

[53] за счет образования окрашенных продуктов взаимодействия с 4-аминоантипирином в присутствии окислителя гексацианоферрата(III) калия близок к методике определения фенолов в пробах природных вод², но для установления градуировочных характеристик по этому методу требуется образец средства, не содержащий вещества VI. Отмечается [53], что для индивидуального соединения VI при pH>10 происходит незначительное смещение максимума поглощения в длинноволновую область (на 12 нм). Однако низкая растворимость вспомогательных компонентов реальных композиций в щелочной среде ограничивает использование спектрофотометрического метода для определения ФП.

На основании вышеизложенного можно заключить, что для исследования матриц, включающих только одно из веществ исследуемой группы I–VI,

возможно использование спектральных или хроматографических методов, тогда как исследование смесевых композиций корректнее осуществлять хроматографически.

Пробоподготовка при анализе дезинфектантов

Анализ дезинфектантов состоит из двух этапов: экстракционный (стадия пробоподготовки) и непосредственно аналитический. В задачи нашего исследования входил подбор наиболее приемлемых условий пробоподготовки ФП из различных дезинфицирующих средств и упрощенного варианта разделения и детектирования производных данной группы.

Обзор литературы показал, что выбор экстракционной системы при определении ФП (табл. 1) для косметических и дезинфицирующих средств во многом повторяется.

Таблица 1. Экстрагенты, используемые при анализе ФП

Матрица	Экстрагент	Определяемое вещество	Литература
Вода	Дихлорэтан	VI	[49]
	Диэтиловый эфир	I	[55]
Косметические средства	CH ₃ OH – H ₂ O (50:50)	VI	[24]
	CH ₃ OH – CH ₃ CN – H ₂ O (15:42.5:42.5)	VI	[25]
	Этанол	VI	[40]
	CH ₃ CN – 0.07 М фосфатный буфер (55:45)	VI	[42]
Дезинфицирующие средства	CH ₃ OH – H ₂ O (50:50)	VI	[26]
	Гексан	VI	см. сноску ¹
	Тетрадециловый спирт	II	
	Ацетон	III, IV	
	CH ₃ OH – 0.05 М фосфатный буфер (pH 3.0) (55:45)	III, IV	[37]
	Этанол	VI	[53]
	Гексан	V, VI	[36]

Для жидких дезинфицирующих средств с фенольными производными в наиболее простом случае осуществляется полная солюбилизация спиртами (изопропиловый, этиловый) аликвоты средства с последующей адаптацией под выбранную хроматографическую систему (ВЭЖХ) или без таковой (ГХ). Альтернативой служит жидкостно-жидкостная экстракция, в комплексе с высаливателями [55]. Отмечается, что анализу I и других ФП в ряде случаев при ГХ предшествует экстракция в каскадном режиме (последовательно проводимые экстракции в «щелочных» и «кислых» условиях)³, при этом тре-

бования к условиям проведения пробоподготовки образцов увеличиваются. Например, осуществляют предварительное экстракционное выделение (при pH≥11) примесей бутилацетатом, а затем экстракционное извлечение ФП в кислой среде в присутствии высаливателей^{3,4}.

При анализе гелеобразных дезинфектантов, содержащих ФП, сложно подобрать универсальный экстрагент/солюбилизатор, ввиду значительного отличия компонентов дезинфицирующих средств разных производителей. Ранее были опробованы и солюбилизация, и экстрагирование действующих веществ из гелевой матрицы [36]. Было установлено, что использование в качестве экстрагента этилацетата индивидуально или совместно с электролитами (сульфат и хлорид натрия) не приводит к положи-

²ПНД Ф 14.1:2.104-97 Методика выполнения измерений массовой концентрации (суммарной) летучих фенолов в пробах природных и очищенных сточных вод ускоренным экстракционно-фотометрическим методом без отгонки. М.: ООО НПФ «Акватест», 2004. 19 с.

³НДП 30.1:2:3.117-2012 Методика измерений массовых концентраций фенолов и хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом хромато-масс-спектрометрии. М.: ЗАО «Роса», 2012. 24 с.

⁴НДП 30.1:2:3.117-2012 Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорфенолов в питьевых, природных и сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ЗАО «Роса», 2008. 17 с.

тельному результату, существенно лучшего эффекта удается добиться при одно- или двукратной экстракции гексаном.

Степень извлечения ФП значительно увеличивается в кислой среде, но при этом увеличивается вероятность выпадения в осадок некоторых компонентов дезинфекционного средства. В силу данной специфики ДВ, пользуются слабокислыми или близкими к нейтральным системами. Выбранные условия при проведении непосредственно аналитической стадии хроматографического анализа ФП препятствуют возникновению образующихся при более высоких значениях рН анионных форм (что может приводить к усложнению конечных хроматограмм) и определяют ассортимент растворителей для ВЭЖХ, которые могут быть использованы без опасности химического модифицирования.

Таблица 2. Условия определения ФП методом ВЭЖХ с УФ-детектированием

Определяемое вещество	Система	Градиентное элюирование	Длина волны, λ (нм)	Литература
VI	CH ₃ CN – H ₂ O (50:50)	–	280	[25]
VI	CH ₃ OH – H ₂ O (80:20)	–	280	[26]
VI	CH ₃ CN – 0.01 М фосфатный буфер (72:28)	–	280	[24]
VI	CH ₃ CN – H ₂ O (60:40)	–	254	[29]
II–VI	CH ₃ CN – H ₂ O (60:40)	–	280	[36]
III, IV	CH ₃ OH – 0.05 М фосфатный буфер (pH 3.0) (55:45)	–	220	[37]
VI	CH ₃ CN – Боратный буфер (pH 9.0)	(50:50)...(60:40)	283	[49]
III	CH ₃ OH – H ₂ O	(57:43)...(100:0)	245	[51]
IV	CH ₃ OH – H ₂ O	(57:43)...(100:0)	280	[51]
I	CH ₃ OH – 1% водн. уксусная кислота	(70:30)...(100:0)	280	[52]

Спектральные характеристики ФП позволяют без предварительной дериватизации проводить прямое постколоночное детектирование, как правило, при длине волны 280 нм.

При аналитическом определении ФП методом ВЭЖХ ряд исследователей используют градиентное элюирование (см. табл. 2), однако целесообразность подобного подхода не очевидна, поскольку при этом значительно повышаются требования к дополнительному (периферийному) оборудованию и двукратно увеличиваются затраты на приготовление и очистку систем растворителей.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы следующие аналитические стандарты («Sigma-Aldrich», США): 2-бензил-4-хлорфенол (Хлорофен), 97.5%; 1,1-бифенил-2-ол (ОФФ), 99.0%; 5-хлоро-2-(2,4-дихлорофеноксифенол) (Триклозан), 99.2%; 2-феноксэтанол, 99.1%; 5-хлоро-2-(4-хлорофеноксифенол) (Тинозан), 97.3%.

Изопропанол (х.ч.) ГОСТ 18300-87, гексан (х.ч.) ТУ 2631-003-05807999-96, этилацетат (х.ч.) 22300-76,

Растворители для ВЭЖХ при анализе дезинфектантов

Выбор органических растворителей подвижной фазы для ВЭЖХ часто продиктован соотношением стоимости и токсичности. Остановившись на выборе подвижной фазы при анализе многокомпонентных систем на основе соединений II–VI, необходимо отметить, что их выбор, несмотря на кажущееся разнообразие, достаточно ограничен: органический растворитель (ацетонитрил, метанол, тетрагидрофуран), вода и кислота (фосфатный или боратный буфер) (табл. 2) для поддержания определенного значения рН. При анализе ФП из растительного сырья в качестве подвижных фаз используются изопропиловый и метиловый спирты и ацетонитрил, однако при использовании спиртов не всегда достигается значительное разделение компонентов, поэтому более предпочтителен ацетонитрил [22].

фенол (х.ч.) ГОСТ 6417-72 (для приготовления растворов исходили из содержания 98%), кислота серная концентрированная (х.ч.) ГОСТ 4204-77, вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, ацетонитрил (для ВЭЖХ, «Panreac», Испания) использовались без предварительной очистки.

В процессе исследования подвергались проверке на содержание ФП следующие средства: дезинфицирующее крем-мыло «Трикломед», кожные антисептики «Стеримакс» и «Аживика-пенка», дезинфицирующая субстанция «Санитайезд ДЕТ 89-39», дезинфицирующие средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра», «Кеми-Сайд Инструмент» и «Октенисепт».

Приготовление образцов мыла и гелеобразных средств: дезинфицирующее крем-мыло «Трикломед», кожные антисептики «Стеримакс» и «Аживика-пенка» для проведения анализа методом ВЭЖХ осуществляли путем растворения навески средства около 500 мг в 25 см³ изопропанола и перемешивании при комнатной температуре в течение 0.05 ч.

Образец средства кожный антисептик «Аживика-пенка» для ГЖХ готовили растворением в воде

навески средства приблизительно 10 г в мерной колбе объемом 25 см³ с последующим доведением до метки водой.

Извлечение ДВ из дезинфицирующей субстанции «Санитайзед ДЕТ 89-39» («Санитайзед АГ», Швейцария) осуществляли перемешиванием навески 1000 мг средства в 100 см³ изопропанола в течение 0.5 ч. Аликвоту полученного раствора разбавляли элюирующей смесью в 10 раз и хроматографировали.

Для выполнения анализа концентратов дезинфекционного средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра», «Кеми-Сайд Инструмент» и «Октенисепт» предварительно готовили растворы солюбилизацией в изопропанол (дистиллированной воде) с концентрацией 1 или 0.5%.

Экстракция из средств осуществлялась в гексане, для этого в колбу вместимостью 25 см³ вносили 500 мг средства и около 20 см³ гексана, затем закрывали колбу крышкой и интенсивно встряхивали в течение 3 мин. Через 0.5 ч гексановый экстракт фильтровали через бумажный фильтр в колбу вместимостью 50 см³. Повторно вносили порцию экстрагента объемом 20 см³ в колбу вместимостью 25 см³ и повторно проводили процедуру экстракции. Через 0.5 ч гексановые экстракты объединяли, фильтруя через бумажный фильтр экстракт 2-ой порции в колбу, содержащую первоначальный экстракт. Доводили объем экстрактов до 50 см³ гексаном и перемешивали.

Спектрофотометрирование образцов проводили на спектрофотометре СФ-46 («ЛЮМО», СССР) в области 250–340 нм в кварцевых кюветках с длиной поглощающего слоя 1 см, используя в качестве растворителя гексан.

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детекцией осуществляли на хроматографе «Waters 490» (Waters Ltd., Watford, UK), оснащенном насосом Altex модели 110А, инжектором «Rheodyne» с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором модели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонки из нержавеющей стали (4.0×150 мм), заполненные Сепарон SGX C18 Супер(RP-S), зернение 5 мкм («Элсико», Россия) и Сепарон SGX C18 Супер, зернение 5 мкм («Элсико», Россия). Подвижная фаза ацетонитрил–вода, 60:40, скорость потока 0.5 мл/мин (предварительно дегазировали при помощи ультразвуковой установки). Детектирование осуществляли на УФ-детекторе при 280 нм. Запись хроматограмм проводили с помощью программы «Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1.52i, Россия). В качестве тестовой смеси для оптимизации режимов хроматографирования использовали раствор, содержащий (мг/мл): **I** – 0.117; **II** – 0.100; **III** – 0.062; **IV** – 0.073; **V** – 0.069; **VI** – 0.031. Калибровку проводили, используя растворы аналитических стандартов **I–VI** в изопропанол с концентрациями (мг/мл): **I** – 2.52 и 0.70; **II** – 1.44 и 0.60; **III** – 1.34 и 0.37; **IV** – 1.05 и 0.44; **V** – 1.49 и 0.41;

VI – 1.33 и 0.19 (для ГЖХ- и ВЭЖХ-анализа соответственно), разбавленными в 3, 6 и 9 раз. Дополнительно при анализе продукции осуществляли градуировку по индивидуальным ФП при использовании в качестве стартовых следующих растворов (мг/мл): **II** – 0.16 (для кожного антисептика); **III** – 0.078 (для дезинфицирующей субстанции); **III** – 0.052 и **VI** – 0.109 (для крем-мыла); **III** – 0.67 и **IV** – 0.53 (для дезинфицирующих средств (жидких концентратов)); **V** – 0.097 (для чистящего геля); **VI** – 0.121 (для гелеобразных форм, кремов и мылообразных образцов). В последующем эти стартовые растворы разбавляли в 3, 6 и 9 раз.

Несмотря на то, что стабильность растворов/экстрактов можно оценить как высокую (хранение 3 месяца при 4 °С), все же лучше при возможности использовать в качестве «консерванта» изопропиловый спирт, в котором растворимость ФП выше по сравнению со всеми использованными нами сольвентами.

Газохроматографические исследования проводили, используя аналитический газовый хроматограф «Кристалл 2000М» (ЗАО «Хроматек», Россия), снабженный пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой (30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, покрытие CP-Sil 5 CB с толщиной слоя 5 мкм), насадочной стеклянной колонкой (2 м, внутренний диаметр 3 мм, Supelcoport 80/100 с 5% SE-30), компьютерной системой сбора и обработки данных. Хроматографирование проводили при следующих условиях: скорость газа-носителя (N₂) – 100±10 см³/мин; скорость водорода – 50±10 см³/мин; скорость воздуха – 500±100 см³/мин; объем вводимой пробы – 2 мкл.

Результаты и их обсуждение

В процессе исследования обобщены данные, в дополнение к ранее представленным в [36], о содержании производных **II–VI** как в тестовом растворе (рис. 2), так и ряде средств, имеющих государственную регистрацию на территории РФ (табл. 3).

Опыт аналитического определения ФП в различных дезинфицирующих средствах демонстрирует два пути анализа в зависимости от проводимой пробоподготовки. Первый путь в плане пробоподготовки достаточно прост, поскольку исследованные препараты растворимы в воде/спиртах, но более сложен в аппаратурном (ГЖХ, ВЭЖХ) оформлении второй части анализа (дополнительные данные к проведению ВЭЖХ- и ГЖХ-исследований представлены в табл. 4, 5). Другой путь заключается в максимально селективном извлечении ФП из «матрицы» и проведении аналитического определения спектрофотометрическим методом, что зачастую удается выполнить для большого числа разнообразных фармацевтических субстанций и «матриц» [56], не используя дорогостоящее хроматографическое оборудование.

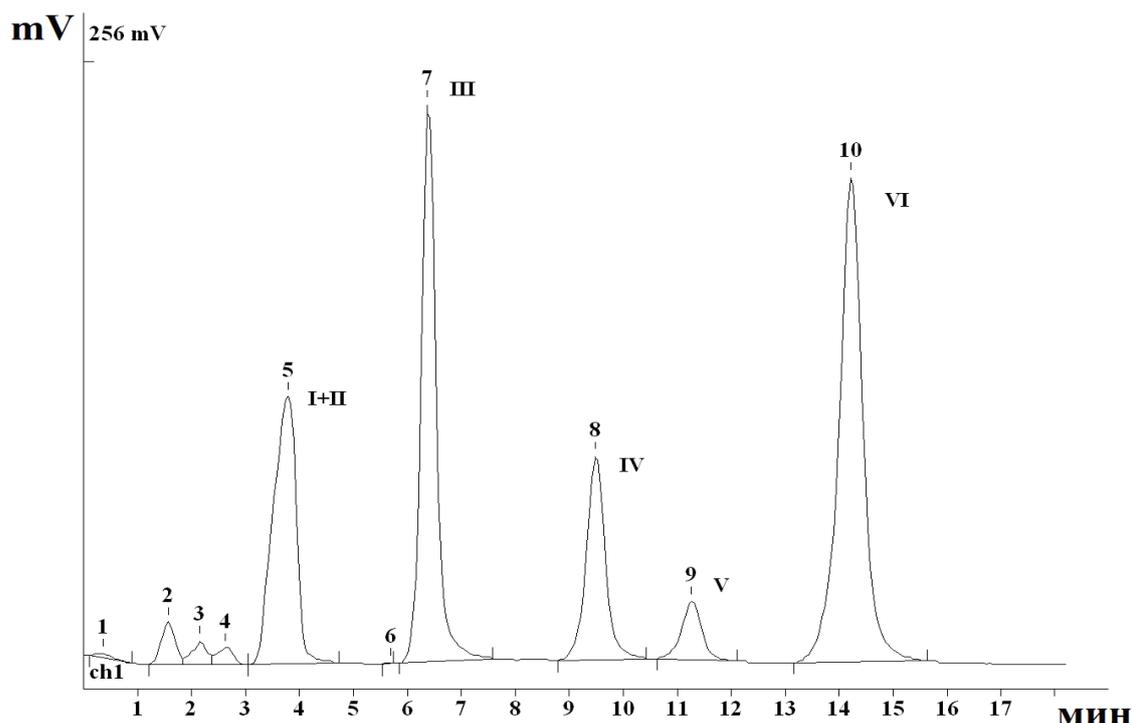


Рис. 2. ВЭЖХ-хроматограмма тестовой смеси ФП. Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер, 5 мкм. Система $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$, 60:40; $\lambda = 280$ нм; скорость потока 0.5 мл/мин.

Таблица 3. Результаты исследования промышленных образцов II–VI, содержащих ФП

№ п/п	Матрица	ДВ	Содержание в исходном (нормативное значение), %	Экстрагент/растворитель	Метод	Обнаружено, %
1	Жидкое мыло «Сапфир»	VI	0.30±0.03	Изопропанол	ВЭЖХ	0.31±0.01
2	Средство чистящее для кухонных плит «Sanita»® гель с антибактериальным эффектом	V	0.30±0.03	Изопропанол	ВЭЖХ	0.29±0.01
3	Кожный антисептик гель «Сапфир»	VI	0.30±0.03	Изопропанол	ВЭЖХ	0.32±0.01
4	Мыло жидкое с дезинфицирующим эффектом «Ника-свежесть антибактериальное»	VI	0.50±0.05	Изопропанол	ВЭЖХ	0.48±0.01
5	Дезинфицирующее крем-мыло «Трикломед»	VI	0.50±0.05	Гексан (×2)*	ВЭЖХ	0.51±0.01
6	Дезинфицирующее крем-мыло «Трикломед»	VI	0.50±0.05	Изопропанол	ВЭЖХ	0.51±0.01
7	Дезинфицирующее крем-мыло «Трикломед»	VI	0.50±0.05	H_2O	ВЭЖХ	0.50±0.01
8	Кожный антисептик «Стеримакс»	VI	0.50±0.05	Изопропанол	ВЭЖХ	0.48±0.01
9	Кожный антисептик «Аживика-пенка»	II	2.0±0.5	Изопропанол	ВЭЖХ	2.1±0.1
10	Кожный антисептик «Аживика-пенка»	II	2.0±0.5	H_2O	ГЖХ ^{нас}	2.3±0.2
11	Дезинфицирующая субстанция «Санитайзд ДЕТ 89-39»	III	5.0±1.0	Изопропанол	ВЭЖХ	5.2±0.1
12	Дезинфицирующее средство «Октенисепт»	III	2.0±0.2	Изопропанол	ВЭЖХ	1.9±0.1
13	Дезинфицирующее средство «Кеми-Сайд Инструмент Ультра»	III IV	3.0±0.2 3.0±0.2	Изопропанол	ВЭЖХ	3.0±0.1 3.1±0.1
14	Дезинфицирующее средство «Кеми-Сайд Инструмент Ультра»	III IV	3.0±0.2 3.0±0.2	H_2O	ВЭЖХ	3.0±0.1 3.1±0.1
15	Дезинфицирующее средство «Кеми-Сайд Инструмент Ультра»	II IV	3.0±0.2 3.0±0.2	H_2O	ГЖХ ^{кан}	3.0±0.1 3.1±0.1
16	Дезинфицирующее средство «Кеми-Сайд Инструмент»	III IV	3.0±0.2 3.0±0.2	H_2O	ГЖХ ^{нас}	2.9±0.1 3.0±0.1
17	Дезинфицирующее средство «Кеми-Сайд Инструмент»	III IV	3.0±0.2 3.0±0.2	Изопропанол	ВЭЖХ	3.0±0.1 3.0±0.1

* Двукратная экстракция гексаном (подробно условия проведения рассмотрены в [36]).

Таблица 4. Времена удерживания соединений I–VI в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ ($\lambda = 280$ нм, скорость потока 0.5 мл/мин)

№ п/п	Система	Время удерживания, мин					
		I	II	III	IV	V	VI
1	CH ₃ CN–H ₂ O* (70:30)	2.3-2.6	2.3-2.6	3.7	4.5	5.0	6.0
2	CH ₃ CN–H ₂ O* (60:40)	3.2	3.4	5.6	8.5	10.1	13.0
3	CH ₃ CN–H ₂ O** (60:40)	3.5	3.7	6.4	9.5	11.3	14.2

* Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер(RP-S), 5 мкм

** Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер, 5 мкм

Таблица 5. Времена удерживания соединений I–VI в условиях ГЖХ на насадочной и капиллярной (*) колонках ($T_{испарителя} = 250$ °С; $T_{детектора} = 250$ °С)

№ п/п	$T_{колонки}$, °С	Время удерживания, мин					
		I	II	III	IV	V	VI
1	240	<0.5	<0.5	0.8	1.3	1.6	2.2
2	200	<0.5	0.7	1.3	3.4	4.4	6.5
3	170	0.6	1.0	2.5	9.3	12.1	20.0
4	140	0.8	1.9	6.2	33.4	–	–
5	100	1.8	10.7**	–	–	–	–
6	250*	4.0	6.0	11.6	25.5	–	45.9

* капиллярная колонка

** уширение сигнала

В исследуемых средствах при проведении экстракции возникли проблемы в осуществлении пробоподготовки и проведении спектрофотометрического анализа, схожие с выявленными для гелей, а именно: образование стойких эмульсий, неэффективность используемых высаливателей (NaCl, Na₂SO₄) и сложное перераспределение между фазами ФП.

При этом наличие в исследуемых препаратах различных производителей веществ со спектральными характеристиками, близкими к таковым фенольных производных, препятствует проведению спектрофотометрических измерений. Например, при анализе жидкого концентрата «Санитайезд ДЕТ 89-39» невозможно определить действующее вещество III спектрально, поскольку одним из компонентов, входящих в рецептуру, является дезинфектант другого класса – октилгидроксиэтилцетиловый спирт, чьи спектральные характеристики в области, соответствующей максимуму поглощения III, схожи. Спектральные наложения подобного рода, а также различия в условиях извлечения при использовании экстракционного метода для сложных рецептур требуют отдельной проверки и корректировки с учетом поставленных перед исследователем/лабораторией задач. При этом полнота извлечения, так же, как и метрологические аспекты всего аналитического определения устанавливаются непосредственно в лаборатории при осуществлении процедуры разработки/внедрения метода, согласно внутренним документам системы менеджмента качества соответствующего структурного подразделения.

В случае, когда для образцов средств после приведенной выше пробоподготовки было невозможно спектральное исследование, определение ФП осуществляли хроматографическими методами, при этом попутно могут быть достигнуты задачи определения и других ДВ. Если в состав рецептур дезинфектантов, помимо фенольных производных, включены дополнительно другие дезинфектанты (спирты и альдегидсодержащие производные), то оптимально проводить их совместное определение методом ГЖХ, осуществляя пробоподготовку в воде. Ввиду относительно низкой растворимости ФП в воде (хотя сами средства содержат мощные солибилизаторы), при приготовлении рабочих растворов некоторых средств наблюдается образование опалесцирующих коллоидных систем. Исследование таких растворов (дезинфицирующие средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра» и «Кеми-Сайд Инструмент») методом ГЖХ не выявило существенной разницы в определяемых значениях по сравнению с данными, полученными при ВЭЖХ-анализе этих же средств в изопропиловом спирте (табл. 3). Предложенные режимы хроматографирования и пробоподготовки (солюбилизация в воде) при анализе концентрата средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра» открывает возможность одновременного определения глутарового альдегида (рис. 3, пик с $t_{уд} = 3.6$ мин) методом ГЖХ (капиллярная колонка) и соединений III, IV. Ранее предлагалось определять глутаровый альдегид

в данном средстве йодометрией (при использовании пироксернистокислового натрия) согласно известной процедуре [35]. Однако погрешность подобного определения оказывается существенно выше по

сравнению с методом ГЖХ (8 и 4% соответственно), при систематическом завышении результатов титриметрического метода, обусловленным нечетко выраженным определением конечной точки титрования.

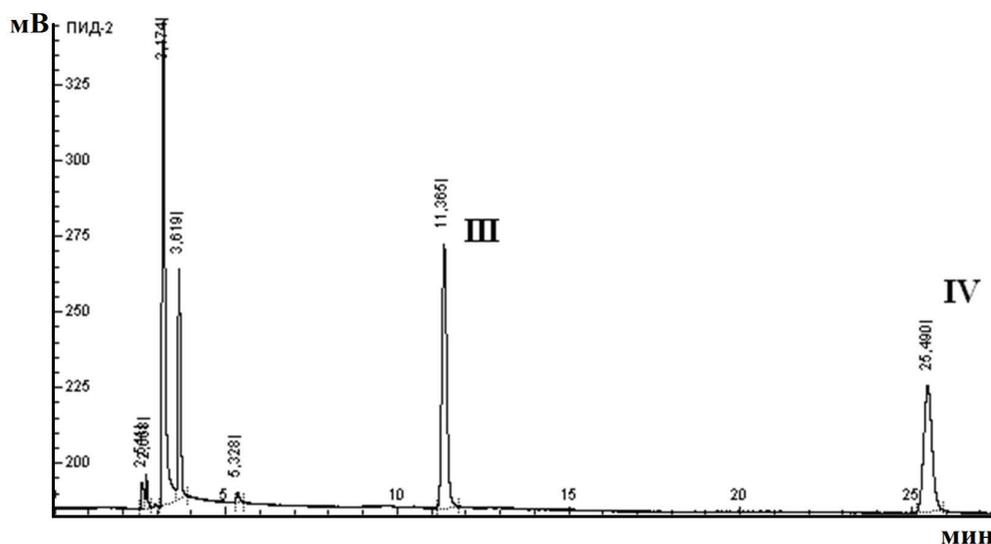


Рис. 3. ГЖХ-хроматограмма 1% раствора в воде дезинфицирующего средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра», капиллярная колонка.

Альтернативно методу ГЖХ определение ФП III и IV в средстве «Кеми-Сайд Инструмент Ультра»

осуществлялось методом ВЭЖХ (рис. 4) (солублизация в изопропанол).

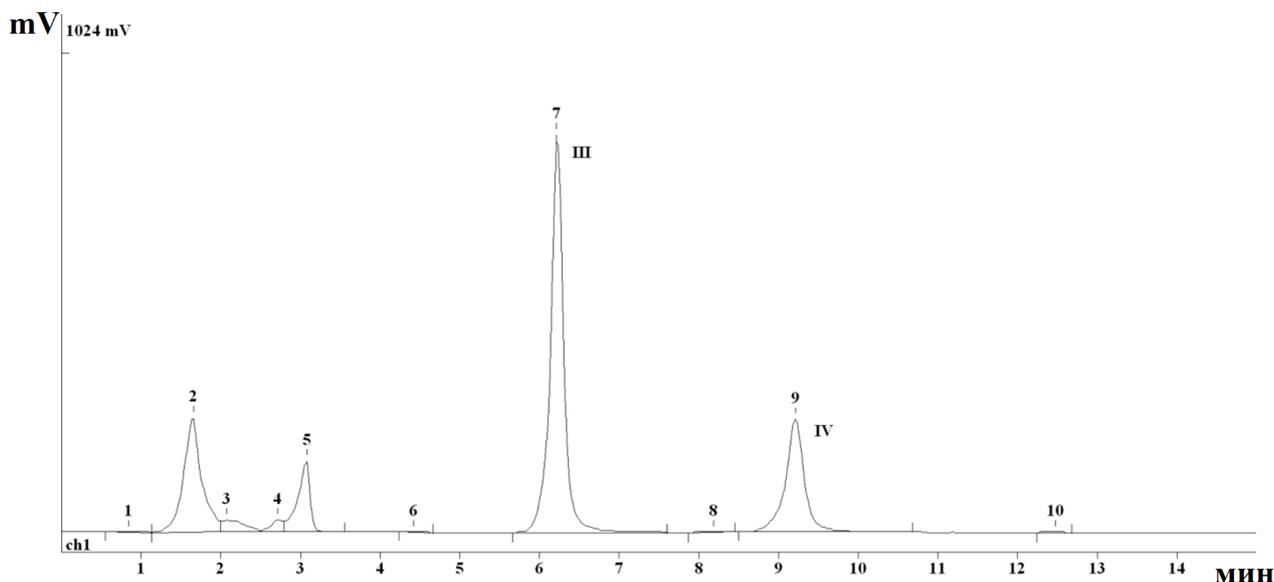


Рис. 4. ВЭЖХ-хроматограмма 0.5% раствора в воде дезинфицирующего средства «Кеми-Сайд Инструмент Ультра». Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер, 5 мкм. Система $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40); $\lambda = 280$ нм; скорость потока 0.5 мл/мин.

Анализ экспериментальных данных показал, что применение как метода ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором, так и метода ВЭЖХ при анализе экстрактов и растворов дезинфицирующих средств позволяет получать близкие значения содержания ФП (табл. 3). Однако более высокая чувствительность ВЭЖХ является ощутимым преимуществом

по сравнению с ГЖХ. Известно, что можно существенно увеличить чувствительность метода ГЖХ для определения ФП, используя масс-селективный детектор, при этом нижняя граница диапазона измеряемых концентраций для I и гомологов понизится, до 0.0001 мг/дм³, но подобная точность и селективность вряд ли оправданы при проведении исследо-

ваний дезинфектантов, а стоимость аналитического оборудования при подобном подходе увеличивается многократно.

Особенности проведения дезинфектологической экспертизы продукции, содержащей ФП и другие группы дезинфектантов

Помимо фенольных производных, в состав исследуемых дезинфицирующих средств входили действующие вещества других классов, содержание которых, в рамках полной дезинфектологической экспертизы, подлежит контролю. Нами одновременно проводилась оценка взаимного влияния ДВ разных групп на возможность совместного определения комплексом методов. Выше описано одновременное определение **III**, **IV** и глутарового альдегида методом ГЖХ, ниже приводятся пути определения других действующих веществ в проанализированных композициях.

Выявлено, что в кожном антисептике «Стеримакс» содержится, помимо **VI**, дополнительно хлоргексидин биглюконат – ДВ гуанидинового ряда. Для определения его содержания в антисептических средствах описан спектрофотометрический метод [57], основанный на изменении спектральных характеристик раствора вследствие образования ассоциатов с красителями сульфонитразо Р и сульфонитразо Э, сопровождающегося изменением цвета полученного раствора. Данные ассоциаты устойчивы незначительное время и стабилизируются в узком диапазоне значений рН (3.8–4.2), что может приводить к возникновению ошибок при проведении исследований препаратов широкого спектра. Как показала практика, титриметрический метод определения хлоргексидина в не-

водной среде хлорной кислотой после удаления воды⁵ не применим для анализа гелеобразных дезинфекционных средств. Хлоргексидин биглюконат был нами определен двухфазным титрованием в присутствии бромфенолового синего по аналогии с ранее описанным методом определения другого представителя гуанидинового ряда – полигексаметиленгуанидина [58].

Содержание в дезинфицирующем средстве «Октенисепт» (помимо **III**) дезинфектанта группы четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) – октенидина проведено было нами ранее [59]. Высокая степень унификации двухфазного метода титрования при определении субстанций подгруппы ЧАС (подтверждено для алкилдиметилбензиламмоний хлорида [60] и бензилдиметил-[3-(миристоиламино)пропил]аммоний хлорида [61]) позволила определить данным методом содержание дидецилдиметиламмоний хлорида в дезинфицирующей субстанции «Санитайзед ДЕТ 89-39» по описанной ранее процедуре. В качестве индикатора использовался эозин-метиленовый синий по Май-Грюнвальду. Дидецилдиметиламмоний хлорид в этом средстве (используется 1% водный раствор) корректно определяется при помощи раствора лаурилсульфата натрия по унифицированному методу определения ЧАС. Композиция «Санитайзед ДЕТ 89-39» наряду с ЧАС содержала **III** и 2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-он (бактериостатик группы тиазолина). Для их одновременного определения методом ВЭЖХ была скорректирована полярность системы (рис. 5), что привело к изменению времен удерживания ФП (табл. 4) и позволило осуществлять их мониторинг совместно в одинаковых условиях.

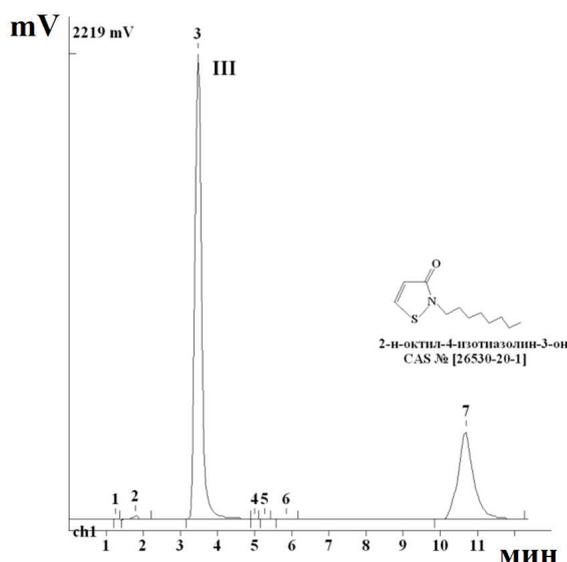


Рис. 5. Хроматограмма 1% раствора в изопропанолe дезинфицирующей субстанции «Санитайзед ДЕТ 89-39» (смеси ФП **III** и 2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-она CAS № [26530-20-1]).

Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер(RP-S), 5 мкм.

Система CH₃CN–H₂O (70:30); λ = 280 нм; скорость потока 0.5 мл/мин.

⁵ФС 42-2761-90. Раствор хлоргексидина биглюконата 20%.

Необходимо подчеркнуть, что детектированию ДВ в проанализированных средствах методом ВЭЖХ не мешали другие компоненты исследованных средств, в том числе представители других групп дезинфектантов (ЧАС, производные гуанидина и тиазолина), в отличие от метода спектрофотометрии.

Выводы

Проведенные ранее и настоящие исследования показали, что экстракция органическими растворителями ФП из широкого ассортимента дезинфицирующих средств, включающих в себя как готовые к применению (гелеобразные композиции, мыла, кремы, кожный антисептик), так и препараты, требующие приготовления рабочих растворов (дезинфицирующие средства, субстанции), возможна только в ряде случаев, при этом необходимо использовать в каче-

стве экстрагента гексан. Спектрофотометрирование гексановых экстрактов не всегда позволяет корректно скомпенсировать влияние фоновых примесей и требует дополнительного разделения компонентов. Исходя из литературных данных и результатов экспериментов, можно отметить, что производительнее осуществлять анализ всей линейки дезинфекционных препаратов хроматографическими методами, отдавая предпочтение ВЭЖХ. При этом пробоподготовка сводится к солюбилизации навесок готовых средств в изопропанол/воде. Хроматографическое исследование (ОФ ВЭЖХ) для наиболее часто используемых ФП II–VI оптимально проводить с применением элюирующих систем на основе ацетонитрила, например, $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ (60:40), обеспечивающих корректное определение при длине волны 280 нм.

Список литературы:

1. Федорова Л.С. Современные направления совершенствования дезинфицирующих средств // Дезинфекционное дело. 2003. № 4. С. 41–43.
2. Ковалишена О.В. Характеристика возбудителей госпитальных инфекций и их устойчивости к дезинфицирующим средствам // Дезинфекционное дело. 2005. № 3. С. 33–39.
3. Шандала М.Г. Борьба с вирусными инфекциями как дезинфектологическая проблема // Дезинфекционное дело. 2006. № 3. С. 23–26.
4. Suller M.T.E., Russell A.D. Triclosan and antibiotic resistance in *Staphylococcus aureus* // J. Antimicrob. Chemotherapy. 2000. V. 46. P. 11–18.
5. Родин В.Б., Кобез Е.Н., Детушева Е.В., Мартынова В.Н., Тимошинова Е.В., Детушев К.В., Чугунов В.А., Холоденко В.П. Перекрестная устойчивость микроорганизмов к антибиотикам, сопряженная с резистентностью к дезинфектантам // Дезинфекционное дело. 2011. № 4. С. 20–26.
6. Schmid M.B., Kaplan N. Reduced triclosan susceptibility in methicillin-resistant *Staphylococcus epidermidis* // J. Antimicrob. Agents and Chemotherapy. 2004. V. 48. № 4. P. 1397–1393.
7. Alello A.A., Marshall B., Levy S.B., Della-Latta P., Larson E. Relationship between triclosan and susceptibilities of bacteria isolated from hands in the community // J. Antimicrob. Agents and Chemotherapy. 2004. V. 48. № 8. P. 2973–2979.
8. Pycke B.F.G., Crabbé A., Verstraete W., Leys N. Characterization of triclosan-resistant mutants reveals multiple antimicrobial resistance mechanisms in *Rhodospirillum rubrum* S1H // Appl. Environm. Microbiology. 2010. V. 76. № 10. P. 3116–3123.
9. Alello A.A., Marshall B., Levy S.B., Della-Latta P., Lin S.X., Larson E. Antibacterial Cleaning products and drug resistance // Emerging Infections Diseases.

References:

1. Fedorova L.S. Contemporary directions in the field of disinfectants improvements // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2003. № 4. P. 41–43. (in Russ.).
2. Kovalishena O.V. Nosocomial infections pathogens description and resistance to disinfectants // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2005. № 3. P. 33–39. (in Russ.).
3. Shandala M.G. Struggle with virus infections as disinfectology problem // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2006. № 3. P. 23–26. (in Russ.).
4. Suller M.T.E., Russell A.D. Triclosan and antibiotic resistance in *Staphylococcus aureus* // J. Antimicrob. Chemotherapy. 2000. V. 46. P. 11–18.
5. Rodin V.B., Kobzev E.N., Detusheva E.V., Martynova V.N., Timoshinova E.V., Detushev K.V., Chugunov V.A., Holodenko V.P. Cross-resistance of microorganisms to antibiotics, coupled with resistance to disinfectants // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2011. № 4. P. 20–26. (in Russ.).
6. Schmid M.B., Kaplan N. Reduced triclosan susceptibility in methicillin-resistant *Staphylococcus epidermidis* // J. Antimicrob. Agents and Chemotherapy. 2004. V. 48. № 4. P. 1397–1393.
7. Alello A.A., Marshall B., Levy S.B., Della-Latta P., Larson E. Relationship between triclosan and susceptibilities of bacteria isolated from hands in the community // J. Antimicrob. Agents and Chemotherapy. 2004. V. 48. № 8. P. 2973–2979.
8. Pycke B.F.G., Crabbé A., Verstraete W., Leys N. Characterization of triclosan-resistant mutants reveals multiple antimicrobial resistance mechanisms in *Rhodospirillum rubrum* S1H // Appl. Environm. Microbiology. 2010. V. 76. № 10. P. 3116–3123.
9. Alello A.A., Marshall B., Levy S.B., Della-Latta P., Lin S.X., Larson E. Antibacterial Cleaning products and drug resistance // Emerging Infections Diseases.

2005. V. 11. № 10. P. 1565–1570.

10. Зуева Л.П., Колосовская Е.Н., Любимова А.В., Асланов Б.И., Гончаров А.Е., Светличная Ю.С. Обоснование мониторинга чувствительности к дезинфектантам микроорганизмов, циркулирующих в стационарах // Дезинфекционное дело. 2011. № 2. С. 45–48.

11. Пантелеева Л.Г. Состояние и пути совершенствования арсенала дезинфицирующих средств для борьбы с вирусными инфекциями // Дезинфекционное дело. 2006. № 4. С. 14–17.

12. Спутник фармацевта / ред. И.И. Левинштейн, И.А. Обергард. М.-Л.: Изд-во медицинской литературы, 1936. С. 395–396.

13. Гандельсман Б.И. Дезинфекционное дело. М.: Медицина, 1971. 392 с.

14. Пхакадзе Т.Я. Антисептические и дезинфицирующие средства в профилактике нозокомиальных инфекций // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2002. Т. 4. № 1. С. 42–48.

15. Бидёвкина М.В. Методические подходы к гигиеническому нормированию действующих веществ дезинфицирующих средств, обладающих избирательным раздражающим действием // Дезинфекционное дело. 2012. № 3. С. 34–38.

16. Поздняков В.С., Чижов А.И., Иванов Н.Г. *o*-Фенилфенол // Токсикологич. вестник. 2005. № 5. С. 47–49.

17. Поздняков В.С., Чижов А.И., Иванов Н.Г. 2-Бензил-4-хлорфенол // Токсикологич. вестник. 2005. № 5. С. 49–50.

18. Жукова О.Л., Абрамов А.А., Даргаева Т.Д., Маркарян А.А., Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного // Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2. Хим. 2006. Т. 47. № 5. С. 342–345.

19. Кочетова М.В., Семенисткая Е.Н., Ларионов О.Г., Ревина А.А. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 88–100.

20. Benetis R., Radusiene J., Jakstas V. [et al.] Quantitative HPLC determination of phenolic compounds in yarrow // Pharm. Chem. J. 2008. V. 42. № 3. P. 153–156.

21. Верниковская Н.А., Темердашев З.А. Идентификация и хроматографическое определение фенольных соединений в тысячелистнике обыкновенном // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 188–195.

22. Темердашев З.А., Фролова Н.А., Колычев И.А. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 417–424.

23. Реестр зарегистрированных дезинфицирующих средств [Электронный ресурс] Режим доступа <http://dezreestr.ru/> (дата обращения 09.06.2017).

24. Liu T., Wu D., High-performance liquid

2005. V. 11. № 10. P. 1565–1570.

10. Zueva L.P., Kolosovskaya E.N., Lyubimova A.V., Aslanov B.I., Goncharov A.E., Svetlichnaya Yu.S. Substantiation of disinfectant sensitivity monitoring of pathogens circulating in hospitals // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2011. № 2. P. 45–48. (in Russ.).

11. Panteleeva L.G. Condition and ways of perfection of arsenal of disinfecting means for struggle with virus infection // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2006. № 4. P. 14–17. (in Russ.).

12. Satellite of Pharmacist / Eds. I.I. Loewenstein, I.A. Oberhard. Moscow-Leningrad: Publishing house of medical literature, 1936. P. 395–396. (in Russ.).

13. Handelsman B.I. Disinfection Affairs. Moscow: Meditsina Publ., 1971. 392 p. (in Russ.).

14. Pkhakadze T.Ya. Antiseptics and disinfectants in the prophylaxis of nosocomial infections // Klinicheskaya mikrobiologiya i antimikrobnaya химиотерапия (Clinical Microbiology and antimicrobial chemotherapy). 2002. V. 4. № 1. P. 42–48. (in Russ.).

15. Bidevkina M.V. Methodological approaches to hygienic rating of active fraction disinfectants, possessed of selective irritant action // Dezinfeksionnoe delo (Disinfection Affairs). 2012. № 3. P. 34–38. (in Russ.).

16. Pozdnyakov V.S., Chizhov A.I., Ivanov N.G. *o*-Phenylphenol // Toksikologicheskiy vestnik (Toxicological Bulletin). 2005. № 5. P. 47–49. (in Russ.).

17. Pozdnyakov V.S., Chizhov A.I., Ivanov N.G. 2-Benzyl-4-chlorophenol // Toksikologicheskiy vestnik (Toxicological Bulletin). 2005. № 5. P. 49–50. (in Russ.).

18. Zhukova O.L., Dargaeva T.D., Markaryan A.A., Abramov A.A. Study of the phenol composition of the Comarum palustre soil-covered organs // Moscow University Chemistry Bulletin. 2006. V. 61. № 5. P. 40–45.

19. Kochetova M.V., Semenistaya E.N., Larionov O.G., Revina A.A. Determination of biologically active phenols and polyphenols in various objects by chromatographic techniques // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. № 1. P. 79–90.

20. Benetis R., Radusiene J., Jakstas V., Janulis V., Puodziuniene G., Milasius A. Quantitative HPLC determination of phenolic compounds in yarrow // Pharm. Chem. J. 2008. V. 42. № 3. P. 153–156.

21. Vernikovskaya N.A., Temerdashev Z.A. Identification and chromatographic determination of phenolic compounds in yarrow // Analitika i kontrol' (Analytics and Control). 2012. V. 16. № 2. P. 188–195. (in Russ.).

22. Temerdashev Z.A., Frolova N.A., Kolychev I.A. Determination of phenolic compounds in medicinal herbs by reversed-phase HPLC // Journal of Analytical Chemistry. 2011. V. 66. № 4. P. 407–414.

23. The registry of disinfectants [Electronic resource] Access mode <http://dezreestr.ru/> (date of access 09.06.2017).

- chromatographic determination of triclosan and triclocarban in cosmetic products // *J. Cosmet. Sci.* 2012. V. 34. № 5. P. 489–494.
25. Achari R.G., Chin D. HPLC analysis of some bacteriostats in deodorant sticks and soap // *J. Cosmet. Sci.* 1981. V. 32. P. 163–173.
26. Wang L.H., Tso M., Chin C.-Y. Simultaneous determination of chlorinated bacteriostats in cosmetic and pharmaceutical products // *J. Cosmet. Sci.* 2005. V. 56. P. 183–192.
27. Balakrishna A., Annar S., Reddy M.V.N. [et al.] Synthesis, anti-microbial properties of 3-(3'-chloro-4'-nitrophenyl)-2-(substituted phenoxy)-3,4-dihydro-2H-1,3,2- λ 5-benzoxaphosphinin-2-ones // *J. Chem. Pharm. Res.* 2009. V. 1. P. 250–256.
28. Frecer V., Megnassana E., Miertus S. Design and *in silico* screening of combinatorial library of antimalarial analogs of triclosan inhibiting *Plasmodium falciparum* enoyl-acyl carrier protein reductase // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 7. P. 3009–3019.
29. Chung D., Papadakis S.E., Yam K.L. Evaluation of a polymer coating containing triclosan as the antimicrobial layer for packaging materials // *Int. J. Food. Sci. and Tech.* 2003. V. 38. № 1. P. 165–169.
30. Шандала М.Г. Состояние и перспективы разработки и внедрения в практику новых дезинфектологических технологий // *Дезинфекционное дело.* 2005. № 4. С. 17–22.
31. Соколова Н.Ф. Современные проблемы организации и проведения дезинфекционных мероприятий в ЛПУ в целях профилактики внутрибольничных инфекций // *Дезинфекционное дело.* 2005. № 4. С. 31–40.
32. Махнева Т.В., Чепко В.И., Захарченко А.В. [и др.] Вклад отечественных производителей средств дезинфекции, дезинсекции и дератизации в развитие дезинфекционного дела в Российской Федерации // *Дезинфекционное дело.* 2006. № 3. С. 17–22.
33. Крейнгольд С.У. Спектрофотометрическое определение фенолов в дезинфицирующих средствах после разделения их методом тонкослойной хроматографии // *Дезинфекционное дело.* 2003. № 4. С. 45–46.
34. Чижов А.И. Результаты испытаний дезинфицирующего средства нового поколения // *Дезинфекционное дело.* 2005. № 3. С. 62–65.
35. Крейнгольд С.У. Практическое руководство по химическому анализу дезинфекционных препаратов. М.: Экспресспринт, 2002. С. 156.
36. Носикова Л.А., Кочетов А.Н. Анализ гелеобразных дезинфицирующих композиций, содержащих триклозан и тинозан // *Тонкие хим. технологии.* 2015. Т. 10. № 3. С. 56–61.
37. Ohlemeier A., Gavlick W.K. Liquid chromatographic determination of phenolic compounds
24. Liu T., Wu D., High-performance liquid chromatographic determination of triclosan and triclocarban in cosmetic products // *J. Cosmet. Sci.* 2012. V. 34. № 5. P. 489–494.
25. Achari R.G., Chin D. HPLC analysis of some bacteriostats in deodorant sticks and soap // *J. Cosmet. Sci.* 1981. V. 32. P. 163–173.
26. Wang L.H., Tso M., Chin C.-Y. Simultaneous determination of chlorinated bacteriostats in cosmetic and pharmaceutical products // *J. Cosmet. Sci.* 2005. V. 56. P. 183–192.
27. Balakrishna A., Annar S., Reddy M.V.N. [et al.] Synthesis, anti-microbial properties of 3-(3'-chloro-4'-nitrophenyl)-2-(substituted phenoxy)-3,4-dihydro-2H-1,3,2- λ 5-benzoxaphosphinin-2-ones // *J. Chem. Pharm. Res.* 2009. V. 1. P. 250–256.
28. Frecer V., Megnassana E., Miertus S. Design and *in silico* screening of combinatorial library of antimalarial analogs of triclosan inhibiting *Plasmodium falciparum* enoyl-acyl carrier protein reductase // *Eur. J. Med. Chem.* 2009. V. 44. № 7. P. 3009–3019.
29. Chung D., Papadakis S.E., Yam K.L. Evaluation of a polymer coating containing triclosan as the antimicrobial layer for packaging materials // *Int. J. Food. Sci. and Tech.* 2003. V. 38. № 1. P. 165–169.
30. Shandala M.G. Condition and perspectives of developing and introduction in practice the new disinfectology technologies // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs).* 2005. № 4. P. 17–22. (in Russ.).
31. Sokolova N.F. The contemporary problems of organization and conductance of disinfection means in lpu with intension of preventive treatment of intrahospital infection // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs).* 2005. № 4. P. 31–40. (in Russ.).
32. Makhneva T.V., Chepko V.I., Zakharchenko A.V., Chijov A.I., Dubinski D.Yu., Ryabov V.V., Kolomnikov G.I., Kudriavtseva E.E., Iljin I.Yu., Topolyanski B.E., Novikov V.S., Pomogaeva L.S., Kurshin D.A., Suslo M.A., Chuev I.P. Deposit of producers means of disinfection, disinsection and deratization in development of disinfection means of Russian Federation // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs).* 2006. № 3. P. 17–22. (in Russ.).
33. Kreyngold S.U. Spectrophotometric determinathion of phenols in disinfection preparations after thin-layer chromatography separation // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs).* 2003. № 4. P. 45–46. (in Russ.).
34. Tchizhov A.I. KEMI-SIDE as a new generations disinfectant. The practical conditions trial results // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs).* 2005. № 3. P. 62–65. (in Russ.).
35. Kreyngold S.U. A practical guide to chemical analysis disinfection drugs. Moscow: Ekspressprint Publ., 2002. 156 p. (in Russ.).

in hospital disinfectant products // *J. Liquid Chromatogr.* 1995. V. 18. № 9. P. 1833–1849.

38. Кочетова М.В., Ларионов О.Г., Ульянова Е.В. Определение качественного состава коньячных изделий методом ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 4. С. 658–667.

39. Gatidou G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S. [et al.] Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1138. P. 32–41.

40. Cheng C.-Y., Wang Y.-C., Chen H.-C., Ding W.-H. Simplified derivatization method for triclosan determination in personal care products by gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chin. Chem. Soc.* 2011. V. 58. № 1. P. 49–52.

41. Гаврилин М.В., Попова О.И., Губанова Е.А. Фенольные соединения надземной части шалфея мускатного (*Salvia sclarea* L.), культивируемого в ставропольском крае // *Хим. растит. сырья.* 2010. № 4. С. 99–104.

42. Piccoli A., Fiori J., Andrisano V., Orioli M. Determination of triclosan in personal health care products by liquid chromatography (HPLC) // *Il Farmaco.* 2002. V. 57. P. 369–372.

43. Mezcua M., Gómez M.J., Ferrer I. [et al.] Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 524. P. 241–247.

44. Catalina M.I., Dallüge J., Vreuls R.J.J., Brinkman V.A.T. Determination of chlorophenoxy acid herbicides in water by in situ esterification followed by in-vial liquid–liquid extraction combined with large-volume on-column injection and gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 877. P. 153–166.

45. Boehmer W., Ruedel H., Wenzel A., Schroeter-Kermani C. Retrospective monitoring of triclosan and methyl-triclosan in fish: results from the german environmental specimen bank // *J. Organohalogen Comp.* 2004. V. 66. P. 1516–1521.

46. Rojas L.B., Quideau S., Pardon P., Charrouf Z. Colorimetric evaluation of phenolic content and GC-MS characterization of phenolic composition of alimentary and cosmetic argan oil and press cake // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. № 23. P. 9122–9127.

47. Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Кушевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования // *Химия и технология воды.* 2007. Т. 29. № 4. С. 370–390.

48. Tsai S.-W., Shih V.-W., Pan Y.-P. Determinations and residual characteristics of triclosan in household food detergents of Taiwan // *Chemosphere.* 2008. V. 72.

36. Nosikova L.A., Kochetov A.N. Analytical determination of triclosan and tinosan in disinfectants gels // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies).* 2015. V. 10. № 3. P. 56–61. (in Russ.).

37. Ohlemeier A., Gavlick W.K. Liquid chromatographic determination of phenolic compounds in hospital disinfectant products // *J. Liquid Chromatogr.* 1995. V. 18. № 9. P. 1833–1849.

38. Kochetova M.V., Larionov O.G., Ulyanova E.V. The investigation of qualitative composition of cognacs by HPLC // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy (Sorption and chromatographic processes).* 2008. V. 8. № 4. P. 658–667. (in Russ.).

39. Gatidou G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S. [et al.] Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007. V. 1138. P. 32–41.

40. Cheng C.-Y., Wang Y.-C., Chen H.-C., Ding W.-H. Simplified derivatization method for triclosan determination in personal care products by gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chin. Chem. Soc.* 2011. V. 58. № 1. P. 49–52.

41. Gavrilin M.V., Popova O.I., Gubanov E.A. Phenolic compounds of the aerial parts of Clary sage (*Salvia sclarea* L.), cultivated in Stavropol region // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya (Chemistry of Vegetable Raw Materials).* 2010. № 4. P. 99–104. (in Russ.).

42. Piccoli A., Fiori J., Andrisano V., Orioli M. Determination of triclosan in personal health care products by liquid chromatography (HPLC) // *Il Farmaco.* 2002. V. 57. P. 369–372.

43. Mezcua M., Gómez M.J., Ferrer I. [et al.] Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-*p*-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 524. P. 241–247.

44. Catalina M.I., Dallüge J., Vreuls R.J.J., Brinkman V.A.T. Determination of chlorophenoxy acid herbicides in water by in situ esterification followed by in-vial liquid–liquid extraction combined with large-volume on-column injection and gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 877. P. 153–166.

45. Boehmer W., Ruedel H., Wenzel A., Schroeter-Kermani C. Retrospective monitoring of triclosan and methyl-triclosan in fish: results from the german environmental specimen bank // *J. Organohalogen Comp.* 2004. V. 66. P. 1516–1521.

46. Rojas L.B., Quideau S., Pardon P., Charrouf Z. Colorimetric evaluation of phenolic content and GC-MS characterization of phenolic composition of alimentary and cosmetic argan oil and press cake // *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. № 23. P. 9122–9127.

P. 1250–1255.

49. Guo J.-H., Li X.-H., Cao X.-L. [et al.] Determination of triclosan, triclocarban and methyltriclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 3083–3043.

50. Chen X., Nielsen J. L., Furgal K. [et al.] Biodegradation of triclosan and formation of methyltriclosan in activated sludge under aerobic conditions // *Chemosphere*. 2011. V. 84. P. 452–456.

51. Baranovska I., Wojciechowska I. Development of SPE/HPLC-DAD to determine residues of selected disinfectant agents in surface water // *Pol. J. Environ. Stud.* 2012. V. 21. № 2. P. 269–277.

52. Opeolu B.O., Fatoki O.S., Odendaal J. Development of a solid-phase extraction method followed by HPLC-UV detection for the determination of phenols in water // *Int. J. Phys. Sci.* 2010. V. 5. № 5. P. 576–581.

53. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. Определение триклозана в жидком туалетном антибактериальном мыле // *Дезинфекционное дело*. 2002. № 3. С. 46–47.

54. Кретьова Л.Г., Лунев М.И. Тонкослойная хроматография: методическое пособие. М.: Агропрогресс, 2000. С. 53–56.

55. Подолина Е.А., Грошев Е.Н., Рудаков О.Б. Экстракционно-инструментальные способы определения фенолов в конденсированных средах // *Конденс. среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 1. С. 72–79.

56. Беликов В.Г. Анализ лекарственных веществ фотометрическими методами. Опыт работы отечественных специалистов // *Рос. хим. журн.* 2002. Т. 46. № 4. С. 52–56.

57. Сукиасян А.Н., Копылова А.И., Малышева Л.Ф. Фотоколориметрический метод определения хлоргексидина глюконата в антисептических препаратах // *Хим.-фарм. журн.* 1984. Т. 18. № 10. С. 1271–1273.

58. Носикова Л.А., Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И. Определение содержания полимерных производных гуанидина в антисептических средствах методом двухфазного титрования // *Тонкие хим. технологии*. 2015. Т. 10. № 2. С. 20–24.

59. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И., Стрельников И.И. Определение содержания октенидина в дезинфицирующих средствах // *Дезинфекционное дело*. 2009. № 1. С. 39–40.

60. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И., Стрельников И.И. Сравнительная характеристика двух методик определения четвертичных аммониевых соединений в присутствии полигексаметиленгуанидина в дезинфицирующих средствах // *Дезинфек-*

47. Vorob'eva T. V., Terletskaia A. V., Kushchevskaya N. F. Standard and unified methods for the determination of phenols in natural and drinking waters and the main directions of improvement // *Khimiya i tekhnologiya vody (Chemistry and Technology of Water)*. 2007. V. 29. № 4. P. 370–390. (in Russ.).

48. Tsai S.-W., Shih V.-W., Pan Y.-P. Determinations and residual characteristics of triclosan in household food detergents of Taiwan // *Chemosphere*. 2008. V. 72. P. 1250–1255.

49. Guo J.-H., Li X.-H., Cao X.-L. [et al.] Determination of triclosan, triclocarban and methyltriclosan in aqueous samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with rapid liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2009. V. 1216. P. 3083–3043.

50. Chen X., Nielsen J. L., Furgal K. [et al.] Biodegradation of triclosan and formation of methyltriclosan in activated sludge under aerobic conditions // *Chemosphere*. 2011. V. 84. P. 452–456.

51. Baranovska I., Wojciechowska I. Development of SPE/HPLC-DAD to determine residues of selected disinfectant agents in surface water // *Pol. J. Environ. Stud.* 2012. V. 21. № 2. P. 269–277.

52. Opeolu B.O., Fatoki O.S., Odendaal J. Development of a solid-phase extraction method followed by HPLC-UV detection for the determination of phenols in water // *Int. J. Phys. Sci.* 2010. V. 5. № 5. P. 576–581.

53. Kreingold S.U., Shestakov K.A. Determination of triclosan in liquid toilet antibacterial soap // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs)*. 2002. № 3. P. 46–47. (in Russ.).

54. Kretova L.G., Lunev M.I. Thin layer chromatography: a methodological guide. Moscow: Agroprogres Publ., 2000. P. 53–56. (in Russ.).

55. Podolina E.A., Groshev E.N., Rudakov O.B. Extraction and instrumental methods for determining of phenols in condensed matter // *Kondensirovanne sredy i mezhfaznye granitsy (Condensed Matter and Interphase Boundaries)*. 2011. V. 13. № 1. P. 72–79. (in Russ.).

56. Belikov V.G. Analysis of pharmaceutical substances photometric methods. Experience local experts // *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal (Russian Journal of Chemistry)*. 2002. V. 46. № 4. P. 52–56. (in Russ.).

57. Sukiasyan A.N., Kopylov A.I., Malysheva L.F. Photocolorimetric method for the determination of chlorhexidine gluconate is the antiseptic drugs // *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal (Chemical-Pharmaceutical Journal)*. 1984. V. 18. № 10. P. 1271–1273. (in Russ.).

58. Nosikova L.A., Shestakov K.A., Kochetov A.N., Kotsur O.I. Determination of the content of the polymeric guanidine derivatives in antiseptics by the method of two-phase titration // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2015. V. 10. № 2. P. 20–24. (in Russ.).

ционное дело. 2007. № 1. С. 64–65.

61. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И., Метод определения четвертичных аммониевых соединений в антисептических препаратах // Матер. 43-й Всерос. науч. конф. «Актуальные проблемы теоретической, экспериментальной, клинической медицины и фармации». Тюмень: ООО «Печатник», 2009. С. 292.

59. Shestakov K.A., Kochetov A.N., Kotsur O.I., Strelnikov I.I. Determination of the content of octenidine in disinfectants // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs)*. 2009. № 1. P. 39–40. (in Russ.).

60. Shestakov K.A., Kochetov A.N., Kotsur O.I., Strelnikov I.I. The comparative characteristic of two methods of determination of quaternary ammonium compounds in the presence of polyhexamethyleneguanidine in disinfectants // *Dezinfektsionnoe delo (Disinfection Affairs)*. 2007. № 1. P. 64–65. (in Russ.).

61. Shestakov K. A., Kochetov A. N., Kotsur O. I., Method for the determination of quaternary ammonium compounds in antiseptic drugs // *Proceedings of the 43-rd All-Russian Scientific Conference "Actual problems of theoretical, experimental, clinical medicine and pharmacy"*. Tyumen: Pechatnik Publ., 2009. P. 292.

Об авторах:

Носикова Любовь Анатольевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ) РАН (119991, Россия, Ленинский пр-т, д. 31).

Кочетов Александр Николаевич, кандидат химических наук, химик-аналитик испытательной аналитической лаборатории АО «БВТ БАРБЕР РУС» (143900, Россия, Московская область, Балашиха, ул. Парковая, д. 3).

СМЕСИ НЕИОННЫХ ПАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЯЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Е.Ф. Буканова^{1,@}, В.М. Филиппенков², Ю.В. Ревина¹

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва 119571, Россия

²Научно-исследовательский центр бытовой химии, Москва 115088, Россия

@Автор для переписки, e-mail: bukanova.e@mail.ru

Изучены поверхностные свойства и мицеллообразование бинарных и тройных композиций неионных ПАВ (НПАВ) в связи с их очищающей способностью по отношению к хлопчатобумажной ткани. Показано, что в смесях алкилглюкозида и оксиэтилированного спирта наблюдается антагонизм взаимодействия между компонентами. При введении оксида третичного амина (Оксипав), имеющего в молекуле семиполярную связь N→O, происходит образование смешанных мицелл. В растворах смесей НПАВ снижается критическая концентрация мицеллообразования, повышается поверхностная активность, увеличиваются значения максимальной адсорбции в поверхностных слоях и уменьшается площадь, занимаемая молекулами ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (smol) по сравнению с индивидуальными ПАВ. Низкие значения межфазного натяжения (от 1.2 до 0.88 мДж/м²) в системе раствор ПАВ – толуол повышают степень очистки поверхности от масляных загрязнений. Использование в моющем растворе смесей трех НПАВ с различными функциональными группами обеспечивает синергизм смачивающей, стабилизирующей, пенообразующей, эмульгирующей способности жидких моющих средств. Композиции, разработанные на основе коллоидно-химических критериев, характеризуются высокой эффективностью удаления пигментно-масляных загрязнений с ткани при значениях pH в интервале от 8.8 до 10.5.

Ключевые слова: неионные ПАВ, адсорбция, критическая концентрация мицеллообразования, смачивание, эмульгирование, солюбилизация загрязнения, устойчивость пены, моющая способность.

MIXTURES OF NON-IONIC SURFACTANTS FOR CLEANING COMPOSITIONS

E.F. Bukanova^{1,@}, V.M. Filippenkov², Yu.V. Revina¹

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²Scientific Research Center of Household Chemistry, Moscow 115088, Russia

@Corresponding author e-mail: bukanova.e@mail.ru

The surface behavior and micelle formation of binary and ternary compositions of nonionic surfactants are studied in relation to their cleaning ability with respect to cotton fabric. In mixtures of an alkyl glucoside and oxyethylated alcohol, antagonistic interaction of the components is observed. When a tertiary amine oxide (Oksipav) having a semipolar N→O bond in the molecule is introduced, the formation of mixed micelles occurs. In solutions of mixtures of nonionic surfactants, the critical concentration of micelle formation is reduced, surface activity is increased, the values of maximum adsorption in the surface layers become higher, and the area occupied by the surfactant molecules in a saturated adsorption layer (smol) is reduced as compared to the individual surfactants. Low values of interfacial tension (from 1.2 to 0.88 mJ/m²) in the surfactant solution – toluene system

increase the degree of surface cleaning from oil pollution. When cleaning solutions contain mixtures of three nonionic surfactants with different functional groups, synergism of the wetting, stabilizing, foaming and emulsifying abilities of liquid detergents is provided. Compositions developed on the basis of colloid-chemical criteria are characterized by high removal efficiency with respect to pigment-oil stains from the fabric at pH in the range from 8.8 to 10.5.

Keywords: nonionic surfactants, adsorption, critical concentration of micelle formation, wetting, emulsification, solubilization, pollution, foam stability, detergency.

Во многих технологических процессах используют смеси ПАВ различной природы, так как композиции ПАВ проявляют в водных растворах ряд необычных свойств, не характерных для индивидуальных веществ. Свойства растворов смесей ПАВ не аддитивны, и может наблюдаться как усиление, так и ослабление различных физико-химических свойств растворов смесей ПАВ по сравнению со свойствами растворов индивидуальных компонентов [1]. В литературе широко представлены сведения о синергизме различных коллоидно-химических характеристик смесей неионных и ионных ПАВ, которые используются в синтетических моющих средствах [2, с. 124–142]. В настоящее время в ассортименте синтетических моющих средств (СМС) возрастает доля жидких моющих средств (ЖМС), поскольку они обеспечивают бережный уход в отношении очищаемой поверхности, оказывают мягкое действие на кожу и слизистые оболочки. К составу ЖМС предъявляются особые требования: они должны быть достаточно концентрированными, иметь высокое содержание ПАВ, быть прозрачными и не расслаиваться [3]. Для эффективного удаления масляных загрязнений ЖМС в качестве основных компонентов применяют смеси ПАВ различной природы, обладающие высокой поверхностной активностью, низкими величинами критической концентрации мицеллообразования и межфазного натяжения.

Предсказать заранее лучший состав смеси ПАВ, обеспечивающий высокое моющее действие СМС, нельзя, и требуется проведение широкого экспериментального исследования, прежде чем будут выявлены оптимальные соотношения компонентов.

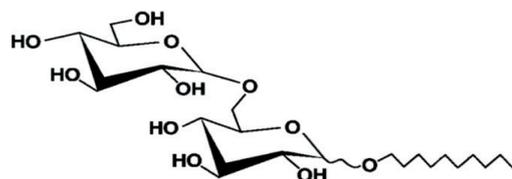
Целями работы являлись:

- изучение коллоидно-химических свойств бинарных и тройных смесей различных неионных ПАВ для создания эффективных чистящих композиций;
- исследование физико-химических и технических характеристик жидких моющих композиций на их основе.

Экспериментальная часть

В работе были использованы неионные ПАВ (НПАВ), характеристики которых даны ниже.

1. Алкил (C₈–C₁₆) глюкозид (торговое название – Plantacare 818 UP, BASF, Германия):



Молекулярная масса ~ 390 г/моль.

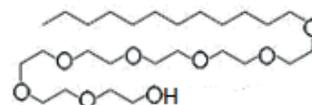
2. Кокаמידопропиламиноксид – Оксипав АПЗ3 (ОАО «НИИПАВ», Россия):



где RCO – остаток жирной кислоты кокосовой фракции (в основном, лауриновой).

Молекулярная масса – 316 г/моль. Содержание основного вещества – 33%.

3. Оксипропилированный жирный спирт со степенью оксипропилирования 7 – Синтанол АЛМ-7 (ООО «Завод Синтанолов» группы компаний Норкем, Россия):



C_nH_(2n+1)(C₂H₄O)_mH, где n = 12, m = 7. Молекулярная масса 602 г/моль.

В качестве объекта для очистки использовали хлопчатобумажную ткань ЕМРА 118, содержащую масляное загрязнение, имитирующее кожное сало – sebum.

Поверхностное и межфазное натяжение (σ) растворов ПАВ измеряли с помощью цифрового тензиометра К 9 (Kruss GmbH, Германия) по методу отрыва кольца. Погрешность измерения составляла менее 1%. Величины адсорбции и параметры адсорбционных слоев ПАВ рассчитывали с помощью уравнения Шишковского [4, с. 43–49]. Значения критической константы мицеллообразования (ККМ) мицеллярных растворов определяли по перегибу на изотермах σ – f(c).

Размеры мицелл НПАВ определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц субмикронного размера и дзета-потенциала марки Delsa™ Nano (BeckmanCoulter, Inc.).

Внутримицеллярное растворение масляных загрязнений оценивали по солюбилизации маслорастворимого красителя Судан 3 мицеллярными растворами индивидуальных ПАВ и их смесей.

Краевой угол θ на границе раздела раствор ПАВ – воздух определяли путем проецирования на экран капли жидкости [4, с. 20–25].

Модельные эмульсии толуол – вода, стабилизированные исследуемыми НПАВ, получали путем перемешивания в течение 20 мин с помощью дисковой мешалки при 1000 об/мин.

Реологические свойства жидких моющих композиций изучали на ротационном вискозиметре «Полимер РПЭ-1М» [4, с. 249–252].

Пенообразующие характеристики моющих растворов НПАВ и их смесей в жесткой воде оценивали по методу Росса–Майлса в соответствии с ГОСТ 22567.1-77 «Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности».

Моющую способность рабочих растворов с различным составом ПАВ определяли в соответствии с ГОСТ 22567.15-9 «Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности».

Результаты и их обсуждение

Моющее действие представляет собой комплексный неравновесный процесс, в котором протекают процессы адсорбции, избирательного смачивания и диспергирования загрязнений, с участием очищаемой поверхности, загрязнителя и ПАВ. Нами была исследована адсорбция из водных растворов индивидуальных ПАВ и бинарных смесей неионных ПАВ: алкилглюкозида, оксиэтилированного спирта и аминоксида, взятых при различных весовых соотношениях, на границе с воздухом и межфазной границе с масляным загрязнением, моделью которого служил толуол.

Изотермы поверхностного и межфазного натяжения водных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей на различных границах раздела фаз приведены на рис. 1 и 2.

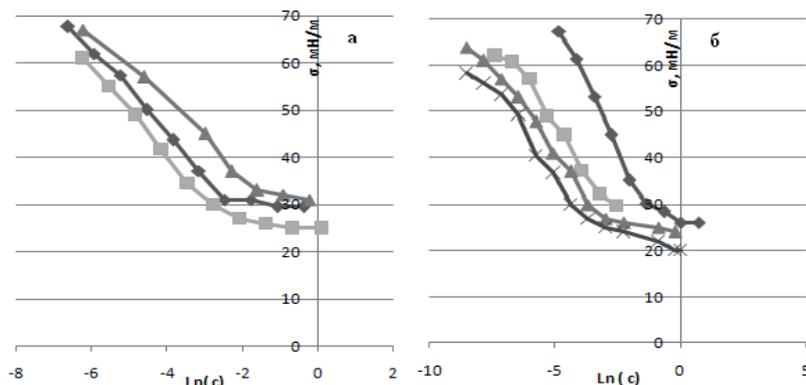


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения растворов на границе водный раствор – воздух:
 а) индивидуальных НПАВ: алкилглюкозид (◆); оксиэтилированный спирт (■); оксид третичного амина (▲);
 б) их смесей: алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт в масс. соотношении 67:33 (◆);
 алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт – оксид третичного амина в масс. соотношениях:
 66:17:17(■); 75:8:17(▲); 41.5:41.5:17(×).

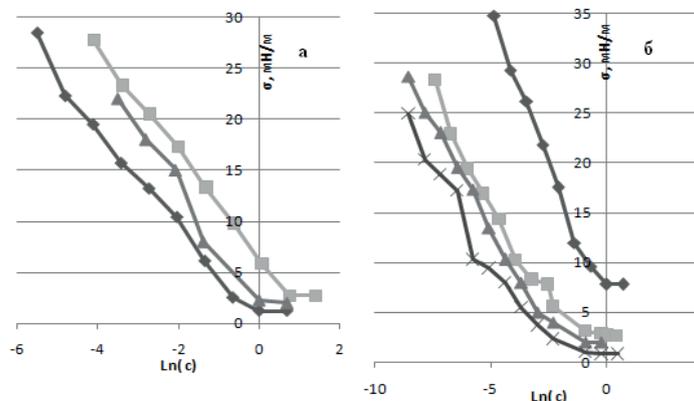


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения растворов на границе водный раствор – толуол:
 а) индивидуальных НПАВ; б) их смесей.
 Обозначения те же, что на рис. 1.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что для индивидуальных ПАВ величина максимальной адсорбции (Γ_{\max}) на границе водный раствор – воздух, характеризующая концентрацию веществ в поверхностном слое, наибольшая у оксиэтилированного спирта, на границе с толуолом – у алкилглюкозида. Для бинарной смеси алкилглюкозида и оксиэтилированного спирта наблюдается антагонистический эффект, проявляющийся в уменьшении поверхностной активности и снижении величины максимальной адсорбции.

Введение в композиции оксида третичного амина позволяет создать композиции трех НПАВ, обладающих синергетическим эффектом. Наибольшей поверхностной активностью, максимальной адсорбцией, минимальной площадью, занимаемой молекулами ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, и более низким значением ККМ по сравнению с композициями, содержащими ПАВ в других соотношениях, обладает смесь НПАВ, содержащая алкилглюкозид, оксиэтилированный спирт и оксид третичного амина, взятых в массовом соотношении 66:17:17 соответственно.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики индивидуальных НПАВ и их смесей на различных границах раздела фаз*

№ смеси	Состав смеси (мол. %)			σ_{\min} , мДж/м ²	$\Gamma_{\max} \cdot 10^{-6}$, моль/м ²	G, Дж·м/моль	s_{mol}^{**} , 10 ⁻¹⁹ , м ² /моль	$\delta \cdot 10^{-9}$, м	$C_{\text{СМС}}$, моль/м ³
	1	2	3						
Алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт – Оксипав АП33									
1	100	0	0	25.0 / 1.2*	3.67 / 4.43	2.21 / 1.8	4.53 / 8.1	1.22 / 0.68	0.032 / 0.02
2	0	100	0	26.2 / 2.7	4.68 / 1.26	2.62 / 0.52	3.55 / 7.9	2.82 / 0.2	0.027 / 0.07
3	0	0	100	30.3 / 0.88	4.16 / 1.38	0.48 / 0.56	3.86 / 7.63	1.30 / 0.51	0.09 / 0.13
4	67	33	0	25.5 / 7.8	4.74 / 2.77	1.01 / 0.4	3.5 / 5.99	2.04 / 1.2	0.07 / 0.09
5	66	17	17	29.7 / 0.8	5.94 / 8.3	2.8 / 3.9	2.8 / 0.6	2.3 / 3.4	0.025 / 0.003
6	75	8	17	25.1 / 1.5	8.7 / 7.6	4.1 / 3.7	2.1 / 1.3	3.4 / 3.0	0.005 / 0.007
7	41.5	41.5	17	27.7 / 0.5	7.8 / 5.9	3.7 / 2.8	1.9 / 2.8	3.1 / 22.4	0.01 / 0.015

* Данные в числителе относятся к границе водный раствор – воздух; данные в знаменателе – к границе водный раствор – толуол.

** s_{mol} для смесей ПАВ представляет собой эффективную величину, рассчитанную исходя из соотношения ПАВ.

Композиции для удаления масляных загрязнений должны иметь низкое межфазное натяжение на границе с неполярной фазой, так как поверхностное натяжение является главной силой, препятствующей удалению жидких загрязнений [2, с. 460–464]. Из изотерм межфазного натяжения на границе водный раствор – толуол (рис. 2) видно, что величины σ_{\min} для смесей НПАВ имеют низкие значения и находятся в пределах 1.5–0.5 мДж/м², что должно способствовать эффективному удалению жировых загрязнений [5, с. 23–29].

Солубилизирующую способность мицеллярных растворов индивидуальных ПАВ и их смесей оценивали по солубилизации маслорастворимого красителя Судан 3, который можно использовать в качестве аналога масляной фазы, для сравнения с литературными данными [4, с. 162]. Размеры мицелл НПАВ и их смесей, определенные методом динами-

ческого светорассеяния, и рассчитанные числа агрегации мицелл представлены в табл. 2. Оказалось, что большей солубилизирующей способностью по сравнению со смесями ПАВ обладают мицеллы индивидуальных ПАВ. Вероятно, в данных композициях солубилизация не является решающим фактором при удалении масла с очищаемой поверхности, что согласуется с литературными данными [5, с. 102].

Смесь двух НПАВ: алкилглюкозида и оксиэтилированного спирта, взятых в масс. соотношении 67:33, имеет числа агрегации, близкие к таковым индивидуальных молекул ПАВ. В этом случае в растворах НПАВ с глюкозидными полярными группами и НПАВ с оксиэтилированными группами не образуются смешанные агрегаты (см. табл. 1). Большие числа агрегации для смеси алкилглюкозида, оксиэтилированного спирта и оксида третичного амина, различающихся строением гидрофильных частей

Таблица 2. Числа агрегации мицелл и значения молярной солюбилизации красителя Судана 3 мицеллярными растворами индивидуальных НПАВ и их смесей

НПАВ или их смесь	Радиус мицелл, нм	Числа агрегации	S_m , моль красителя/ моль ПАВ
Алкилглюкозид	6.5	117	0.248
Оксиэтилированный спирт	5.4	103	0.237
Оксилав АП33	–	–	0.317
Алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт, 67:33	5.5	108	0.119
Алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт – Оксилав АП33, 66:17:17	7.5	252	0.125

молекул ПАВ, по сравнению с индивидуальными компонентами, являются доказательством наличия в растворе смешанных агрегатов.

Одним из основных процессов, протекающих при удалении масляных загрязнений, распространяющихся по всей поверхности и формирующих плотные поверхностные слои, является смачивание загрязненной хлопчатобумажной ткани моющим раствором [5, с. 23–29]. Смачивание гидрофобной поверхности растворами

НПАВ оценивали по величине краевого угла θ на границе раздела раствор ПАВ – воздух путем проецирования на экран капли жидкости. Данные представлены на рис. 3а, из которых следует, что в водном растворе смеси алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт – оксид третичного амина, 66:17:17, достигается наименьший краевой угол смачивания гидрофобной поверхности, что согласуется с литературными сведениями о синергизме смачивающей способности смесей НПАВ [6].

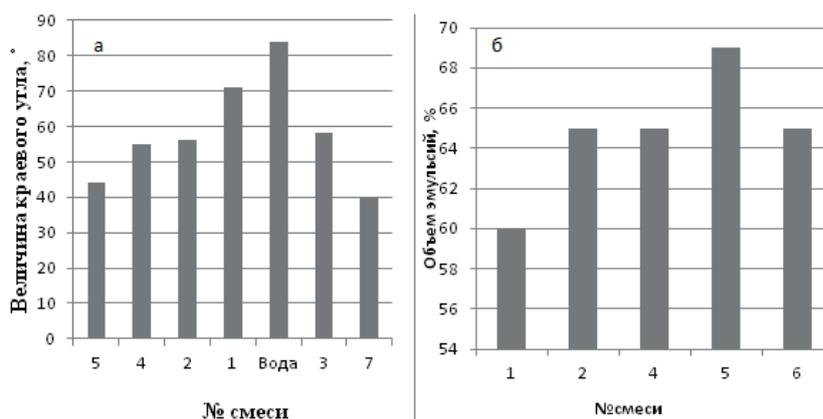


Рис. 3. Смачивающая способность индивидуальных ПАВ и их смесей (а) и устойчивость эмульсий, стабилизированных различными композициями НПАВ (б) (номер смесей – см. табл. 1).

Согласно литературным данным, масляные загрязнения, удаленные с твердой поверхности, находятся в моющем растворе либо в виде эмульсий типа масло – вода, либо солюбилизуются мицеллярными растворами ПАВ [2, с. 97–103; 5, с. 29–30]. Для оценки устойчивости масляного загрязнения в моющем процессе определена устойчивость модельных эмульсий толуол – вода, стабилизированных исследуемыми НПАВ (рис. 3б). Соотношение объемов «масляной» фазы и водного раствора ПАВ составляло 20:80. Показано, что более устойчивой является эмульсия, содержащая в качестве стабилизатора оксиэтилированный спирт, обладающий наибольшей поверхностной активностью на границе раствор –

воздух (см. табл. 1), что объясняет высокое моющее действие данного ПАВ (см. далее рис. 5).

Жидкие моющие композиции, содержащие смесь НПАВ, обладают высокой эмульгирующей способностью, что способствует удержанию жировых загрязнений в растворе. Эмульсии масляных загрязнений в водных растворах неионных ПАВ представляют собой лиофобные дисперсные системы, стабилизация которых происходит за счет стерического фактора устойчивости. При перекрытии полярных оболочек НПАВ в поверхностных слоях масляных капель в системе появляется область с повышенной концентрацией гидрофильных цепей и возникает градиент осмотического давления, ведущий

к осмотическому переносу в эту область молекул дисперсионной среды и разъединению частиц масляных загрязнений [7].

Были изучены физико-химические и технические характеристики жидких моющих композиций, содержащих смеси трех НПАВ в различных соотношениях, лимонную кислоту в качестве комплексообразователя солей жесткости и гидроксид калия для регулирования pH среды.

Жидкие СМС должны иметь достаточно высокую вязкость, которая для потребителя ассоциируется с более концентрированным составом и улучшенной моющей способностью по сравнению с традиционными порошкообразными средствами [5]. При изучении реологических свойств разработанных жидких моющих композиций было установлено, что они являются жидкообразными системами, имеющими предел текучести 2.3–2.5 Па. Наибольшей вязкостью 0.251 Па·с при pH 10.5 обладает композиция трех НПАВ, взятых в массовом соотношении 66:17:17.

При разработке современных составов моющих средств, используемых в автоматических стиральных машинах барабанного типа, следует контролировать пенообразующую способность таких средств. Пенообразующие характеристики разработанных моющих растворов НПАВ и их смесей в жесткой воде оценивали по методу Росса–Майлса (рис. 4). Устойчивость и высота пенного столба оказалась наибольшей в системе ПАВ алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт, 75:25.

Рабочие растворы с различным составом ПАВ были протестированы на моющую способность. На рис. 5 приведены данные по влиянию различных количеств ПАВ на эффективность удаления масляных загрязнений со стандартно загрязненной ткани ЕМРА 118 (pH моющих композиций 10.5).

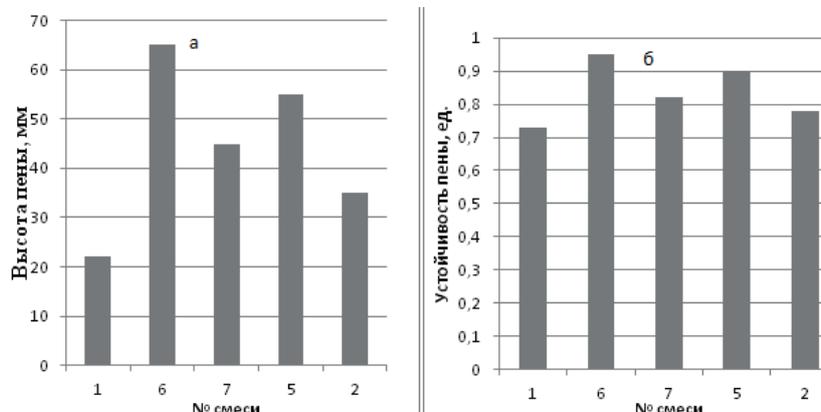


Рис. 4. Пенообразующая способность растворов бинарных смесей ПАВ: а) высота столба пены (H_s); б) устойчивость пены (H_s/H_0).

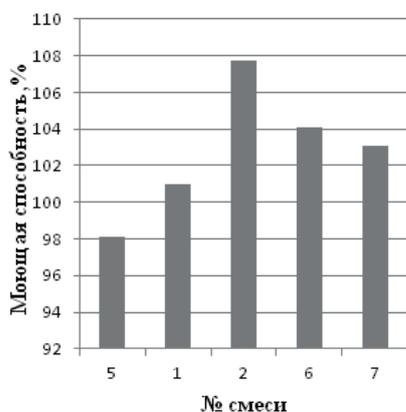


Рис. 5. Зависимость моющей способности композиций от соотношения НПАВ.

Более эффективно удаляет масляные загрязнения раствор оксиэтилированного спирта, что, вероятно,

связано с высокой смачивающей и эмульгирующей способностью растворов данного ПАВ. Ранее аналогичные данные получены при исследовании влияния состава смеси АПАВ и НПАВ на моющее действие стандартно-загрязненной ткани [8] и процесс очистки стальных поверхностей [9]. Однако приготовить жидкие моющие средства из индивидуального раствора оксиэтилированного спирта не представляется возможным, так как данная композиция расслаивается.

Изучение поверхностного поведения и мицеллообразования водных растворов индивидуальных НПАВ с различной природой гидрофильных групп и бинарных и тройных смесей НПАВ показало, что в композициях алкилглюкозида и оксиэтилированного спирта в присутствии оксида третичного амина происходит образование смешанных агрегатов, обеспечивающее синергетический эффект изменения коллоидно-химических свойств. Полученные данные позволили разработать оптимизированный состав жидкого СМС, содержащего смесь алкилглюкозид – оксиэтилированный спирт – оксид третичного амина в массовом соотношении 75:8:17, которое обладает высокой смачивающей, эмульгирующей, пенообразующей и моющей способностью.

Выводы

1. Введение в смесь алкилглюкозида и оксиэтилированного спирта оксида третичного амина приводит к снижению ККМ, повышению поверхностной активности, увеличению значений Γ_{\max} в поверхностных слоях и уменьшению площади, занимаемой молекулами ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (s_{mol}) масляных капель, по сравнению с индивидуальными ПАВ.

2. Образование смешанных агрегатов подтверждено методом динамического светорассеяния: в композициях, содержащих смеси трех НПАВ, увеличиваются размеры мицелл и возрастают числа агрегации.

3. Смеси НПАВ, имеющие различные гидрофильные группы, при всех взятых масс. соотношении

Список литературы:

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena, 3rd edition. New York: John Wiley, 2004. P. 397–405.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. Г.П. Ямпольской. М.: Бином. Лаб. знаний, 2007. 528 с.
3. Watson R.A. Laundry detergent formulations / In: Handbook of Detergents, Part D: Formulation / Ed. by M. Showell. Boca Raton: CRC Press / Taylor and Francis Group, 2006. P. 51–70.
4. Практикум по коллоидной химии / Под ред. В.Г. Куличихина. М.: Инфра-М, 2012. 283 с.
5. Smulders E. Laundry detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Henkel, 2002. 395 p.
6. Garsia J.F., Herrera-Marques O., Vicaria J.M., Jurado E. Synergistic effect on wettability of mixtures of amine oxides, alkylpolyglucosides, and ethoxylated fatty alcohols // *J. Surfact. Detergents*. 2014. V. 17 (5). P. 1035-1042.
7. Babchin A.J., Schramm L.L. Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants // *Colloids and Surfaces*. 2012. № 91. P. 137–143.
8. Титорский И.А., Буканова Е.Ф., Филиппенков В.М., Симакова Г.А., Дулина О.А. Мицеллообразование и моющее действие смесей сульфэтоксилата и алкилбензолсульфоната натрия с оксиэтилированными спиртами и алкилфенолами // *SOFW-Journal (Russian version)*. 2003. № 6. С. 44–48.
9. Буканова Е.Ф., Базаров Б.Д., Плетнев М.Ю. Влияние состава смесей ПАВ на удаление масляно-пигментных загрязнений // *Хим. технология*. 2013. Т. 14. № 7. С. 461–466.

Об авторах:

Буканова Евгения Федоровна, кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Филиппенков Вячеслав Михайлович, кандидат химических наук, генеральный директор Научно-исследовательского центра бытовой химии (115088, Россия, Москва, ул. Угрешская, 14).

Ревина Юлия Вячеславовна, магистр кафедры коллоидной химии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

ях компонентов имеют низкие значения межфазного натяжения (от 1.2 до 0.88 мДж/м²) в системе раствор ПАВ – толуол, что способствует удалению масляного загрязнения с хлопчатобумажной ткани ЕМРА 118.

4. Сравнение эмульгирующей и солюбилизующей способности разработанных композиций показывает, что основным фактором стабилизации загрязнения является структурно-механический барьер, формирующийся на масляных каплях.

5. Синергизм смачивающей, стабилизирующей, пенообразующей и эмульгирующей способности смесей алкилглюкозида, оксиэтилированного спирта и оксида третичного амина, взятых в различных соотношениях компонентов, обеспечивает высокую степень удаления масляных загрязнений с поверхности ткани при значениях pH в интервале от 8.8 до 10.5.

References:

1. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena, 3rd edition. New York: John Wiley, 2004. P. 397–405.
2. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions / Transl. from the Engl. By G.P. Yampol'skaya. M.: Binom. by Laboratoriya znaniy, 2007. 528 p. (in Russ.).
3. Watson R.A. Laundry detergent formulations / In: Handbook of Detergents, Part D: Formulation / Ed. by M. Showell. Boca Raton: CRC Press / Taylor and Francis Group, 2006. P. 51–70.
4. Workshop on colloid chemistry / Ed. by V.G. Kulichihin. M.: Infra-M, 2012. 283 p. (in Russ.).
5. Smulders E. Laundry detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Henkel, 2002. 395 p.
6. Garsia J.F., Herrera-Marques O., Vicaria J.M., Jurado E. Synergistic effect on wettability of mixtures of amine oxides, alkylpolyglucosides, and ethoxylated fatty alcohols // *J. Surfact. Detergents*. 2014. V. 17 (5). P. 1035-1042.
7. Babchin A.J., Schramm L.L. Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants // *Colloids and Surfaces*. 2012. № 91. P. 137–143.
8. Tutorskiy I.A., Bukanova E.F., Filippenkov V.M., Simakova G.A., Dulina O.A. Micelle formation and detergency of mixtures of sulphoethoxylates and alkyl benzene sulphonate sodium oxyethylated alcohols and alkyl // *SOFW-Journal (Russian version)*. 2003. № 6. P. 44–48. (in Russ.).
9. Bukanova E.F., Bazarov B.D., Pletnev M.Yu. The effect of composition of mixtures of surfactants on the removal of oil-pigment pollution // *Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology)*. 2013. V. 14. № 7. P. 461–466. (in Russ.).

**ЭТЕРИФИКАЦИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ
АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ C₂-C₅****С.В. Сушкова^{1,®}, С.В. Леванова¹, И.Л. Глазко¹, А.Ю. Александров²**¹Самарский государственный технический университет, Самара 443100, Россия²Акционерное общество по производству напольных покрытий «Таркетт», Самарская область, г. Отрадный 446300, Россия

®Автор для переписки, e-mail: sveta_sushkova@mail.ru

Существует постоянно растущий интерес к производству и использованию биовозобновляемых химических веществ в производстве полимерных материалов, предназначенных для получения детских игрушек, медицинского оборудования, находящихся в контакте с пищевыми продуктами. Тримальные эфиры лимонной кислоты – триалкилцитраты, получаемые этерификацией лимонной кислоты алифатическими спиртами C₂-C₅, имеют 4 класс опасности, хорошую пластифицирующую способность, совместимость с полимером, высокую температуру вспышки. Лимонная кислота (объем мирового производства 0.85–1 млн. т/год) является доступным сырьем, получаемым из отходов сахарных производств. Цель исследования – разработка модели этерификации лимонной кислоты линейными спиртами C₂-C₅ на гомогенных кислотных катализаторах для создания отечественной технологии синтеза пластифицирующих композиций на основе возобновляемого сырья. Выбран катализатор – серная кислота; изучена связь реакционной способности алифатических спиртов C₂-C₅ с их строением в реакции этерификации лимонной кислоты, оценены некоторые кинетические параметры ($\ln k_p$, $E_{акт}$), предложены режимы синтеза, рассчитано время реакции получения триалкилцитратов при конверсии лимонной кислоты 96% ($t = 90$ °C). Нарботаны лабораторные образцы и определены некоторые эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: лимонная кислота, этерификация, алифатические спирты, серная кислота.

ESTERIFICATION OF CITRIC ACID WITH ALIPHATIC ALCOHOLS C₂-C₅**S.V. Sushkova^{1,®}, S.V. Levanova¹, I.L. Glazko¹, A.Yu. Alexandrov²**¹Samara State Technical University, Samara 443100, Russia²Join Stock Company "Tarkett", Samara region, Otradny 446300, Russia

®Corresponding author e-mail: sveta_sushkova@mail.ru

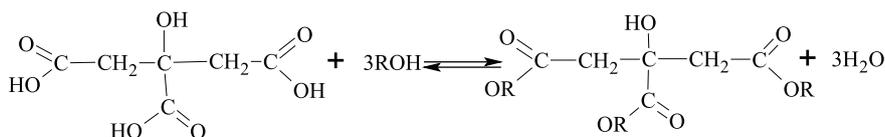
There is an ever increasing interest in the production and use of bio-based chemical substances for the preparation of polymeric materials designed to obtain children's toys, medical equipment and materials that are in contact with food. Trifunctional esters of citric acid – trialkyl citrates – obtained by esterification of citric acid with aliphatic alcohols C₂-C₅ are of hazard class 4, good plasticizing ability, compatibility with the polymer, a high flash temperature. Citric acid (global production of 0.85–1 mtpa) is a readily available raw material obtained from the waste of sugar production. The purpose of the study is to develop a model of citric acid esterification with linear alcohols C₂-C₅ in the presence of homogeneous acidic catalysts for the creation of a domestic technology for the synthesis of plasticizing compositions based on renewable raw materials. The selected catalyst is sulfuric acid. The correlation of reactivity of the aliphatic alcohols C₂-C₅ with their structure in the esterification of citric acid was studied. Some kinetic parameters ($\ln k_p$, E_a) were estimated. Synthesis modes were proposed. The reaction time of the preparation of trialkyl citrates at 96%

conversion of citric acid ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) was calculated. Laboratory samples were obtained and tested. Some operational characteristics were determined.

Keywords: citric acid, esterification, aliphatic alcohols, sulfuric acid.

Существует постоянно растущий интерес к производству и использованию биовозобновляемых химических веществ, которые являются экологически чистыми, обладают низкой токсичностью и имеют хорошую биоразлагаемость. Это делает их главными кандидатами на замену технически востребованных органических продуктов, получаемых из углеводородного сырья.

Так, например, тризамещенные эфиры лимонной



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}$

Получение тризамещенных алкилцитратов можно отнести к малоизученным процессам, несмотря на то, что лежащая в основе их синтеза каталитическая реакция этерификации карбоновых кислот спиртами известна. Это можно объяснить, с одной стороны, специфичностью исходного компонента – лимонной кислоты, интерес к которой в промышленных масштабах (объем мирового производства 0.85–1 млн. тонн в год) в последние годы резко возрос. С другой стороны, отсутствуют научные прогностические подходы в выборе из огромного количества предложений типов катализаторов и условий проведения процесса – при том, что, как известно, скорость реакции этерификации в значительной степени зависит от строения кислоты и этерифицирующего агента. Выбор спирта оказывает влияние на технико-экономические показатели процесса, эксплуатационные свойства конечных продуктов и, соответственно, определяет области их использования.

Сложные эфиры лимонной кислоты и дешевых, доступных спиртов $\text{C}_2\text{--C}_3$ (температура кипения ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) применяются в качестве регуляторов вязкости и растворителей нитратов и ацетатов целлюлозы, синтетических и природных смол, в лакокрасочной промышленности; эфиры спиртов $\text{C}_4\text{--C}_5$ используются в качестве пластификаторов ПВХ-композиций. С удлинением алкильной группы спиртового реагента скорость этерификации снижается, что следует учитывать при выборе условий процесса.

В литературе известна только одна работа немецких авторов [1], в которой изучена кинетика получения триэтилцитратов в интервале температур $78\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии гетерогенного катализатора Amberlyst-15. Данные этой работы использованы нами при обсуждении результатов и моделировании процесса.

кислоты – триалкилцитраты используются в качестве нетоксичных пластификаторов для ПВХ-изделий или растворителей при производстве пищевых добавок, детских игрушек, бытовых упаковок и т.д. [1]. Они получают этерификацией лимонной кислоты низкомолекулярными алифатическими спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$ в присутствии гомогенных или гетерогенных кислотных катализаторов [1–5]:

Цель исследования – разработка кинетической модели реакции этерификации лимонной кислоты спиртами $\text{C}_2\text{--C}_5$ с использованием гомогенных кислотных катализаторов для создания отечественной технологии синтеза высокоэффективных пластифицирующих композиций на основе возобновляемого сырья.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных системах, используя лимонную кислоту с содержанием основного вещества не менее 92%; пропиловый, *n*-бутиловый спирты марки «х.ч.» с чистотой не менее 99.8%, *n*-амиловый спирт марки «ч.» с чистотой не менее 98%, в изотермическом реакторе, оборудованном приборами контроля температуры и скорости перемешивания. Синтез вели в присутствии гомогенных катализаторов разной кислотности: серная кислота (96%), *n*-толуолсульфоуксусная кислота (99.9%), ортофосфорная кислота (97%).

В предварительных опытах были установлены условия, обеспечивающие кинетический режим процесса: скорость перемешивания – 3000 об/мин, оптимальное количество катализатора 0.5–5%, мольное соотношение лимонная кислота : спирт = 1:10; температурный интервал для пропилового спирта $67\text{--}97\text{ }^{\circ}\text{C}$, для бутилового и амилового $70\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Скорость реакции этерификации оценивали по наблюдаемым начальным скоростям суммарного расхода лимонной кислоты дифференциальным методом. Математическая обработка проводилась с применением программного обеспечения MS Excel.

Использовали методы анализа: титрометрический – для определения общего количества кислотных групп в реакционной массе; хроматографический на программно-аппаратурном комплексе

Хромат-аналитик – для анализа состава реакционной массы; хромато-масс-спектрометрия проводилась на масс-спектрометре Shimadzu GC-2010 Plus для идентификации продуктов этерификации.

Результаты и их обсуждение

Влияние кислотности катализатора на скорость реакции этерификации

Исследования проводили с использованием *n*-амилового спирта ($t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{кат}} = 1\%$ от реакционной массы; соотношение лимонная кислота : спирт = 1:10). Результаты приведены на рис. 1.

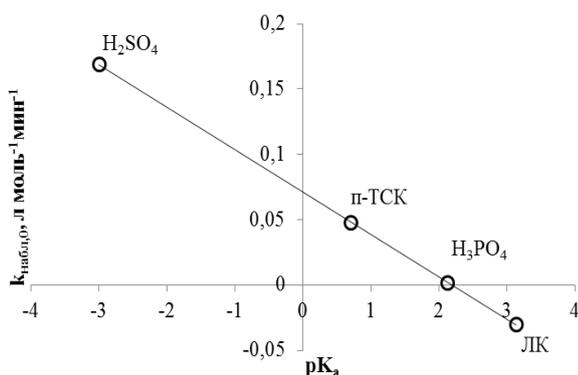


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции этерификации от логарифма константы диссоциации кислот.

Известно, что в случае многоосновных кислот первая функциональная группа реагирует намного быстрее последующих. Различие в реакционной способности при последовательной этерификации столь велико, что путем выбора условий реакции и дозирования количества спирта удается четко отделить каждую стадию. В нашем случае сравнивали величины начальных значений $k_{\text{набл},0}$, полученные в одинаковых условиях.

Сравнение их показало, что скорость самокатализируемой реакции этерификации лимонной кислоты амиловым спиртом в изученных условиях незначительна: за 60 мин конверсия не превышает 1.5–2%. Скорость при использовании в качестве катализатора серной кислоты на два порядка выше, чем при использовании ортофосфорной. Дальнейшие исследования проводили с серной кислотой.

Влияние индукционных эффектов на скорость реакции этерификации лимонной кислоты линейными спиртами

Проведена серия опытов в тех же условиях с использованием спиртов C₃–C₅, катализатор – серная кислота.

Получена зависимость $k_{\text{набл.}} = f(n)$, где n – число углеродных атомов в молекуле спирта:

$$k_{\text{набл.}} = 0.4743 - 0.0605 \cdot n$$

Оценено значение $k_{\text{набл.}}$ для триэтилцитрата в условиях гомогенного катализа $k_{\text{набл.},90^{\circ}\text{C}} = 0.353$ л·моль⁻¹·мин⁻¹; при использовании гетерогенного катализатора, по данным авторов [1], $k_{\text{набл.},90^{\circ}\text{C}} = 0.000193$ л·моль⁻¹·мин⁻¹.

Полученные значения наблюдаемых констант скоростей расщедования лимонной кислоты в присутствии спиртов C₂–C₅ коррелируют с индукционными константами Тафта (рис. 2) $\lg(k_i/k_1) = \rho^* \sigma^*$, где k – константа скорости реакции;

ρ^* – индукционная константа реакции

σ^* – индукционная константа углеводородного фрагмента в алифатическом спирте [7].

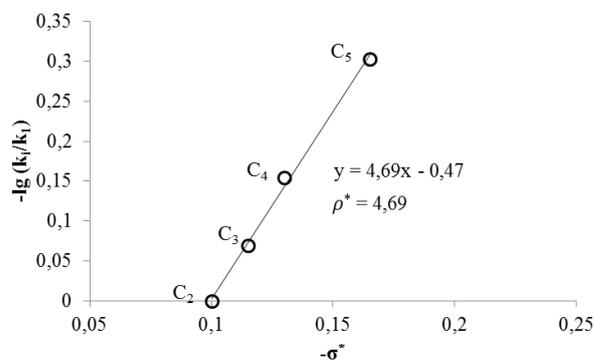


Рис. 2. Корреляция скоростей реакции этерификации лимонной кислоты алифатическими спиртами C₂–C₅ с σ -константами Тафта.

Определение кинетических параметров

При использовании серной кислоты в качестве катализатора определены некоторые кинетические параметры процесса этерификации лимонной кислоты линейными спиртами C₂–C₅ до триалкилцитратов и оценено время достижения 96%-ной конверсии.

Обращает на себя внимание тот факт, что активационные параметры в условиях гомогенного катализа в 1.3–1.5 раза ниже, чем при гетерогенном. Различаются величины наблюдаемых предэкспоненциальных множителей для спиртов C₂–C₅, которые, очевидно, включают влияние индукционных эффектов линейных спиртов.

В оптимальных режимах были наработаны образцы трипропил-, трибутил- и трипентилцитратов с выходами 96–98%, для которых по стандартным методикам согласно ГОСТ 8728-88 определены плотность, температуры вспышки, цветность в единицах Хазена (табл. 2).

Таблица 1. Кинетические характеристики

Тип катализа	Продукт	Температурный интервал, °С	Кинетические характеристики		Время достижения 96%-ной конверсии при t = 90 °С, ч
			$\ln(k_0)$	E_a , кДж/моль	
Гетерогенный [1]	Триэтилцитрат	78–120	15.54	72.4	7–8
	Трипропилцитрат	67–97	14.98±0.75	55.9±2.8	3.75
Гомогенный	Трибутилцитрат	70–110	13.79±0.89	53.4±2.27	5.45
	Триамилцитрат	70–110	12.15±0.61	48.8±1.94	6.9

Таблица 2. Некоторые эксплуатационные характеристики триалкилцитратов

№	Продукт	Температура вспышки, °С	Цветность, ед. Хазена	Плотность, г/см ³	Резюме
1	Триэтилцитрат [1]	155–157	40	1.035	Могут быть использованы в качестве растворителей
2	Трипропилцитрат	167–169	45	1.03	
3	Трибутилцитрат	173–174	35	1.02	Обладают пластифицирующими свойствами. Обеспечивают вспенивающие свойства ПВХ-паст, мыльной пены
4	Триамилцитрат	208–210	50	1.025	

Выводы

– Исследованы закономерности реакции этерификации лимонной кислоты алифатическими спиртами C₂–C₅.

Список литературы:

- Kolah A.A., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 3180–3187.
- Yang H., Song H., Zhang H., Chen P., Zhao Z. Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. № 381. P. 54–60.
- Schröter J., Konetzke G., Weidemann F., Klein T., Bohnen H., Bergrath K., Schmidt K. Method for producing citric acid esters: Pat. WO 2003008369 A1. № PCT/EP2002/007598; filled 09.072002; publ. 30.01.2003.
- Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223–1248.
- Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Павлова К.В. Кинетика этерификации лимонной кислоты в производстве триалкилцитратов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 2. С. 74–78.
- Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб: Химиздат, 2007. 946 с.
- Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. М.: Науча, 1987. 326 с.

– Предложена кинетическая модель процесса; оценены активационные параметры.

– Нарботаны образцы триалкилцитратов, обладающие пластифицирующими свойствами, и определены их некоторые физико-химические свойства.

References:

- Kolah A.A., Asthana N.S., Vu D.T., Lira C.T., Miller D.J. Reaction kinetics of the catalytic esterification of citric acid with ethanol // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 3180–3187.
- Yang H., Song H., Zhang H., Chen P., Zhao Z. Esterification of citric acid with n-butanol over zirconium sulfate supported on molecular sieves // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. № 381. P. 54–60.
- Schröter J., Konetzke G., Weidemann F., Klein T., Bohnen H., Bergrath K., Schmidt K. Method for producing citric acid esters: Pat. WO 2003008369 A1. № PCT/EP2002/007598; filled. 09.072002; publ. 30.01.2003.
- Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // *Progr. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1223–1248.
- Sushkova S.V., Levanova S.V., Glazko I.L., Pavlova K.V. Kinetic of esterification of citric acid in production of trialkyl citrates // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. № 2. P. 74–78. (in Russ.).
- Potekhin V.M., Potekhin V.V. Fundamentals of the theory of chemical processes of organic substances technology and refining. Saint-Petersburg: Khimizdat Publ., 2007. 946 p. (in Russ.).
- Vereshchagin A.N. Inductive effect. Moscow: Nauka Publ., 1987. 326 p. (in Russ.).

Об авторах:

Сушкова Светлана Вячеславовна, аспирант кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Леванова Светлана Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244)

Глазко Илья Леонидович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244).

Александров Антон Юрьевич, ведущий инженер-технолог, Акционерное общество по производству напольных покрытий «Таркетт» (Россия, 446300, Самарская область, г. Отрадный, Промышленная зона, д. 1).

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЛОЖНОЙ КОЛОННЫ
ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПИТАНИЯ**

С.О. Кочарян[@], Д.Г. Рудаков, А.В. Тимошенко

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: kocharyanso@mitht.ru

Исследована зависимость снижения энергетических затрат на разделение смеси C_{4+} фракций продуктов пиролиза за счет применения сложных колонн для различного состава сырья. Рассмотрено ректификационное разделение как в последовательностях, состоящих из двухотборных колонн, так и в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками, полученных на их основе. Для всех вариантов схем исследованы режимы работы по первому и второму заданным разделениям. С целью снижения капитальных затрат и уменьшения занимаемых производственных площадей предложено использование колонн с перегородками, которые являются термодинамическими аналогами комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Изучено распределение температур, потоков жидкости и пара по высоте колонн; на основе этого показано, что при переходе к комплексам с частично связанными тепловыми и материальными потоками только одна из колонн потребует конструктивных изменений. Выявлено, что использование сложных колонн обеспечивает снижение энергозатрат в кипяильниках на 3–60% относительно схем из простых колонн.

Ключевые слова: *пиролиз, ректификация, энергосбережение, сложные колонны, C_4 – C_6 фракции углеводородов.*

**ENERGY EFFICIENCY OF THE COMPLEX COLUMN FOR THE SEPARATION
OF VAPOR CRACKING PRODUCTS UNDER THE DEPENDING ON FEED COMPOSITION**

S.O. Kocharyan[@], D.G. Rudakov, A.V. Timoshenko

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia*

[@] Corresponding author e-mail: kocharyanso@mitht.ru

The dependence of the energy consumption decrease on the different feed composition for the separation of C_{4+} vapor cracking fraction by means of complex columns implementation is investigated. Distillation sequences consisting of simple columns and partially thermally coupled distillation columns are compared. Cases of direct and indirect separation for all the schemes are considered. In order to reduce capital cost and industrial areas the implementation of dividing wall columns was proposed. These dividing wall columns are the thermodynamic analogs of partially thermally coupled distillation flowsheets. Analysis of temperature, liquid and vapor profiles in the partially thermally coupled distillation sequence revealed that only one column in the original flowsheets requires a structural change when converting it to the partially thermally coupled configuration. It is shown that the complex columns provide energy consumption reduction in the reboilers by 3–60% as compared to conventional distillation schemes.

Keywords: *vapor cracking, distillation, energy saving, complex column, C_4 – C_6 hydrocarbon fractions.*

Введение

В развитых странах химическая промышленность является одной из ключевых отраслей, темпы развития которой превышают остальные показатели экономики, на что указывает тот факт, что мировой объем выпускаемых органических веществ за последние 45 лет вырос в 100 раз [1]. Нефтехимия является базой производства сырья для всех отраслей химической промышленности. Основным промышленным способом получения ненасыщенных углеводородов для органического синтеза является пиролиз [2]. Получаемые продукты находят широкое применение в химической и нефтехимической промышленности:

- изобутановая фракция – применяется в качестве сырья для производства синтетического каучука (изопренового и бутилкаучука);
- бутановая фракция – используется в качестве сырья на производстве синтетического каучука при получении дивинила, как сырье для пиролиза и как компонент сжиженного бытового газа;
- изопентановая фракция – служит сырьем для производства изопренового каучука, является присадкой для высокооктановых сортов бензинов;
- пентановая фракция – используется для изомеризации и пиролиза, а также для получения хлорпроизводных.

Сырьевая база пиролиза может меняться отпутного газа до прямогонных фракций сырой нефти, что в ряде случаев значительно усложняет выбор оптимальной технологической схемы всего процесса и узла разделения в частности [3].

Наиболее широко распространенным методом разделения в химической промышленности является ректификация, несмотря на то, что она характеризуется низким коэффициентом полезного действия и высокими удельными затратами энергии. Процесс ректификации является термодинамически необратимым, что приводит к зависимости затрат энергии и производства энтропии от последовательности выделения фракций, т.е. от пути его проведения. Поэтому структура технологической схемы ректификации предопределяет энергетическую эффективность процесса [4], а задача синтеза оптимальной технологической схемы является одной из важнейших в химической технологии [5].

Одним из основных направлений энергосбережения в ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу. Такой подход был впервые предложен отечественными исследователями [6] и реализуется в виде комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Однако сложность управления долгое время препятствовала их внедрению в промышленном масштабе. Промежуточными вариан-

тами по термодинамической эффективности между классической ректификацией и комплексами с полностью связанными тепловыми и материальными потоками служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (partially thermally coupled distillation system, PTCDS). PTCDS обеспечивают частичную теплоинтеграцию и, соответственно, частично исключают термодинамически «вредные» процессы смешения потоков. Как правило, в промышленности они реализуются в виде колонн с перегородками (dividing-wall column, DWC), которые в ряде случаев являются их термодинамическими аналогами. В настоящее время такая организация процесса считается одной из наиболее перспективных, поскольку позволяет снизить как эксплуатационные, так и капитальные затраты. Существует достаточно большое количество работ, посвященных исследованию таких комплексов [7–15]. В качестве одного из наиболее удачных примеров использования колонн с перегородками в промышленности можно привести опыт компании BASF [16].

К настоящему времени предложены методы синтеза и алгоритмы выбора комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками, обеспечивающего наибольшую энергетическую эффективность [17, 18]. Применение таких PTCDS как элементов технологической схемы ректификации в ряде случаев обеспечивает значительное (30% и более) снижение энергозатрат.

Мы предлагаем использовать традиционные технологические схемы ректификации из простых двухсекционных колонн в качестве прообраза PTCDS. Полученный в результате таких преобразований комплекс может быть легко трансформирован в колонну с перегородкой, обеспечивающей сохранение концентрационных и температурных профилей в каждой из секций. Такой метод синтеза DWC естественно назвать репрографией, т.е. сжатием технологической схемы в один аппарат. При этом обеспечивается полное или частичное, в зависимости от глубины преобразований, сохранение топологии тепловых и материальных потоков при переходе от традиционной технологической схемы к одному сложному аппарату. Максимальная преемственность структуры потоков на основе анализа исходной технологической схемы позволяет максимально эффективно организовать внутренние потоки в сложной колонне и обеспечивает значительное снижение энергозатрат на разделение.

Состав продуктов пиролиза может значительно меняться в зависимости от исходного сырья, режима работы печей и целого ряда технологических факторов, что отражается на режиме работы подсистемы разделения продуктов. Поскольку PTCDS су-

щественно снижают энергозатраты, то применение таких комплексов в технологии разделения газов пиролиза представляет значительный интерес. Целью данной работы является поиск эффективной по критерию энергозатрат подсистемы ректификации C_4 – C_6 фракции пиролиза.

В качестве критерия оптимизации применяли сумму тепловых нагрузок на кипятильники колонн.

В качестве объекта исследования была выбрана действующая установка нефтехимического предприятия, где в штатном режиме работают семь печей. В качестве сырья используют этанизованную фракцию легких углеводородов (ЭФЛУ), пропан-бутановую фракцию (ПБФ) и прямогонный бензин. В зависимости от потребности производства разные печи могут работать на различном сырье и, соответ-

ственно, состав продуктов также будет различным. В данной работе рассмотрен узел технологической схемы, обеспечивающий выделение C_4 -, C_5 - и C_{6+} -фракций. Поскольку данное производство является крупнотоннажным, даже относительно небольшое изменение параметров работы разделительного узла в сторону снижения энергетических затрат окажет положительный эффект на экономику производства.

Расчетная часть

В зависимости от состава сырья, подаваемого в каждую из печей, изменяется поток питания разделительной подсистемы и концентрация компонентов в нем (табл. 1). Режимы работы пиролизных печей и изменение потоков питания, поступающих на исследуемый узел разделения, представлены в табл. 2.

Таблица 1. Составы потока питания (масс. доля) узла разделения C_4 , C_{5+} -фракции в зависимости от режимов работы печей пиролиза

Компоненты	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4	состав 5	состав 6	состав 7
<i>i</i> -бутан	0.0025	0.0046	0.0076	0.0114	0.0016	0.0222	0.0304
<i>n</i> -бутан	0.0125	0.0188	0.0260	0.0360	0.0474	0.0626	0.0830
1-бутен	0.0900	0.0970	0.1050	0.1150	0.1281	0.1447	0.1670
<i>i</i> -бутен	0.0900	0.0870	0.0900	0.0950	0.1000	0.1068	0.1161
1,3-бутадиен	0.1110	0.1120	0.1130	0.1140	0.1151	0.1170	0.1195
<i>n</i> -пентан	0.0599	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0330
<i>i</i> -пентан	0.0600	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0330
1-пентен	0.0600	0.0500	0.0460	0.0400	0.0320	0.0220	0.0330
<i>n</i> -гексан	0.0464	0.0300	0.0300	0.0300	0.0200	0.0200	0.0062
<i>n</i> -гептан	0.0400	0.0300	0.0400	0.0300	0.0200	0.0200	0.0062
<i>n</i> -октан	0.0350	0.0300	0.0370	0.0210	0.0253	0.0054	0.0062
бензол	0.1440	0.1400	0.1400	0.1366	0.1332	0.1288	0.1229
толуол	0.1060	0.1000	0.0940	0.0864	0.0768	0.0645	0.0479
<i>o</i> -ксилол	0.0080	0.0100	0.0080	0.0080	0.0070	0.0060	0.0050
<i>m</i> -ксилол	0.0085	0.0100	0.0085	0.0085	0.0070	0.0060	0.0050
<i>p</i> -ксилол	0.0090	0.0100	0.0090	0.0090	0.0070	0.0070	0.0050
этилбензол	0.0072	0.0106	0.0090	0.0072	0.0070	0.0070	0.0080
<i>n</i> -нонан	0.1100	0.1600	0.1369	0.1519	0.1725	0.1600	0.1726
Сумма	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Таблица 2. Материальный баланс подсистемы разделения в зависимости от режима работы печного отделения установки пиролиза

Сырье пиролиза	Число печей, работающих на разном сырье							
	6	5	4	3	2	1	0	
Прямогонный бензин								
ПБФ	0	1	2	3	4	5	6	
ЭФЛУ	1	1	1	1	1	1	1	

Материальный баланс подсистемы разделения							
Состав № (см. табл. 1)	1	2	3	4	5	6	7
Поток питания F (кг/ч)	61566	56342	51112	45894	40671	35447	30223
C_4 -фракция (поток 3) (кг/ч)	18840	17994	17458	17048	15957	16074	15601
C_5 -фракция (поток 5) (кг/ч)	11085	8458	7450	6421	5361	4319	2979
C_{6+} -фракция (поток 6) (кг/ч)	31641	29890	26204	22425	19353	15054	11643

Рассмотрены варианты технологических схем разделения, работающих по первому (рис. 1а, б) и по второму (рис. 1в, г) заданным разделениям (I, II ЗР), для всех перечисленных выше составов, как в последовательно-

стях из двухотборных колонн, так и в PTCDS. В общей сложности синтезировано, смоделировано и подвергнуто параметрической оптимизации 28 вариантов схем с учетом различия в составах и потоках питания.

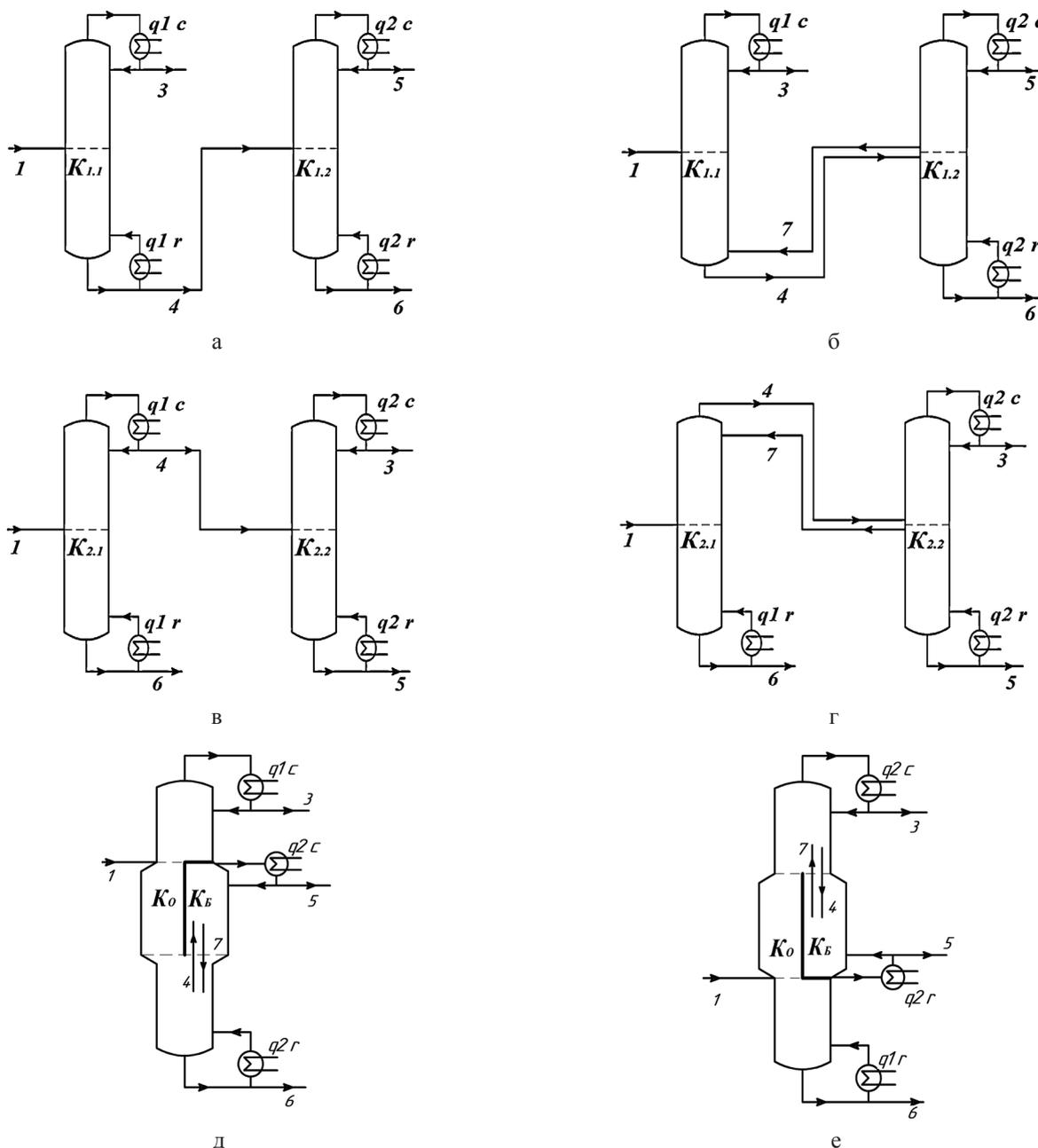


Рис. 1. Схемы из простых колонн, работающие по I ЗР (а) и II ЗР (в); PTCDS на основе I ЗР (б) и II ЗР (г); сложная колонна с перегородкой на основе PTCDS I ЗР (д) и II ЗР (е).

При расчете схем ректификации некоторые рабочие параметры (температура, давление) были выбраны в соответствии с технологическим регламентом. Расчет проводили в проектно-проверочном варианте в программном комплексе Aspen HYSYS®.

В качестве модели описания парожидкостного равновесия выбрано уравнение состояния Peng-Robinson [19]. При расчете схем (рис. 1а, в) конденсаторы колонн заданы как полные, а кипятильники

колонн как равновесные. КПД тарелок принят равным 0.6, тарелки пронумерованы сверху вниз. Исходя из данных по режиму работы промышленной установки, заданы: общее число тарелок в каждой из схем $N_c=90$, а именно: 50 тарелок в депентанизаторах $K_{1,2}$ (рис. 1а, б), $K_{2,1}$ (рис. 1в, г) и 40 в дебутанизаторах – $K_{1,1}$ (рис. 1а, б), $K_{2,2}$ (рис. 1в, г). Температура входного потока задавалась равной 140 °С для всех вариантов схем. Давление в дебутанизаторе при I ЗР

(или в депentanизаторе при II ЗР) принято равным 0.7 МПа, а в дебутанализаторе при II ЗР (или в депentanизаторе при I ЗР) равным 0.5 МПа. При таких давлениях температура дистиллята $K_{1,1}$, $K_{2,1}$ достигает 56 °С, а для $K_{1,2}$, $K_{2,2}$ – около 86 °С (в зависимости от состава продуктов), что позволяет в качестве хладагента использовать оборотную воду предприятия.

Расчет ректификационных колонн проводили в проектно-проверочном варианте при фиксированном числе тарелок. Качество продуктовых потоков задавали следующим образом: для фракции углеводородов C_4 – как их суммарное содержание в ней, равное 99.2% масс.; для фракции C_5 – как суммарное содержание C_5 -углеводородов, равное 97.5% масс.; для фракции C_{6+} задавали концентрацию примесей C_5 -углеводородов, равную 0.1% масс. При этом количество фракции C_{6+} было задано в соответствии с материальным балансом.

Далее была проведена оптимизация вариантов схем разделения из двухотборных колонн (рис. 1а, в). Ниже, в качестве примера, приведена процедура оптимизации схемы разделения смеси состава питания 3 (см. табл. 1), работающей по первому заданному разделению. Параметрами оптимизации являлись номера тарелок подачи питания в колонны. Критерий оптимизации – энергозатраты в кипятильниках колонн. Результаты оптимизации представлены на рис. 2. На рис. 3, 4 приведены соответствующие зависимости тепловых нагрузок конденсаторов колонн.

Видно, что оптимальной тарелкой питания в $K_{1,1}$ является 20-ая тарелка, а для колонны $K_{1,2}$ – 26-ая тарелка.

Далее схемы из простых двухсекционных колонн (рис. 1а, в) были преобразованы в комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками по алгоритму [20]. В свою очередь, эти комплексы преобразованы в колонны с перегородкой. Таким образом, реализован первый этап репрографического преобразования технологической схемы – синтез альтернативных вариантов организации процесса в колоннах с перегородкой (рис. 1д, е). Для работы DWC и PTCDS требуется обеспечение одинакового давления. Исходя из этого требования, во всех аппаратах принято давление, равное 0.6 МПа. Качество продуктов разделения было задано таким же, как и для схем из простых колонн.

DWC по структуре потоков полностью идентичны PTCDS, поэтому для облегчения расчетов технологических схем использовали их представление в виде отдельных аппаратов, связанных тепловыми и материальными потоками (рис. 1б, г). Для сохранения основных характеристик традиционных схем при репрографии использовали их поэтапное преобразование в DWC/PTCDS. При интеграции по дистилляту полный конденсатор заме-

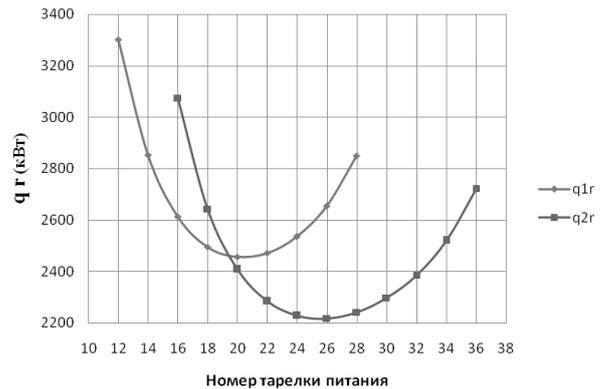


Рис. 2. Зависимость энергетических затрат q_{1r} и q_{2r} в кипятильниках от положения тарелки питания колонн $K_{1,1}$, $K_{1,2}$ соответственно.

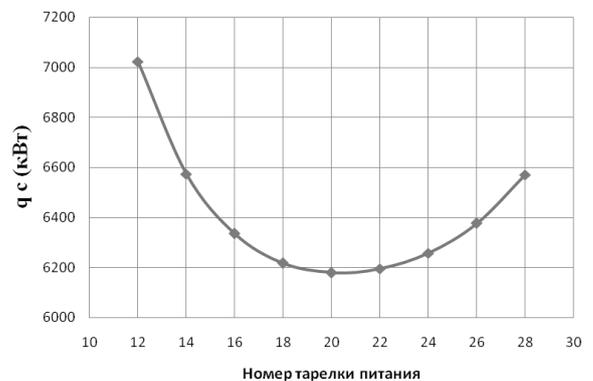


Рис. 3. Зависимость тепловой нагрузки конденсатора колонны $K_{1,1}$ от положения тарелки подачи питания.

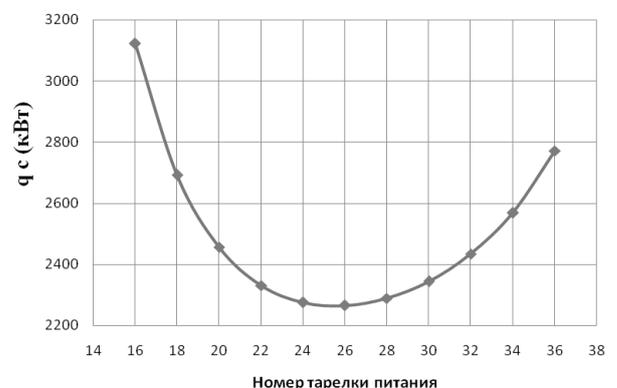


Рис. 4. Зависимость тепловой нагрузки конденсатора колонны $K_{1,2}$ от положения тарелки подачи питания.

няли на парциальный. Преобразование схемы обычной ректификации в DWC/PTCDS представлено на примере схемы, работающей по I ЗР (рис. 1а, б), для состава 3. В схему дополнительно вводили обратный поток с тарелки питания колонны $K_{1,2}$ (номер 7 на схеме) в куб колонны $K_{1,1}$. Величину этого потока увеличивали постепенно от нулевого до значения, при котором энергетические затраты в кипятыльнике колонны $K_{1,1}$ (q_{1r}) становятся практически равны нулю. Одновременно для соблюдения материально-

го баланса увеличивали величину потока 4. При этом нагрузка на кипятыльник колонны $K_{1,2}$ (q_{2r}) увеличивается, однако суммарное энергопотребление кипятыльников снижается (рис. 5). Таким образом, было определено количество бокового отбора (номер 7 на схеме) колонны $K_{1,2}$, равное 24160 кг/ч. Переход к комплексам DWC/PTCDS для вариантов схем, работающих по II ЗР, проводили аналогичным образом. Полученные комплексы представлены на рис. 1б, г, соответственно.

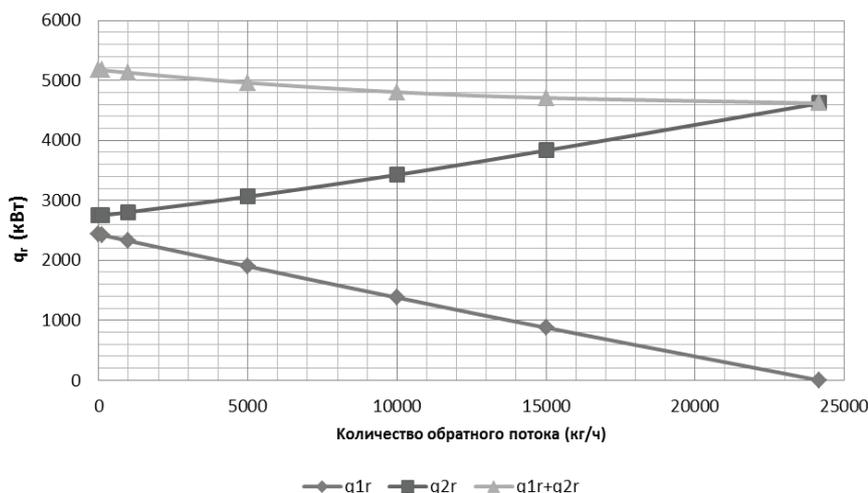


Рис. 5. Зависимости нагрузок на кипятыльники q_{1r} и q_{2r} и их суммы от величины рецикла на примере разделения смеси состава 3 по I ЗР.

Затем оптимизацию схем DWC/PTCDS осуществляли по трем параметрам. Переменными оптимизации были: количество обратного потока (с учетом материального баланса), положения тарелок подачи питания в колонны $K_{1,1}$, $K_{2,1}$, а также положения тарелок бокового отбора обратного потока в колоннах $K_{1,2}$, $K_{2,2}$. Поскольку для всех комплексов PTCDS тарелки отбора потока 7 и подачи потока 4 во вторую колонну совпадают (потоки 7 и 4 на рис. 1б, г), то они варьировались одновременно до достижения минимального значения величины критерия оптимизации $Q = \sum q_i \rightarrow \min$, где q_i – это тепловая нагрузка на кипятыльник i колонны.

Алгоритм оптимизации DWC/PTCDS представлен ниже:

- 1) задаем целое положительное число N_1 , равное числу реальных тарелок;
- 2) задаем шаг изменения тарелки питания N_{1r} , равный m (целое число);
- 3) выбираем из N число m_1 , близкое к $N_1/2$, для колонны $K_{1,1}(K_{2,1})$;
- 4) повторяем пункты 1–3 для колонны $K_{1,2}(K_{2,2})$;
- 5) задаем количество обратного потока 7, равное 0;
- 6) увеличиваем количество обратного потока 7 до тех пор, пока $|q_i| \leq f$ ($f = 0.1$);
- 7) задаем $m'_1 = m_1 + d$;
- 8) задаем $m'_2 = m_2 + d$;

- 9) повторяем 5–6, получаем k_2 ;
 - 10) сравниваем результаты, полученные в пунктах 6 и 9: если $k_1 > k_2$, то задаем $m''_1 = m'_1 + d$;
 - 11) повторяем 9–10, получаем k_3 : если $k_2 > k_3$, то $m'''_1 = m''_1 + d$, а если $k_2 < k_3$, тогда меняем d ;
- d, k, f – параметры, где:
 d – приращение шага;
 k – некоторая величина критерия оптимизации;
 f – допустимое отклонение тепловых нагрузок от нуля в кипятыльнике (конденсаторе).

Результаты приведены в табл. 3.

Тепловые нагрузки на кипятыльники и конденсаторы в зависимости от состава питания для всех рассмотренных вариантов схем представлены в табл. 4–7. Поскольку для разных составов питания имеем различную величину потока питания (табл. 2), то для корректного сопоставления схем использовались удельные тепловые нагрузки (кВт/тонна) (рис. 6 и 7).

Сравнение энергетической эффективности DWC/PTCDS с простыми схемами представлено в табл. 8.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 8, применение DWC/PTCDS во всех случаях приводит к снижению энергопотребления. Это можно объяснить, рассматривая переход от простой схемы к DWC/PTCDS на примере перерас-

Таблица 3. Оптимальные положения тарелок подачи питания

Вариант разделения	Тарелка подачи питания							
	I ЗР		II ЗР		PTCDS I ЗР		PTCDS II ЗР	
Составы	K1	K2	K1	K2	K1	K2	K1	K2
1	20	24	23	22	21	23	23	22
2	20	21	27	23	20	22	27	24
3	20	26	23	22	19	20	23	22
4	21	24	23	23	20	24	23	23
5	21	24	24	22	22	22	24	22
6	21	24	23	22	21	24	23	22
7	22	26	23	22	22	18	23	22

Таблица 4. Тепловая нагрузка (кВт) на кипятильники и конденсаторы для схем, работающих по I ЗР

Составы	q_{1c}	q_{1r}	q_{2c}	q_{2r}	Q_r	Q_c
1	7636	3074	3096	3016	6112	10732
2	6523	2762	2482	2444	5206	9005
3	6180	2458	2265	2217	4675	8445
4	5737	2173	1913	1876	4049	7650
5	5108	1925	1575	1560	3485	6683
6	4775	1579	1264	1246	2825	6039
7	4165	1263	885	886	2149	5050

Здесь и далее: Q – сумма энергозатрат, с – конденсатор, r – кипятильник

Таблица 5. Тепловая нагрузка (кВт) на кипятильники и конденсаторы для схем, работающих по I ЗР PTCDS

Составы	q_{1c}	q_{1r}	q_{2c}	q_{2r}	Q_r	Q_c
1	7615	0	2142	5216	5216	9757
2	6647	0	1685	4608	4608	8332
3	6285	0	1659	4234	4234	7944
4	5764	0	1249	3463	3463	7013
5	5145	0	1022	3004	3004	6167
6	4779	0	845	2449	2449	5624
7	4272	0	721	2085	2085	4993

Таблица 6. Тепловая нагрузка (кВт) на кипятильники и конденсаторы для схем, работающих по II ЗР

Составы	q_{1c}	q_{1r}	q_{2c}	q_{2r}	Q_r	Q_c
1	7221	2950	3765	3634	6584	10986
2	6178	2739	3415	3285	6024	9593
3	5753	2294	3246	3119	5413	8999
4	5248	1914	3089	2963	4877	8337
5	4632	1667	2846	2724	4391	7478
6	4334	1298	2734	2607	3905	7068
7	3721	963	2523	2391	3354	6244

Таблица 7. Тепловая нагрузка (кВт) на кипятильники и конденсаторы для схем, работающих по II ЗР PTCDS

Составы	q_{1c}	q_{1r}	q_{2c}	q_{2r}	Q_r	Q_c
1	0	2675	8416	1184	3859	8416
2	0	2467	7154	953	3420	7154
3	0	2030	6638	892	2922	6638
4	0	1697	6112	853	2550	6112
5	0	1159	4958	588	1747	4958
6	0	982	4895	709	1691	4895
7	0	859	4288	515	1374	4288

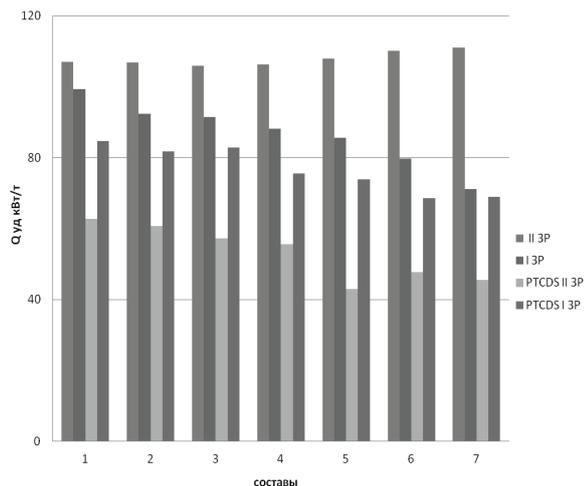


Рис. 6. Удельные энергетические затраты в кипятильниках.

пределения паровых потоков в колоннах комплексов для состава 2. В соответствии с процедурой перехода к DWC/PTCDS на первом этапе задавалось значение рециклового потока, равное 0, затем проводили его приращение с шагом 5000 кг/ч. При этом температура в колоннах $K_{1,1}$, $K_{2,1}$ для разных значений рециклового потока мало меняется в зоне от первой до пятой тарелки и от десятой до двадцать пятой. Следует отметить, что в целом температурный профиль по высоте колонны и на тарелке питания практически не изменяется по сравнению с простыми колоннами, что свидетельствует о постоянстве концентрации на

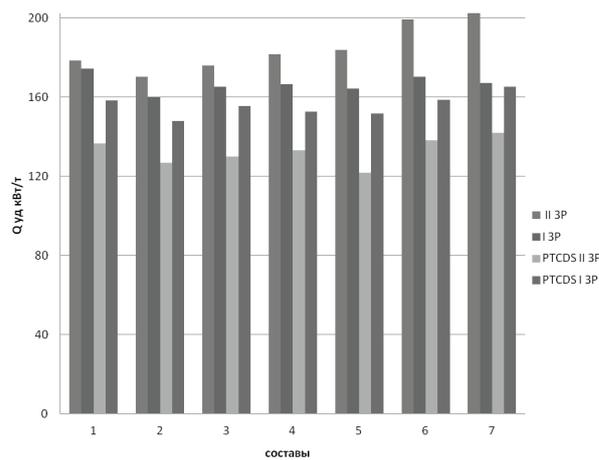


Рис. 7. Удельные тепловые нагрузки в конденсаторах.

этих тарелках (рис. 8). Аналогичная картина наблюдается для профилей по пару и жидкости (рис. 9, 10).

При увеличении рециклового потока в колонне $K_{1,2}$ и $K_{2,2}$ температурный профиль на тарелках с первой по седьмую (рис. 11) практически не изменяется, а начиная с седьмой тарелки и до тарелки питания расхождение увеличивается. Однако ниже тарелки питания расхождение профилей уменьшается, и ближе к кубу они практически полностью накладываются друг на друга, что свидетельствует о неизменности состава кубового продукта. Аналогичная картина наблюдается и для профилей пара и жидкости (рис. 12, 13).

Таблица 8. Тепловые нагрузки DWC/PTCDS относительно простых схем

Составы	PTCDS I ЗР относительно I ЗР		PTCDS II ЗР относительно II ЗР		Q_r (кВт) * Простые схемы	Q_r (кВт) * PTCDS	Снижение энергозатрат, %
	Q_r (%)	Q_c (%)	Q_r (%)	Q_c (%)			
1	14.66	9.08	41.39	23.39	6112	3859	36.86
2	11.49	7.47	43.23	25.42	5206	3420	34.31
3	9.43	5.93	46.02	26.24	4675	2922	37.50
4	14.47	8.33	47.71	26.69	4049	2550	37.02
5	13.80	7.72	60.21	33.70	3485	1747	49.87
6	14.05	6.81	56.69	30.74	2825	1691	40.13
7	2.98	1.13	59.03	31.33	2149	1374	36.06
					6112	3859	36.86

* для вариантов с наименьшими энергозатратами для соответствующего состава.

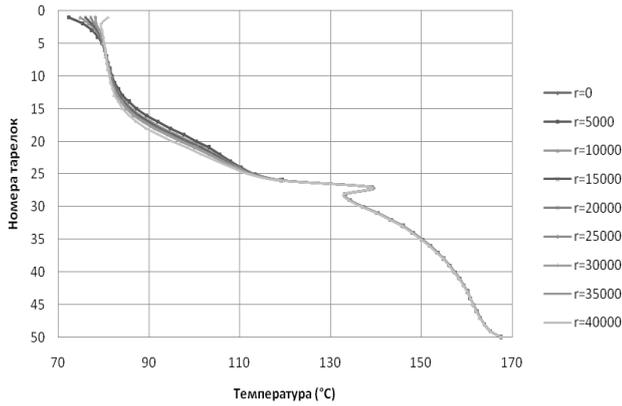


Рис. 8. Распределение температуры по высоте $K_{2,1}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

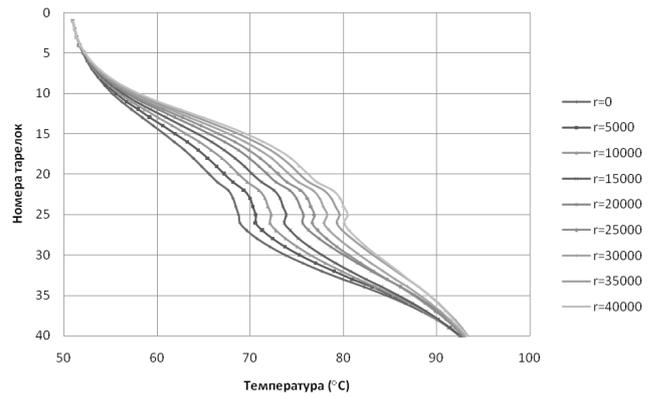


Рис. 11. Распределение температуры по высоте $K_{2,2}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

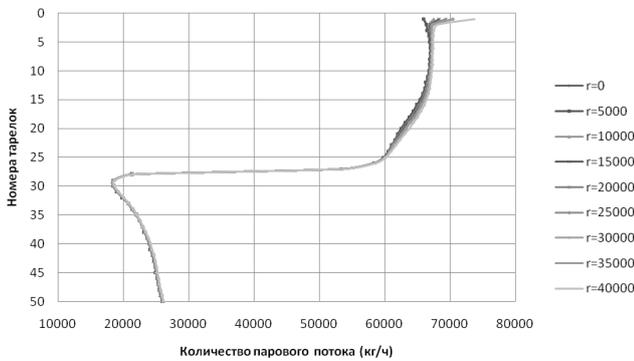


Рис. 9. Распределение температуры по высоте $K_{2,1}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

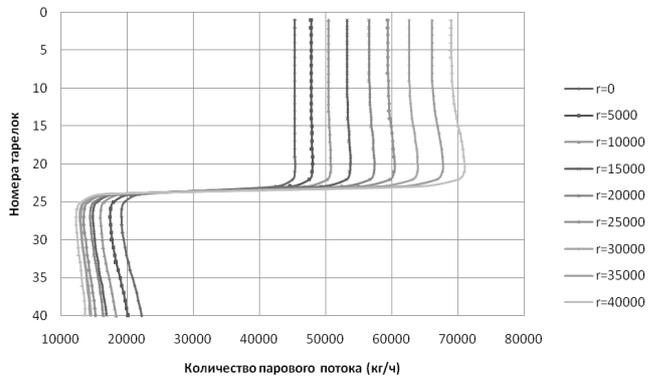


Рис. 12. Распределение парового потока по высоте $K_{2,2}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

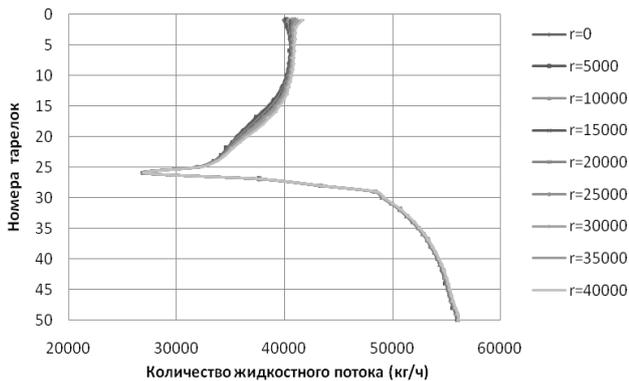


Рис. 10. Распределение жидкостного потока по высоте $K_{2,1}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

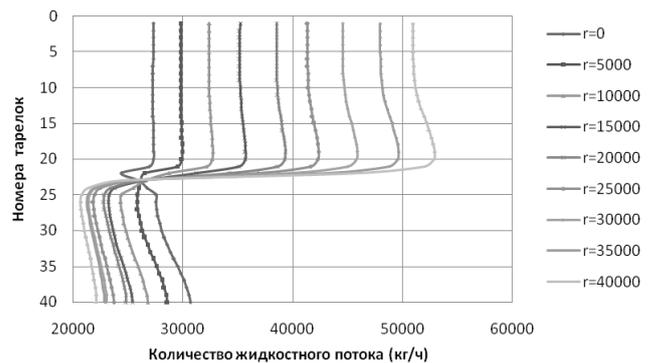


Рис. 13. Распределение жидкостного потока по высоте $K_{2,2}$ для состава 2 по второму заданному разделению.

Скачкообразное изменение профилей распределения температур и потока жидкости по высоте колонны $K_{2,1}$ ($K_{1,1}$) в зоне подачи питания (рис. 8 и 10) обусловлено высоким теплосодержанием входящего потока и, как следствие, внесением избыточного количества теплоты в эту зону, приводящего к испарению дополнительного количества жидкости.

Выводы

Анализ профилей распределения температур, потоков пара и жидкости по высоте колонны $K_{2,1}$ ($K_{1,1}$) (рис. 8, 9, 10) показывает, что увеличение отбора парового потока из колонны $K_{2,2}$ ($K_{1,2}$) в колонну $K_{2,1}$ ($K_{1,1}$) практически не влияет на эти профили. Однако данный параметр значи-

тельно влияет на профили распределения температуры и потока пара и жидкости по высоте колонны $K_{2,2}$ ($K_{1,2}$). Как видно из рис. 11, при увеличении бокового отбора пара температура в колонне $K_{2,2}$ ($K_{1,2}$), в целом, начинает возрастать, причем наиболее значительное увеличение наблюдается в средней ее части. В свою очередь, из рис. 12 видно, что в укрепляющей части колонны $K_{2,2}$ ($K_{1,2}$) при увеличении бокового отбора паровой поток по высоте аппарата возрастает, а в отгонной части – уменьшается. Аналогичная ситуация наблюдается с распределением потоков жидкости по высоте колонны (рис. 13).

Снижение величины потока пара в отгонной части говорит о снижении паропроизводительности данной секции, а следовательно, о снижении паровой нагрузки на ее кипятильник, что в итоге и приводит к снижению энергетических затрат на разделение.

Список литературы:

1. Литвинцев И.Ю. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 12. С. 21–28.
2. Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw – Hill Companies. 2004. 944 p.
3. Erofeev V.I., Maskaev G.P. Production lower olefins from hydrocarbons. Collaborative process of thermal pyrolysis of wide fraction of light hydrocarbons and straight gasoline // Int. J. Appl. Fund. Res. 2015. V. 9. P. 260–263.
4. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Buev D. L. Application of graphs of distillation trajectories to synthesis of separation flowsheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2004. V. 38. № 2. P. 1–5.
5. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Graphs analysis as a method of systems analysis of structural multiplicity of rectification separation flow sheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1997. V. 31. № 5. P. 480–486.
6. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей. // Хим. пром. 1965. № 3. С. 206–211.
7. Hiroya S., Shamsuzzoha M. Process design and control of dividing wall columns // Catalysts in Petroleum. Refining & Petrochemicals KFUPM Dhahran. 2012. P. 48–58.
8. Dejanovića I., Matijaševića L., Olujićb Ž. Dividing wall column application for platformate splitter – A case study // Comp. Aided Chem. Eng. 2010. V. 28. P. 655–660.
9. Lee S.H., Shamsuzzoha M., Han M., Kim Y.H., Lee M. Study of the structural characteristics of a divided wall column using the sloppy distillation arrangement // Korean J. Chem. Eng. 2011. V. 28. № 2. P. 348–356.

Практически полное отсутствие изменения температурного, парового и жидкостного профилей в колонне $K_{2,1}$ ($K_{1,1}$) (рис. 8, 9, 10) свидетельствует о том, что при модернизации существующей установки, заключающейся в переходе к DWC/PTCDS, колонны $K_{2,1}$ ($K_{1,1}$) не требуют конструктивных изменений. Однако в колоннах $K_{2,2}$ ($K_{1,2}$) необходимо произвести конструктивные изменения, связанные с увеличением диаметров колонн.

Тем не менее, поскольку использование сложных колонн (DWC/PTCDS) обеспечивает снижение энергозатрат в кипятильниках на 3–60% относительно схем из простых колонн, справедливо сделать вывод о целесообразности модернизации существующих установок разделения продуктов пиролиза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00347.

References:

1. Litvintsev I.Yu. Pyrolysis – the key process in petroleum chemistry // Sorosovskij obrazovatel'nyi zhurnal (Soros Educational Journal). 1999. № 12. P. 21–28. (in Russ.).
2. Meyers R.A. Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw – Hill Companies. 2004. 944 p.
3. Erofeev V.I., Maskaev G.P. Production lower olefins from hydrocarbons. Collaborative process of thermal pyrolysis of wide fraction of light hydrocarbons and straight gasoline // Int. J. Appl. Fund. Res. 2015. V. 9. P. 260–263.
4. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Buev D. L. Application of graphs of distillation trajectories to synthesis of separation flowsheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2004. V. 38. № 2. P. 1–5.
5. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Graphs analysis as a method of systems analysis of structural multiplicity of rectification separation flow sheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1997. V. 31. № 5. P. 480–486.
6. Petlyuk F.B., Platonov V.M., Slavinskiy D.M. The thermodynamic optimal methods of separation multicomponent mixture // Chim. prom. (Chemical Industry). 1965. № 3. P. 206–211. (in Russ.).
7. Hiroya S., Shamsuzzoha M. Process design and control of dividing wall columns // Catalysts in Petroleum. Refining & Petrochemicals KFUPM Dhahran. 2012. P. 48–58.
8. Dejanovića I., Matijaševića L., Olujićb Ž. Dividing wall column application for platformate splitter – A case study // Comp. Aided Chem. Eng. 2010. V. 28. P. 655–660.
9. Lee S.H., Shamsuzzoha M., Han M., Kim Y.H., Lee M. Study of the structural characteristics of a divided wall column using the sloppy distillation arrangement //

10. Vikas K. Sangal, Vineet Kumar, Indra Mani Mishra. Optimization of a divided wall column for the separation of C4–C6 normal paraffin mixture using box – behnken design // Chem. Industry and Chem. Eng. Quarterly. 2013. V. 19. P. 107–119.
11. Michael A.S., Douglas G.S., James M.H., Steven P.R., Mohammed S.S., Dennis E. O'Brien. Reduce costs with dividing– wall columns // Reactions and Separations. 2002. V. 98. № 5. P. 64–71.
12. Aurangzeb Md, Jana A.K. Dividing wall column: Improving thermal efficiency, energy savings and economic performance // Appl. Therm. Eng. 2016. V. 106. P. 1033–1041.
13. José A.C., Ignacio E.G. Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach // Computers and Chem. Eng. 2014. V. 61. P. 118–135.
14. Massimiliano E., Giuseppe T., Ben-Guang R., Daniele D., Ilkka T. Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // Chem. Eng. Res. & Design. 2009. V. 87. P. 1649–1657.
15. Fang J., Zhao H., Qi J., Li C., Qi J., Guo J. Energy conserving effects of dividing wall column. // Chin. J. Chem. Eng. 2015. V. 23. P. 934–940.
16. Olujić Ž., Jödecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. Equipment improvement trends in distillation // Chem. Eng. and Proces.: Process Intensification. 2009. V. 48. № 6. P. 1089–1104.
17. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled distillation flowsheets: Zeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 1. P. 99–107.
18. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Серафимов Л.А. Синтез технологических схем ректификации с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. 60 с.
19. Aspen HYSYS Unit Operations Guide V 8.8. Aspen Technology. Inc. Burlington. USA. 2015. 1722 p.
20. Тимошенко А.В., Паткина О.Д., Серафимов Л.А. Синтез технологических схем ректификации, включающих сложные колонны // Хим. технология. 2001. № 6. С. 36–43.
- Korean J. Chem. Eng. 2011. V. 28. № 2. P. 348–356.
10. Vikas K. Sangal, Vineet Kumar, Indra Mani Mishra. Optimization of a divided wall column for the separation of C4–C6 normal paraffin mixture using box – behnken design // Chem. Industry and Chem. Eng. Quarterly. 2013. V. 19. P. 107–119.
11. Michael A.S., Douglas G.S., James M.H., Steven P.R., Mohammed S.S., Dennis E. O'Brien. Reduce costs with dividing– wall columns // Reactions and Separations. 2002. V. 98. № 5. P. 64–71.
12. Aurangzeb Md, Jana A.K. Dividing wall column: Improving thermal efficiency, energy savings and economic performance // Appl. Therm. Eng. 2016. V. 106. P. 1033–1041.
13. José A.C., Ignacio E.G. Optimal synthesis of thermally coupled distillation sequences using a novel MILP approach // Computers and Chem. Eng. 2014. V. 61. P. 118–135.
14. Massimiliano E., Giuseppe T., Ben-Guang R., Daniele D., Ilkka T. Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // Chem. Eng. Res. & Design. 2009. V. 87. P. 1649–1657.
15. Fang J., Zhao H., Qi J., Li C., Qi J., Guo J. Energy conserving effects of dividing wall column. // Chin. J. Chem. Eng. 2015. V. 23. P. 934–940.
16. Olujić Ž., Jödecke M., Shilkin A., Schuch G., Kaibel B. Equipment improvement trends in distillation // Chem. Eng. and Proces.: Process Intensification. 2009. V. 48. № 6. P. 1089–1104.
17. Skvortsova M.I., Timoshenko A.V., Rudakov D.G. Synthesis of partially thermally coupled distillation flowsheets: Zeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 1. P. 99–107.
18. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Serafimov L.A. Synthesis of partially thermally coupled distillation flowsheets. M.: MITHT, 2007. 60 p. (in Russ.).
19. Aspen HYSYS Unit Operations Guide V 8.8. Aspen Technology. Inc. Burlington. USA. 2015. 1722 p.
20. Timoshenko A.V., Patkina O.D., Serafimov L.A. Synthesis of distillation flowsheets with complex column // Chimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology). 2001. № 6. P. 36–43. (in Russ.).

Об авторах

Кочарян Сержа Оганнесович, аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Рудаков Данила Григорьевич, кандидат технических наук, ассистент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Тимошенко Андрей Всеволодович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ РЕКТИФИКАЦИИ И ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Г.А. Носов^{1,@}, М.В. Михайлов¹, А.И. Абсаттаров²

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

²ООО «ВНИИОС-наука», Москва 105005, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: nosovga@mail.ru

Рассмотрены различные варианты разделения бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и ректификации. При использовании предлагаемых вариантов исходная смесь в зависимости от ее состава может быть первоначально направлена на стадию ректификации или же на одну из стадий кристаллизации разделяемых компонентов. Для того, чтобы снизить затраты энергии на проведение рассматриваемых сопряженных процессов, предложены схемы с организацией рекуперативного теплообмена между потоками, а также схемы с использованием тепловых насосов закрытого и открытого типа. Данные приемы позволяют увеличить энергоэффективность таких процессов. Кроме того, проведен анализ влияния состава и температуры исходной смеси, температуры фракционирования на стадии кристаллизации, составов дистиллятов и кубовых остатков на параметры разделения. Установлено, что при подаче исходной смеси на стадию кристаллизации одного из компонентов энергетические затраты на проведение рассматриваемого процесса обычно ниже, чем при подаче исходной смеси на стадию ректификации. Показано, что использование сочетания процессов фракционной кристаллизации и ректификации позволяет существенно расширить диапазоны возможного разделения и увеличить технико-экономические показатели процесса разделения.

Ключевые слова: кристаллизация, ректификация, тепловые насосы, рекуперация тепла, сопряженные процессы, энергетические затраты.

SEPARATION OF MIXTURES BY COMBINING RECTIFICATION AND FRACTIONAL CRYSTALLIZATION PROCESSES

G.A. Nosov^{1,@}, M.V. Mikhailov¹, A.I. Absattarov²

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²LLC «VNIIOS-nauka», Moscow 105005, Russia

@ Corresponding author e-mail: nosovga@mail.ru

Various options of separation of binary mixtures by combining the processes of fractional crystallization and rectification are considered. The base mixture, depending on its composition, can be initially directed to the rectification stage or to one of the stages of separated components crystallization using the proposed variants. The flow diagrams of integrated heat exchanging systems and schemes involving open and closed type heat pumps under consideration for the determination of ways of reducing energy consumption of the coupled processes were suggested. These solutions enable improving the processes energy efficiency. In addition, the analysis of the effect of the composition and temperature of the initial mixture, the temperature of fractionation at the crystallization stage, the composition of distillates and bottom products on the separation parameters was carried out. It was found that when the initial mixture is fed to the stage of crystallization of one of the components, the energy costs for carrying out the process under

consideration are usually lower than when the initial mixture is fed to the rectification stage. It is shown that using a combination of fractional crystallization and rectification processes can significantly expand the possible separation range and improve the technical and economic characteristics of the separation process.

Keywords: crystallization, rectification, heat pumps, heat recovery, coupled processes, energy costs.

Как известно, для разделения и очистки веществ от примесей могут использоваться различные массообменные процессы (абсорбция, дистилляция, ректификация, кристаллизации и др.). Каждый из них имеет свои области технически возможного и экономически оправданного применения. Часто ограничения в использовании того или иного процесса связаны с физико-химическими свойствами разделяемых смесей, в частности, с наличием на диаграммах равновесия фаз особых точек (азеотропных, эвтектических и др.). Важным фактором являются также удельные энергетические затраты, связанные с применением того или иного метода разделения.

Границы возможного разделения могут быть существенно расширены при использовании сопряженных методов разделения, когда в единой технологической схеме применяются несколько массообменных процессов [1–6]. Такое сочетание уже сейчас довольно часто применяется для разделения и очистки многих веществ. В данной статье рассмотрены особенности разделения бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и ректификации с использованием рекуперативного теплообмена между потоками разделяемых смесей, что позволяет существенно снизить энергетические затраты на процессы разделения, а, следовательно, достичь более высоких технико-экономических показателей процесса.

При разделении смесей путем сочетания процессов ректификации и кристаллизации, как и в случае большинства сопряженных процессов, имеет место целый ряд возможных вариантов их осуществления [1–6]. На рис. 1 приведены изображения некоторых из них на диаграммах равновесия фаз. В частности, на рис. 1а показан процесс разделения бинарной эвтектикообразующей смеси компонентов A и B путем сочетания ректификации с одной стадией кристаллизации. В данном случае исходная смесь F с концентрацией компонента A x_F выше эвтектической x_E первоначально подается на стадию кристаллизации K_A , где она охлаждается до температуры $t_{\Phi A}$. В результате этого происходит образование чистых кристаллов компонента A . Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_A подается на стадию ректификации. При ректификации маточника M_A получается кубовый остаток W , обогащенный компонентом B , и дистиллят Π , который возвращается на стадию кристаллизации. Таким

образом, при таком разделении один из продуктов K_A получается на стадии кристаллизации, а другой W – на стадии ректификации.

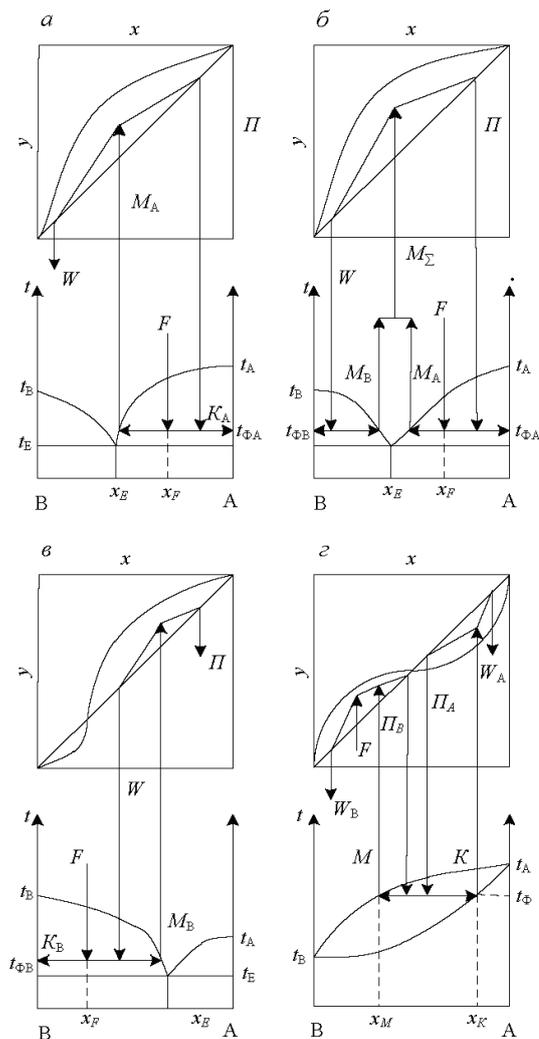


Рис. 1. Некоторые варианты разделения бинарных смесей путем сочетания процессов ректификации и фракционной кристаллизации (пояснения см. в тексте).

На рис. 1б показан вариант разделения эвтектикообразующих смесей путем сочетания ректификации и двух стадий кристаллизации. При этом стадия ректификации используется в основном для перехода через эвтектическую точку E , а целевые продукты получают на стадиях кристаллизации. В данном случае исходная смесь F с концентрацией компонента

А $x_F > x_E$ первоначально подается на стадию кристаллизации компонента А, где она охлаждается до температуры $t_{\Phi A}$. При этом образуется кристаллическая фаза K_A и маточник M_A . Последний объединяется с маточником второй стадии кристаллизации M_B и в виде объединенного потока $M_{\Sigma} = M_A + M_B$ подается на стадию ректификации. Образующийся при ректификации дистиллят Π возвращается на стадию кристаллизации компонента А, а кубовый остаток W подается на стадию кристаллизации компонента В, где охлаждается до температуры $t_{\Phi B}$. Если концентрация исходной смеси $x_F < x_E$, то ее подают на стадию кристаллизации компонента В. Исходную смесь F при таком разделении можно также первоначально подавать на стадию ректификации.

Сочетание процессов ректификации и фракционной кристаллизации особенно выгодно использовать для разделения азеотропобразующих смесей. На рис. 1в показан один из вариантов разделения такой смеси. При его применении целевой продукт, обогащенный компонентом В, получается на стадии кристаллизации, а другой продукт, обогащенный компонентом А, на стадии ректификации в виде дистиллята Π .

На рис. 1г показан вариант разделения азеотропобразующей смеси, которая при кристаллизации образует непрерывный ряд твердых растворов. В этом случае фракционную кристаллизацию можно применить для перехода через азеотропную точку. При этом используется две стадии ректификации с отбором целевых продуктов в виде кубовых остатков W_A и W_B .

Выбор того или иного варианта разделения в значительной мере зависит от физико-химических и теплофизических свойств разделяемых смесей, их составов, требований к продуктам разделения, удельных энергетических затрат и ряда других факторов. В частности, возможность использования конкретного варианта разделения зависит от вида диаграмм равновесия «жидкость–пар» и «жидкость–кристаллическая фаза», относительной летучести компонентов, коэффициентов распределения компонентов, а также от наличия и положения особых точек на диаграммах равновесия фаз. Методики выбора оптимальных параметров разделения были предложены в работах [1–3].

Здесь следует отметить, что использование рассматриваемых процессов разделения часто сопровождается значительными затратами тепловой энергии и охлаждающих агентов. При кристаллизации необходимо проводить охлаждение разделяемых смесей. При ректификации требуется подводить теплоту для испарения смесей в кубах колонн, а также осуществлять конденсацию паров дистиллята. Кроме этого, необходимо производить нагрев потоков маточника перед их подачей на стадию ректификации и охлаждать дистиллят или кубовый остаток перед их подачей на стадию кристаллизации.

На рис. 2 приведена принципиальная схема установки для варианта разделения, показанного на рис. 1а. Разделение в данном случае осуществляется с использованием ректификационной колонны РК и одного кристаллизатора Kp_A . Как уже отмечалось выше, при использовании данного варианта разделения в кристаллизаторе производится охлаждение исходной смеси F и дистиллята до температуры $t_{\Phi A}$. При этом отводится количество теплоты Q_{KP} . После разделения полученной суспензии на стадии сепарации C_A холодный маточник M_A с температурой $t_M = t_{\Phi A}$ подается в теплообменник T_1 , где он перед его подачей в ректификационную колонну нагревается до температуры t_{M1} , близкой к температуре его кипения. При этом на нагрев затрачивается количество теплоты Q_H .

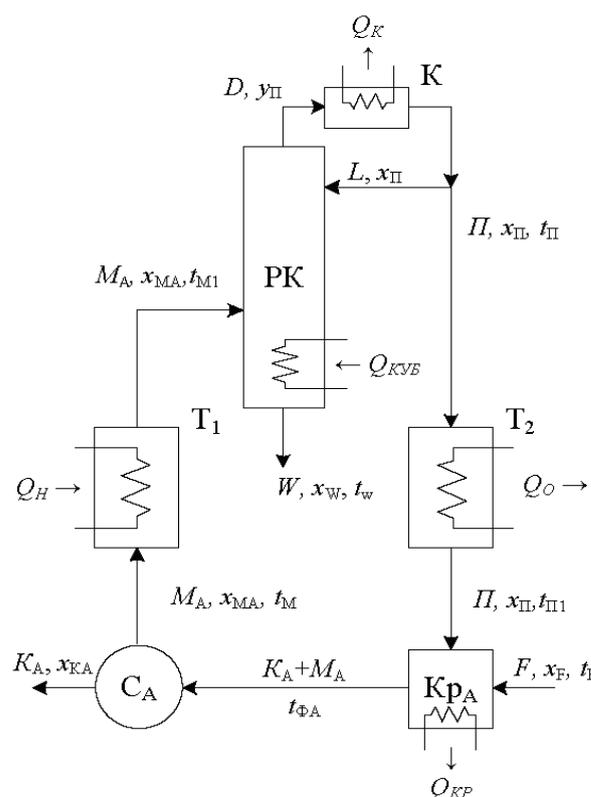


Рис. 2. Принципиальная схема разделения путем сочетания ректификации и одной стадии кристаллизации без рекуперативного теплообмена между потоками.

В кубе ректификационной колонны подводится количество тепла Q_{KPB} , а в конденсаторе К отводится тепловой поток Q_K . Выходящие из конденсатора поток сконденсировавшихся паров D разделяется на две части Π и L . Дистиллят Π направляется на стадию кристаллизации Kp_A , а поток L возвращается в колонну РК в качестве флегмы. Дистиллят Π перед его подачей в кристаллизатор охлаждается в теплообменнике T_2 от температуры t_{II} до температуры t_{III} . При этом от него отводится тепловой поток Q_O .

Для уменьшения расходов теплоносителей и хладагентов можно организовать рекуперативный теплообмен между входящими и отводимыми потоками, а также между рециркулирующими потоками маточников, дистиллята и кубового остатка. Принципиальная схема такого процесса (для варианта разделения, показанного на рис. 1а) приведена на рис. 3. В данном случае маточник M_A первоначально нагревается в теплообменнике T_1 от температуры t_M до температуры t_{M1} в результате рекуперативного теплообмена с потоком дистиллята $П$. При этом дистиллят охлаждается от температуры $t_{П1}$ до температуры $t_{П2}$. После теплообменника T_1 маточник подается в теплообменник T_2 , где он за счет рекуперативного теплообмена с кубовым остатком W нагревается до температуры t_{M2} . В свою очередь, кубовый остаток W в теплообменнике T_2 охлаждается от температуры t_W до температуры t_{W1} . Для повышения энергетической эффективности рассматриваемого разделения можно также организовать рекуперативный теплообмен между потоками исходной смеси F и отводимой кристаллической фазы K_A . Это позволяет снизить температуру исходной смеси перед ее подачей в кристаллизатор и тем самым несколько уменьшить количество отводимого тепла на стадии кристаллизации.

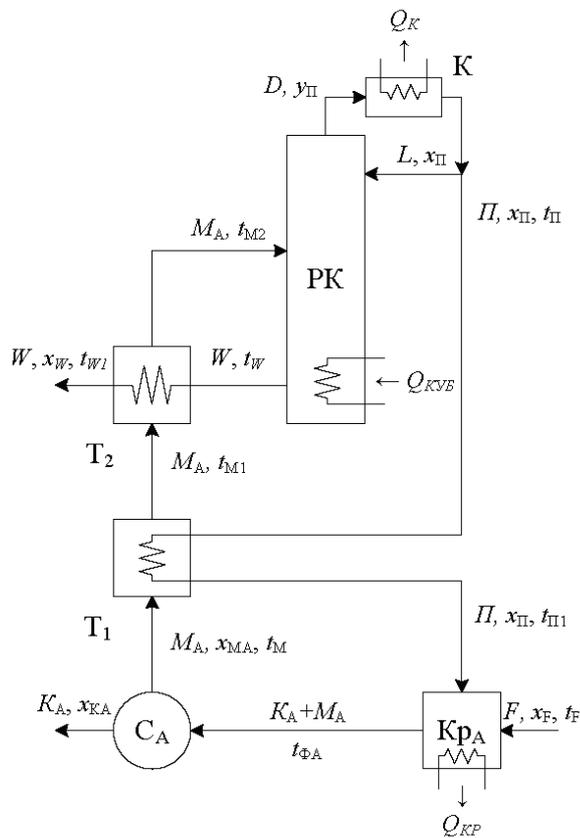


Рис. 3. Принципиальная схема разделения путем сочетания ректификации и одной стадии кристаллизации с рекуперативным теплообменом между потоками маточника, дистиллята и кубового остатка.

Эффективность рекуперативного теплообмена в значительной мере зависит от расходов потоков, участвующих в теплообмене, и от их температурных потенциалов. Последние, как известно, определяют движущую силу теплообмена. Эффективность рекуперативного теплообмена между технологическими потоками может быть существенно повышена при использовании тепловых насосов открытого или закрытого типа, с помощью которых можно изменять температурные потенциалы потоков [5–11]. Заметим, что в тепловых насосах открытого типа в качестве «рабочих тел» (теплоносителей) выступают технологические потоки, находящиеся в парообразном состоянии, а в тепловых насосах закрытого типа используются какие-либо промежуточные теплоносители [7].

Здесь следует также отметить, что для снижения расхода тепла в кубе ректификационной колонны рециркулирующие маточники желательно подавать в колонну как можно с более высокой температурой (в виде насыщенных паров или даже в парообразном виде). В то же время при обычной ректификации температура конденсации дистиллятов обычно существенно ниже температуры кипения исходной разделяемой смеси. Поэтому без использования тепловых насосов не удастся за счет конденсации паров дистиллятов проводить нагрев исходных смесей до их температуры кипения. При использовании же тепловых насосов появляется возможность решить данную задачу.

На рис. 4 приведена принципиальная схема процесса разделения с использованием теплового насоса закрытого типа для варианта сопряженного разделения, который изображен рис. 1а. При проведении такого процесса разделения подогрев рециркулируемого маточника M_A перед его подачи в ректификационную колонну РК осуществляется путем его рекуперативного теплообмена с потоками дистиллята $П$ и кубового остатка W в теплообменниках T_1 и T_2 , что изменяет температуру первоначально от $t_{\Phi A}$ до t_{M1} , а затем от t_{M1} до t_{M2} . Окончательный нагрев маточника M_A до температуры t_{M3} производится за счет использования теплоты конденсации паров дистиллята D в конденсаторе K .

Как уже указывалось выше, при использовании закрытых тепловых насосов используется промежуточный теплоноситель $G_{П}$, который в нашем случае циркулирует в замкнутом контуре между конденсатором паров дистиллята K и подогревателем маточника $П$. При этом в конденсаторе K при давлении p_1 происходит теплообмен между конденсирующимися парами D и испаряющимся теплоносителем $G_{П}$. Выходящие из конденсатора пары теплоносителя $G_{П}$ сжимаются компрессором ТК до давления p_2 . При этом повышается их температурный потенциал. Далее сжатые пары теплоносителя подаются в подогрева-

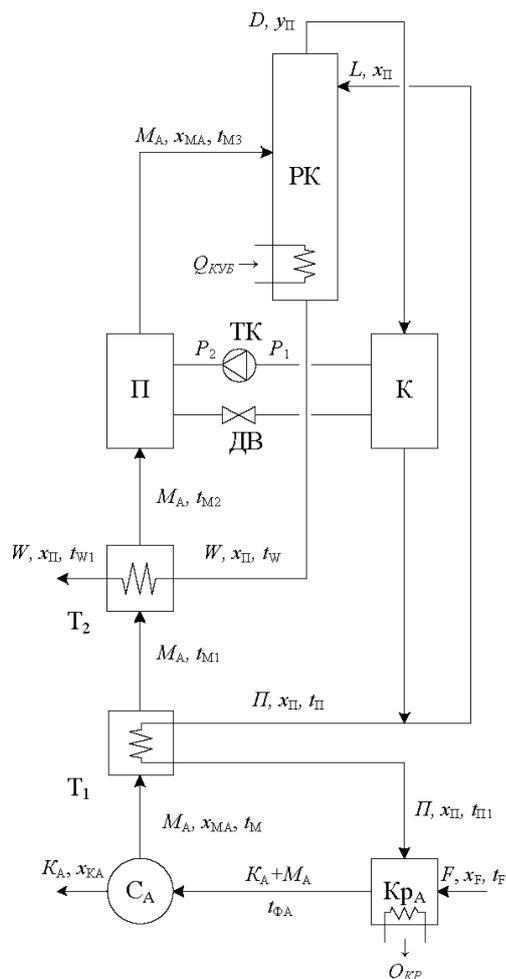


Рис. 4. Принципиальная схема разделения путем сочетания ректификации и одной стадии кристаллизации с использованием теплового насоса закрытого типа для нагрева рециркулирующего маточника.

тель П, где в результате их конденсации при давлении p_2 производится нагрев маточника M_A . Сконденсированный теплоноситель после подогревателя П проходит через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается от p_2 до p_1 . Затем жидкий теплоноситель снова подается в конденсатор К.

Заметим, что в зависимости от теплофизических свойств разделяемой смеси, режимов проведения стадий кристаллизации, а также степени сжатия промежуточного теплоносителя компрессором теплового насоса, в подогревателе П маточник M_A может нагреваться вплоть до температуры его кипения. В результате этого он может поступать в ректификационную колонну в недогретом виде, при температуре кипения, в парожидкостном состоянии или даже в виде перегретого пара.

На рис. 5 показан один из вариантов разделения с использованием теплового насоса открытого типа. В этом варианте пары D , выходящие из ректификационной колонны РК, подаются в компрессор тепло-

вого насоса ТК, где они сжимаются от давления p_1 до давления p_2 . Далее сжатые пары направляются в конденсатор К, где они конденсируются, нагревая тем самым маточник M_A до температуры t_{M3} . Образующийся конденсат проходит через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается от p_2 до p_1 . Затем конденсат, как и в схемах с закрытым тепловым насосом, разделяется на дистиллят П и флегмовый поток L. Поток L возвращается в ректификационную колонну РК, а дистиллят П после его охлаждения в теплообменнике T_1 от температуры $t_{П1}$ до $t_{П2}$ подается на стадию кристаллизации Kp_A . Отводимый из колонны кубовый остаток W, как и в рассмотренных выше схемах разделения, направляется в теплообменник T_2 , где он охлаждается от температуры t_W до t_{W1} в результате теплообмена с потоком нагреваемого маточника M_A .

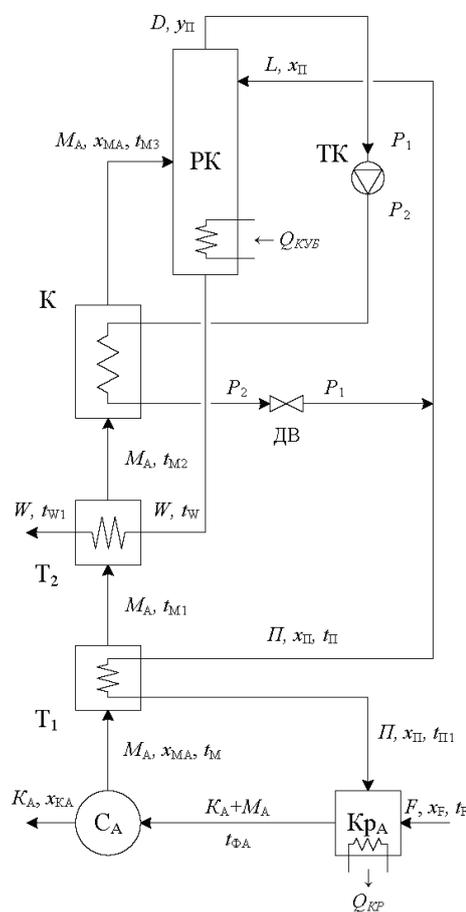


Рис. 5. Принципиальная схема разделения путем сочетания ректификации и одной стадии кристаллизации с использованием теплового насоса открытого типа для нагрева рециркулируемого маточника.

Отметим, что тепловые насосы могут быть использованы не только для нагрева рециркулирующих маточников перед их подачей в ректификационные колонны за счет теплоты отводимых потоков. Иногда тепловые насосы применяют для обогрева кубов рек-

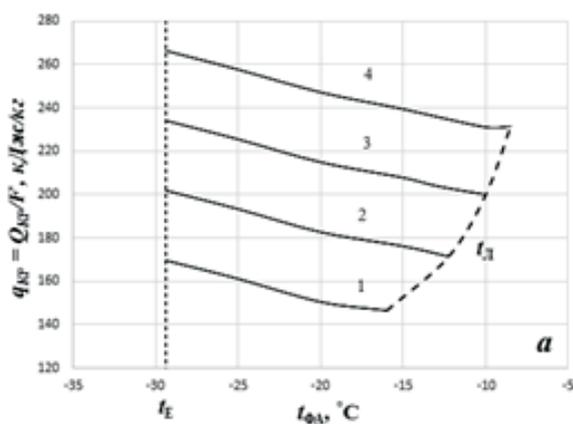
тификационных колонн, используя тепло, выделяющееся при конденсации сжатых паров дистиллятов [7, 11–15]. Это выгодно при незначительных различиях температур кипения разделяемых компонентов, когда требуются незначительные степени сжатия паров компрессором теплового насоса. При большой разности температур кипения разделяемых компонентов требуются значительные степени сжатия паров, что приводит к росту потребляемой мощности привода компрессоров. В этом случае применение теплового насоса при проведении процесса ректификации может оказаться невыгодным [7].

Анализ возможностей снижения энергетических затрат, связанных с проведением рассматриваемых вариантов разделения за счет организации рекуперативного теплообмена между рециркулирующими потоками и использования тепловых насосов, был выполнен нами применительно к разделению ряда бинарных эвтектикообразующих смесей. Этот анализ базировался на использовании уравнений материальных и тепловых балансов всех стадий разделения с учетом физико-химических и теплофизических свойств разделяемых смесей.

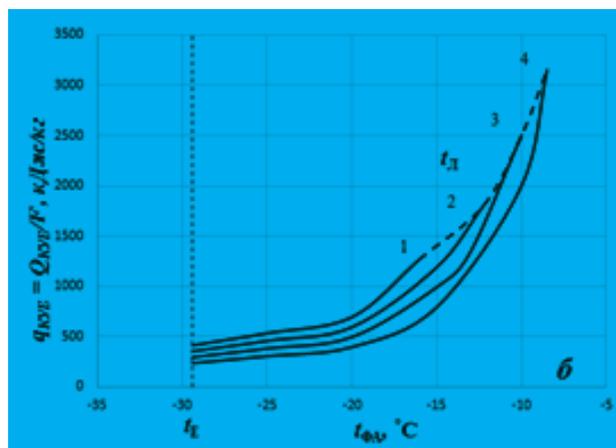
Проведенные расчеты показали, что затраты тепла на испарение смесей в кубе ректификационных колонн $Q_{\text{КУБ}}$ и нагрев маточника $Q_{\text{Н}}$, а также ко-

личество отводимого тепла при конденсации паров дистиллята $Q_{\text{К}}$, его охлаждении $Q_{\text{О}}$ и кристаллизации смесей $Q_{\text{КР}}$ сильно зависят от состава исходной смеси, температур охлаждения смесей на стадиях кристаллизации, состава маточников, дистиллятов, кубовых остатков, а также от температур смесей, с которыми они подаются на стадии ректификации и кристаллизации. При этом влияние указанных параметров на тепловые потоки для различных вариантов разделения может проявляться по-разному.

Так, для варианта разделения, показанного на рис. 2, с повышением температуры охлаждения на стадии кристаллизации $t_{\text{ФА}}$ количество отводимого тепла $Q_{\text{КР}}$ снижается, а затраты тепла на обогрев куба $Q_{\text{КУБ}}$ возрастают (рис. 6), что связано с повышением выхода маточника $M_{\text{А}}$. При этом также возрастают тепловые потоки $Q_{\text{К}}$, $Q_{\text{Н}}$ и $Q_{\text{О}}$. С увеличением содержания легколетучего компонента в исходной смеси тепловые потоки $Q_{\text{КР}}$ и $Q_{\text{Н}}$ увеличиваются, а потоки $Q_{\text{КУБ}}$, $Q_{\text{К}}$ и $Q_{\text{О}}$ снижаются. Повышение содержания легколетучего компонента в дистилляте $y_{\text{П}}$ практически не отражается на величине $Q_{\text{КР}}$. В то же время с увеличением $y_{\text{П}}$ возрастают тепловые потоки $Q_{\text{КУБ}}$ и $Q_{\text{К}}$, а потоки $Q_{\text{О}}$ и $Q_{\text{Н}}$ снижаются. Аналогичные расчеты были выполнены и для других вариантов разделения.



а



б

Рис. 6. Зависимость тепловых потоков $Q_{\text{КР}}$ (а) и $Q_{\text{КУБ}}$ (б) от температуры охлаждения смесей на стадии кристаллизации $t_{\text{ФА}}$ при различных составах исходной смеси x_{F} (смесь вода – пропионовая кислота, $x_{\text{W}}=10\%$, воды, $y_{\text{П}}=92\%$ воды): 1 – $x_{\text{F}}=30\%$ воды; 2 – 40% воды; 3 – 50% воды; 4 – 60% воды.

Анализ полученных данных показал, что для многих режимов разделения тепловые потоки $Q_{\text{О}}$ и $Q_{\text{Н}}$ близки по своим значениям. Это позволяет эффективно использовать теплоту дистиллятов для нагрева рециркулируемых потоков маточников.

На рис. 7, в частности, показаны зависимости суммарных затрат тепла на стадии нагрева от температуры охлаждения смеси $t_{\text{ФА}}$ для варианта, приве-

денного на рис. 2, без и с рекуперацией тепла между потоками. Из представленных данных видно, что организация рекуперативного теплообмена позволяет на 20-30% снизить общие энергетические затраты на осуществление рассматриваемых сопряженных процессов. Еще большая экономия тепловой энергии наблюдается при применении различных вариантов разделения с использованием тепловых насосов.

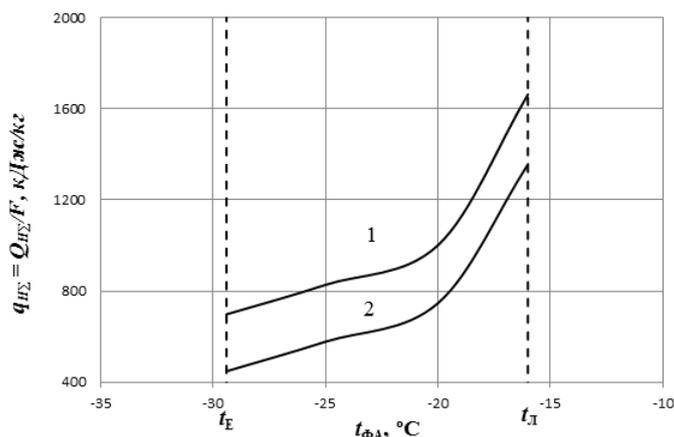


Рис. 7. Зависимость суммарных затрат тепла на нагрев потоков для всего процесса разделения от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации $t_{\text{ФА}}$ (смесь вода–пропионовая кислота, $x_{\text{W}} = 10\%$ воды, $y_{\text{П}} = 92\%$ воды, $x_{\text{F}} = 30\%$ воды):
1 – без рекуперативного теплообмена; 2 – с рекуперативным теплообменом.

Список литературы:

1. Clasen H. Optimale Kombination von Kristallisation und Rektifikation zur Trennung nicht – isomerisierbarer Isomerenmischen // *Chemie Ing. Techn.* 1967. В. 39. Heft 22. S. 1279–1285.
2. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Разделение смесей путем сочетания некоторых массообменных процессов // *Хим. пром.* 1979. № 11. С. 677–681.
3. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
4. Бессонов А.А. Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и фракционного плавления: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 143 с.
5. Носов Г.А., Бельская В.И., Жильцов В.С. Разделение смесей путем сочетания процессов кристаллизации и непрерывной дистилляции с использованием тепловых насосов // *Вестник МИТХТ.* 2014. Т. 9. № 3. С. 31–35.
6. Носов Г.А., Таран А.В., Жильцов В.С. Разделение эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и однократной дистилляции с применением тепловых насосов открытого типа // *Вестник МИТХТ.* 2014. Т. 9. № 5. С. 11–15.
7. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.
8. Уваров М.Е. Перекристаллизация веществ из растворов с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 171 с.
9. Хайбулина Е.М. Разделение смесей методами фракционного плавления и противоточной кристаллизации с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 207 с.
10. Носов Г.А., Попов Д.А., Бельская В.И., Жильцов В.С., Яковлев Д.С. Анализ возможности

References:

1. Clasen H. Optimale Kombination von Kristallisation und Rektifikation zur Trennung nicht – isomerisierbarer Isomerenmischen // *Chemie Ing. Techn.* 1967. В. 39. Heft 22. S. 1279–1285.
2. Gelperin N.I., Nosov G.A. Separation of mixtures by combining some mass-exchange processes // *Him. prom. (Chemical Industry).* 1979. № 11. P. 677–681. (in Russ.).
3. Gelperin N.I., Nosov G.A. Fundamentals of fractional crystallization techniques. М.: Khimiya Publ., 1986. 304 p. (in Russ.).
4. Bessonov A.A. Separation of binary mixtures by a combination of fractional crystallization and fractional melting processes: diss. ... Ph.D. Moscow, 2009. 143 p. (in Russ.).
5. Nosov G.A., Bel'skaya V.I., Zhil'tsov V.S. Separation of mixtures by a combination of crystallization and continuous distillation processes using heat pumps // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2014. V. 9. № 3. P. 31–35. (in Russ.).
6. Nosov G.A., Taran V.A., Zhil'tsov V.S. Separation of eutectic mixtures by a combination of fractional crystallization and single distillation processes using open type heat pumps // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2014. V. 9. № 5. P. 11–15. (in Russ.).
7. Yantovsky E.I., Levin L.A. Industrial heat pumps. М.: Energoizdat Publ., 1989. 128 p. (in Russ.).
8. Uvarov M.E. Recrystallization of substances from solutions with the use of heat pumps: diss. ... Ph.D. Moscow, 2013. 171 p. (in Russ.).
9. Khaybulina E.M. Separation of mixtures by fractional melting and countercurrent crystallization with the use of heat pumps: diss. ... Ph.D. Moscow, 2013. 207 p. (in Russ.).

использования тепловых насосов при проведении вакуум-выпарной кристаллизации // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 64–70.

11. Sakashita S., Fujii M., Ohji K. Continuous crystallization system using a heat pump for the sugar refinery // Energy Saving System. Int. Sugar J. 1998. V. 100. № 1189. P. 35–42.

12. Supranto S., Chandra Ishwar, Unde M.B., Diggory P.J., Holland F.A. Heat pump assisted distillation. Alternative ways to minimize energy consumption in fractional distillation // Int. J. Energy Res. 1986. V.10. № 2. P. 45–161.

13. Fanyo Z., Benko N. Comparison of various heat pump assisted distillation configurations // Chem. Eng. Res. & Des. A. 1998. V. 76. № 3. P. 348–360.

14. Oliveira S.B.M., Parise I.A.R. Modelling of an ethanol – water distillation column assisted by an external heat pump // Int. J. Energy Res. 2002. V. 26. № 12. P. 1055–1072.

15. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T. Internally heat integrated distillation columns. A review. // Chem. Eng. Res. & Des. 2003. V. 81. № 1. P. 162–177.

10. Nosov G.A., Popov D.A., Belskaya V.I., Zhil'tsov V.S., Yakovlev D.S. The analysis of opportunities of use of heat pumps when carrying out vacuum-evaporating crystallization // Naukoemkie khimicheskie tekhnologii (High-Tech in Chemical Engineering). 2015. V. 10. № 6. P. 66–70. (in Russ.).

11. Sakashita S., Fujii M., Ohji K. Continuous crystallization system using a heat pump for the sugar refinery // Energy Saving System. Int. Sugar J. 1998. V. 100. № 1189. P. 35–42.

12. Supranto S., Chandra Ishwar, Unde M.B., Diggory P.J., Holland F.A. Heat pump assisted distillation. Alternative ways to minimize energy consumption in fractional distillation // Int. J. Energy Res. 1986. V.10. № 2. P. 45–161.

13. Fanyo Z., Benko N. Comparison of various heat pump assisted distillation configurations // Chem. Eng. Res. & Des. A. 1998. V. 76. № 3. P. 348–360.

14. Oliveira S.B.M., Parise I.A.R. Modelling of an ethanol – water distillation column assisted by an external heat pump // Int. J. Energy Res. 2002. V. 26. № 12. P. 1055–1072.

15. Nakaiwa M., Huang K., Endo A., Ohmori T. Internally heat integrated distillation columns. A review. // Chem. Eng. Res. & Des. 2003. V. 81. № 1. P. 162–177.

Об авторах:

Носов Геннадий Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Михайлов Михаил Владимирович, аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Абсаттаров Артур Ильдарович, старший научный сотрудник ООО «ВНИИОС-наука» (105005, Россия, Москва, ул. Радио, д. 14., стр. 1).

СИНТЕЗ СУЛЬФАТА ГАЛЛИЯ

В.Ю. Пройдакова^{1,@}, С.В. Кузнецов², В.В. Воронов², П.П. Федоров^{1,2}

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва 119571, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: vera.proydaikova@gmail.com

Соединения галлия(III) являются кристаллохимическими аналогами соединений элементов переменной валентности в степени окисления +3, представляющие интерес как катодные материалы для электрохимических источников тока (железо, ванадий, хром). Литературные данные о сульфате галлия немногочисленны. Разработана методика синтеза безводного $Ga_2(SO_4)_3$ из основного ацетата галлия. Образующийся гидратированный сульфат галлия чрезвычайно гигроскопичен. Его сушили на фильтре, а затем в динамическом вакууме 10^2 Торр, в течение 2 ч с целью удаления воды и остатков уксусной кислоты. Сульфат галлия, полупродукты его синтеза и продукты термической обработки изучены методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Рассчитано количество кристаллизационной воды и установлен состав кристаллогидрата $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. В интервале температур 40–350 °С кристаллогидрат теряет воду в шесть стадий до безводного $Ga_2(SO_4)_3$, который, в свою очередь, разлагается при 700 °С, образуя нанокристаллический оксид Ga_2O_3 . Безводный сульфат галлия слабо гигроскопичен и требует хранения в эксикаторе. Показано, что для выделения сульфата галлия из сернокислого раствора может быть использован пропанол-2, экстрагирующий уксусную кислоту и, как следствие, обладающий высаливающим действием. Образуется аморфное вещество, который теряет массу при нагревании до 400 °С. Однако рентгенографически чистый $Ga_2(SO_4)_3$ получить таким образом не удастся. По аналогии с соединениями индия можно предположить частичное образование оксосульфата галлия.

Keywords: галлий, сульфат галлия, $Ga_2(SO_4)_3$, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

SYNTHESIS OF GALLIUM SULFATE

V.Yu. Proydaikova^{1,@}, S.V. Kuznetsov², V.V. Voronov², P.P. Fedorov^{1,2}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²A.M. Prokhorov Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: vera.proydaikova@gmail.com

Trivalent gallium compounds are structural analogs of the elements with variable valency in (+3) oxidation state that can be used as cathode materials for electrochemical power devices (iron, vanadium, chromium). Literature data about gallium(III) sulfate are quite scarce. So, we developed a preparation technique for synthesizing $Ga_2(SO_4)_3$ from $Ga(CH_3COO)_2OH$ as a starting material. The latter was dissolved in sulfuric acid. Then gallium(III) sulfate hydrate was precipitated under cooling. The obtained precipitate is extremely hygroscopic, and it deliquesces quickly under aerobic ambient conditions. The synthesized gallium(III) sulfate hydrate was dried on the filter and then kept in vacuum at 10^2 torr for two hours to remove traces of water and acetic acid. Gallium(III) sulfate, its intermediates and products of its thermal treatment were studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction phase analysis. The content of crystallization water in gallium(III) sulfate hydrate was determined, and the composition of the crystallohydrate was established as $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. (The original X-ray diffraction pattern

of the latter is disclosed below in this paper.) The mentioned crystallohydrate lost its water in six steps within 40–350 °C temperature range and formed anhydrous $Ga_2(SO_4)_3$, which, in turn, decomposed at 700 °C and produced nanocrystalline gallium oxide, Ga_2O_3 . Anhydrous gallium(III) sulfate is slightly hygroscopic, so it should be stored in a desiccator. It was found that propanol-2 (isopropanol) can be used to precipitate gallium(III) sulfate from aqueous sulfuric acid: isopropanol extracts acetic acid and, thus, exhibits salting-out activity. The formed amorphous precipitate partially loses its mass when heated up to 400 °C. However, a single phase $Ga_2(SO_4)_3$ specimen could not be synthesized by this method. Considering similarities between gallium and indium, it can be assumed that $Ga_2(SO_4)_3$ precipitate is contaminated by gallium oxosulfate.

Ключевые слова: gallium, gallium sulfate, $Ga_2(SO_4)_3$, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction phase analysis.

В настоящее время значительный интерес вызывают перезаряжаемые источники тока – щелочные аккумуляторы, предназначенные для электропитания портативных электронных устройств. Щелочные аккумуляторы создаются, как правило, с использованием соединений лития и натрия. Актуальными являются вопросы повышения эффективности, взрыво- и пожаробезопасности, поиск возможной замены дефицитного лития. Разработка материалов с высокой катионной проводимостью, а также катодных материалов, которые должны удовлетворять ряду специфических требований [1, 2], являются актуальными задачами химического материаловедения.

Перспективной основой материалов для щелочных аккумуляторов являются соединения с тетраэдрическими анионами – в первую очередь, фосфаты [3] и сульфаты [4, 5]. В этой связи интерес представляет сульфат галлия $Ga_2(SO_4)_3$. Соединения галлия могут рассматриваться как структурные аналоги соответствующих соединений элементов с переменной валентностью (хром, железо, ванадий) в степени окисления +3, которые найдут применение как катодные материалы в электрохимических устройствах.

Описан гидрат сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [6, 7]. Согласно С.И. Яценко [8], состав этого соединения $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$. Кроме того, по его данным, в системе $Ga_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$ кристаллизуются также кислые сульфаты состава $Ga_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 14H_2O$ и $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 1.7H_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Известны гидратированные соединения сульфата галлия с сульфатами щелочных металлов, например, квасцы $MGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [6].

Однако сведения о безводном $Ga_2(SO_4)_3$ скудны [9–11]. Описание методики синтеза безводного сульфата галлия в [12] отсутствует. Транспортной реакцией с хлором в качестве переносчика получены монокристаллы $Ga_2(SO_4)_3$ [11]. Сульфат галлия кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $R-3$ [11]. Он изоструктурен $Al_2(SO_4)_3$ и высокотемпературным модификациям $In_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$.

Соединения галлия напоминают соответствующие соли алюминия. Имеются данные по безводным соединениям сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ (например, $Na_3Al(SO_4)_3$ [13]), а вот по аналогичным соеди-

нениям галлия информации нет.

Целью данной работы является разработка методики синтеза безводного сульфата галлия $Ga_2(SO_4)_3$ и его идентификация.

Экспериментальная часть

В качестве исходного вещества использовали галлий уксуснокислый основной квалификации «х.ч.», серную кислоту «х.ч.», пропанол-2 марки «ос.ч. 13-5» и бидистиллированную воду.

Термический анализ (ДТА + ДТГ) проводили на дериватографе MOM Q-1500D. Использовали термопару платина-родий, платиновые тигли; скорость нагрева и охлаждения на воздухе составляла 10 град/мин; масса навесок 350–400 мг.

Запись дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design. Радиус гониометра 280 мм. Источник излучения – керамическая рентгеновская трубка Siemens KFL, размеры фокуса: 0.4×12 мм². Режимы съемки: излучение CuK_{α} , K_{β} -фильтр, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, геометрия Брэгга-Брентано, коллиматоры Соллера 2.5°, щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE. Интервал сканирования $2\theta = 10^{\circ}-85^{\circ}$, шаг сканирования 0.02° , экспозиция в шаге 1 с. Спектры обрабатывали программой EVA версия 2.1. Расшифровку спектров выполняли с использованием базы данных PDF-2 версия 2011 года. Индицирование и расчет параметров ячейки проводили по программе TOPAS v.4.2.

Методика синтеза безводного сульфата галлия

В двугорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой, помещали 5 г (0.02442 моль) исходной соли галлия и прибавляли 4.4 мл разбавленной (1:1) серной кислоты, что соответствует стехиометрии реакции. Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 80–90 °C до полного растворения осадка. Выделение продукта проводили в двух вариантах.

1. После полного растворения основного ацетата галлия в серной кислоте и охлаждения реакционной смеси выделяли гидратированный сульфат галлия. Продукт чрезвычайно гигроскопичен: он быстро расплывается на

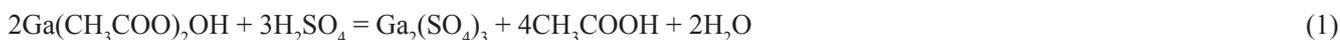
воздухе при комнатной температуре. Полученный гидратированный сульфат галлия сушили на фильтре, а затем в динамическом вакууме 10^{-2} Торр в течение 2 ч (для удаления воды и остатков уксусной кислоты).

2. К полученному раствору прибавляли пропа-

нол-2, экстрагирующий уксусную кислоту и являющийся одновременно высаливателем.

Результаты и их обсуждение

Синтез безводного сульфата галлия проводили по суммарной реакции:



Эта реакция проходит в две стадии:



Методика синтеза представлена в экспериментальной части.

Сульфат галлия, полупродукты его синтеза и продукты термической обработки изучали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Результаты представлены на рис. 1–6.

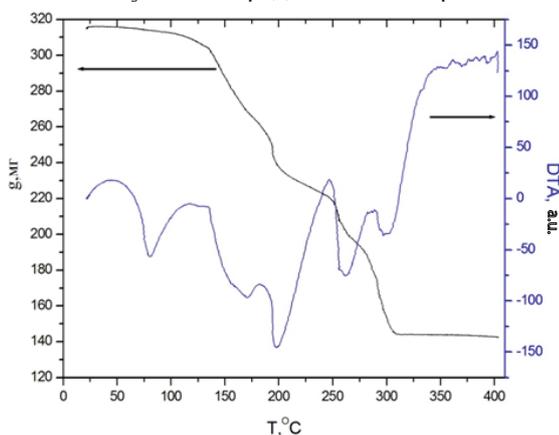


Рис. 1. Дериватограмма $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 1 представлена дериватограмма гидратированного сульфата галлия. Видно, что потеря массы начинается практически при комнатной температуре и полностью заканчивается при 310 °С. Общая потеря массы составляет 55%, что соответствует формуле исходного вещества $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Процесс разложения включает в себя шесть выраженных стадий, отвечающих образованию промежуточных гидратов. Это согласуется с данным С.И. Яценко [8]. Рентгенограмма порошка $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, отсутствующая в порошковой базе данных JCPDS, представлена в таблице.

Из рентгенограмм, изображенных на рис. 2, следует, что полученный гидрат представляет собой кристаллическое вещество. После обезвоживания при 400 °С получали безводный сульфат галлия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, рентгенограмма которого соответствует данным порошковой базы данных JCPDS. Вещество имеет сероватый цвет.

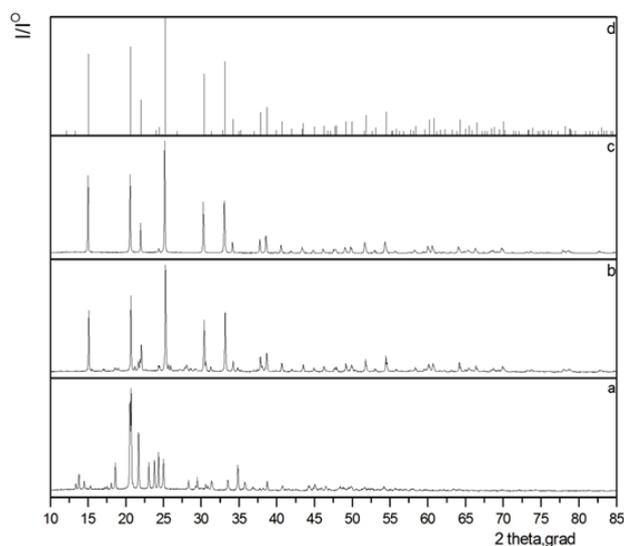


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных термообработкой гидратированного сульфата галлия при разных температурах:

- a – исходный кристаллогидрат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- b – $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 300 °С, c – $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, 400 °С;
- d – данные JCPDS card № 083-0218.

На рис. 3 и 4 представлены результаты исследования образца сульфата галлия, обезвоженного с использованием пропанола-2. Из рис. 3 очевидно, что при нагревании до 250 °С исходный образец теряет 25% массы, причем медленная потеря массы продолжается до 450 °С. Исходный образец рентгеноаморфен (рис. 4а). Линии сульфата галлия появляются на рентгенограмме после нагревания при 360 °С, однако при этом присутствуют также линии второй фазы (в том числе, сильный дуплет при 2θ 18.5 и 19.0), не исчезающие при нагревании до 400 °С. По аналогии с соединениями индия можно предположить образование оксосульфата галлия [14].

Конечный продукт – белого цвета, рассыпчатый.

Рентгенограмма порошка $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

№	2Θ	$d, \text{Å}$	I, %	№	2Θ	$d, \text{Å}$	I, %
1	13.4047	6.600	8	27	34.8308	2.574	27
2	13.8001	6.412	18	28	35.3874	2.534	4
3	14.5004	6.104	12	29	35.7565	2.509	10
4	14.8065	5.978	5	30	36.8367	2.438	6
5	15.3283	5.776	6	31	37.7371	2.382	4
6	17.2557	5.135	5	32	38.2064	2.354	4
7	17.5299	5.055	6	33	38.7126	2.324	11
8	18.0922	4.899	9	34	40.7693	2.211	6
9	18.6293	4.759	28	35	41.1243	2.193	3
10	20.532	4.322	86	36	41.5821	2.170	4
11	20.5602	4.316	86	37	44.1374	2.050	6
12	20.5682	4.315	88	38	44.2515	2.045	7
13	20.7163	4.284	100	39	44.4087	2.038	5
14	21.7055	4.091	58	40	44.8425	2.020	5
15	23.0651	3.853	29	41	45.0357	2.011	8
16	23.8201	3.733	31	42	45.5954	1.988	4
17	24.3425	3.654	40	43	45.9013	1.975	4
18	25.006	3.558	32	44	46.5049	1.951	6
19	28.3283	3.148	12	45	46.9458	1.934	4
20	29.2786	3.048	6	46	48.4119	1.879	6
21	29.4957	3.026	14	47	48.7913	1.865	5
22	30.0167	2.975	4	48	49.4939	1.840	5
23	30.6211	2.917	8	49	49.8142	1.829	6
24	30.8891	2.893	7	50	51.6904	1.767	5
25	31.3827	2.848	11	51	52.0935	1.754	4
26	33.5165	2.672	12	52	54.2268	1.690	6

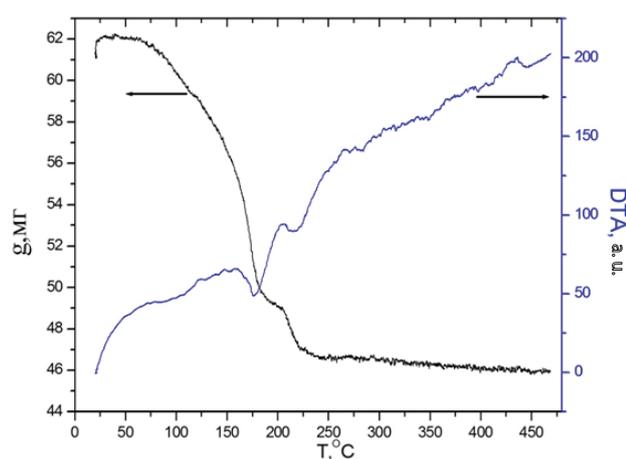


Рис. 3. Дериватограмма сульфата галлия, выделенного с использованием пропанола-2.

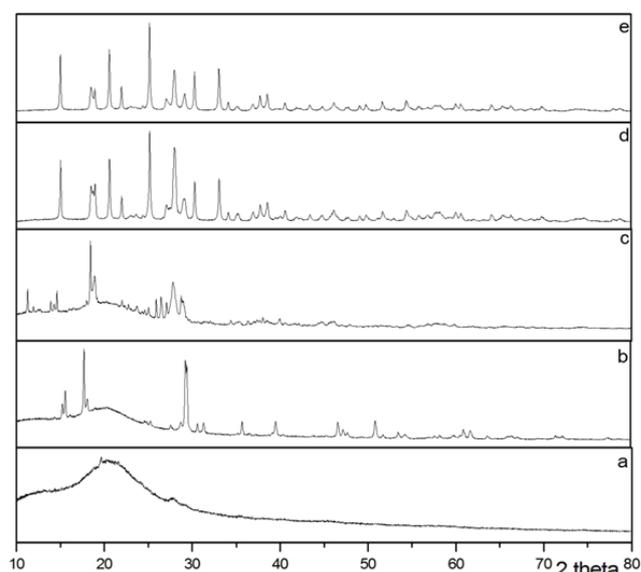


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, полученных с использованием пропанола-2, и обработанных при разных температурах: а – выделенный осадок; б – прогрев на плитке; с – выдержка 20 мин при 200 °С, д – выдержка 1 ч при 360 °С; е – выдержка 20 мин при 200 °С и 1 ч при 360 °С.

Обезвоженный сульфат галлия при нагревании разлагается по реакции



В режиме дериватографии (нагрев со скоростью 10 град/мин) разложение начинается при 680 °C (рис. 5).

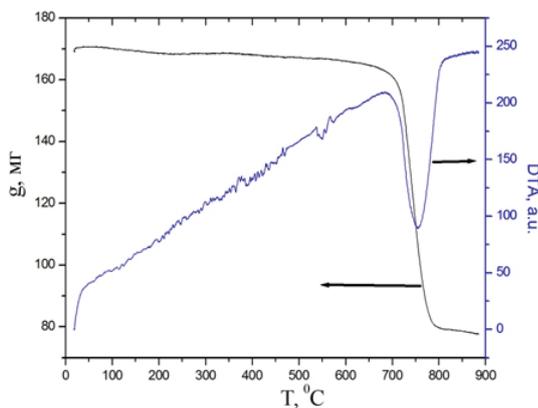


Рис. 5. Дериватограмма $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$.

Таким образом, в результате проведенного исследования определены условия синтеза безводного сульфата галлия $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$. Рекомендуется термиче-

Конечный продукт представляет собой Ga_2O_3 моноклинной модификации (рис. 6, JCPDS card 43-1012), рассчитанные параметры решетки $a = 12.253(6)$, $b = 3.038(2)$, $c = 5.785(3)$ Å, $\beta = 103.86(3)^\circ$. Судя по уширению линий на рентгенограмме, образец находится в наноразмерном состоянии.

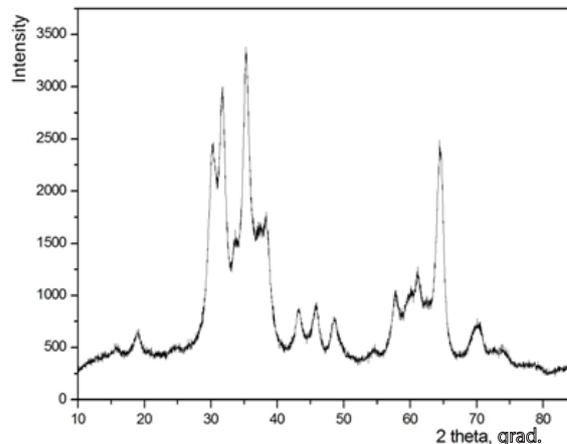


Рис. 6. Рентгенограмма образца Ga_2O_3 , полученного разложением $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$.

ское разложение восемнадцативодного гидрата по реакции (3). Безводный сульфат галлия слабо гигроскопичен и требует хранения в эксикаторе.

Список литературы:

1. Palacin M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2565–2575.
2. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. 2011. V. 1334. P. 928–935.
3. Wang Y., Li H., Chen M., Yang X., Jiang D. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials from Fe_2O_3 for high-power lithium-ion batteries // Ionics. 2017. V. 23. № 2. P. 377–384.
4. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5343–5364.
5. Barpanda P., Oyama G., Ling C.D., Yamada A. Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 1297–1299.
6. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
7. Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. Химия галлия, индия и таллия. Новосибирск: Наука, 1977. 224 с.
8. Яценко С.П. Изотерма растворимости в системе окись галлия–серный ангидрид–вода при 20° // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. С. 1922–1925.
9. Fricke R., Blencke W. Beiträge zur chemie

References:

1. Palacin M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2565–2575.
2. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices // Science. 2011. V. 1334. P. 928–935.
3. Wang Y., Li H., Chen M., Yang X., Jiang D. Synthesis and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials from Fe_2O_3 for high-power lithium-ion batteries // Ionics. 2017. V. 23. № 2. P. 377–384.
4. Xiang X., Zhang K., Chen J. Recent advances and prospects of cathode materials for sodium-ion batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5343–5364.
5. Barpanda P., Oyama G., Ling C.D., Yamada A. Krohnkite-type $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a novel 3.25 V insertion compound for Na-ion batteries // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 1297–1299.
6. Ivanova R.V. Khimiya i tekhnologiya galliya [Chemistry and technology of gallium]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1973. 320 p. (in Russ.).
7. Fedorov P.I., Mokhosoev M.V., Alexeev F.P. Khimiya galliya, indiya i talliya [Chemistry of gallium, indium and thallium]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1977. 224 p. (in Russ.).
8. Yatsenko S.P. Solubility isotherm in the $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at 20-degrees // Zhurn. neorg. khimii

des galliums // Z. anorg. allg. Chem. 1925. B. 143. S. 183–193.

10. Kokkoros P.A. Röntgenuntersuchung der wasserfreien sulfate der dreiwertigen metalle eisen, chrom und gallium // Tscher. Miner. Petrog. 1965. V. 10. P. 45–51.

11. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates. XVII. Single crystal structure refinements of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ // Z. Krist. 1995. Bd. 210. S. 427–431.

12. Baudler M., Brauer G., Feher F., F. Huber, Klement R., Kwasnik W., Schenk P.W., Schmeisser M., Steudel R. Handbuch der preparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart: Enke Verlag, 1975. 608 s.

13. Федоров П.И., Чжан Чи-юинь. Система Na, Al/SO_4 // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 3. С. 669–671.

14. Федоров П.И., Акчурин Р.Х. Индий. М.: Наука, 2000. 276 с.

(Russian J. Inorg. Chem.). 1961. V. 6. P. 1922–1925 (in Russ.).

9. Fricke R., Blencke W. Beiträge zur chemie des galliums // Z. anorg. allg. Chem. 1925. B.143. S. 183–193.

10. Kokkoros P.A. Röntgenuntersuchung der wasserfreien Sulfate der dreiwertigen Metalle Eisen, Chrom und Gallium // Tscher. Miner. Petrog. 1965. V. 10. P. 45–51.

11. Krause M., Gruehn R. Contributions on the thermal behavior of sulphates. XVII. Single crystal structure refinements of $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ // Z. Krist. 1995. Bd. 210. S. 427–431.

Baudler M., Brauer G., Feher F., F. Huber, Klement R., Kwasnik W., Schenk P.W., Schmeisser M., Steudel R. Handbuch der preparativen Anorganischen Chemie. Stuttgart: Enke Verlag, 1975. 608 s.

13. Fedorov P.I., Jiang Chi-Juing. The system Na, Al/SO_4 // Zhurn. neorg. khimii (Russian J. Inorg. Chem.). 1966. V. 11. № 3. P. 669–671 (in Russ.).

14. Fedorov P.I., Akchurin R.H. Indium. M.: Nauka Publ., 2000. 276 p. (in Russ.); Peking: Ed. Peking University Press, 2005 (in Chinese).

Об авторах:

Пройдакова Вера Юрьевна, магистр кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кузнецов Сергей Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Воронов Валерий Вениаминович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заведующий лабораторией Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

**ОБ ОГРАНИЧЕНИИ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНОМ ОБРАЗЦЕ
(ПРИ КОНТРОЛЕ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ)**

**А.А. Сандуляк, М.Н. Полисмакова, Д.О. Киселев, Д.А. Сандуляк[@],
А.В. Сандуляк**

Московский технологический университет, Москва 107996, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: d.sandulyak@mail.ru

Для получения данных по магнитной восприимчивости χ_v феррочастиц, в частности, для решения многих научно-прикладных задач магнитофореза и/или магнитоконтроля этих частиц, достаточно располагать данными о восприимчивости χ дисперсного, содержащего указанные частицы, образца. При этом необходимо соблюдать условие обеспечения сравнительно малых допустимых значений их объемной доли (концентрации) γ , когда для определения χ_v справедлива простая связь: $\chi_v = \chi / \gamma$. В представленной статье рассмотрен вопрос о допустимом (по сути – критериальном, в настоящее время дискуссионном) значении γ , которое, по существовавшим долгое время оценочным данным для образцов магнетита, не превышает $\gamma = 0.02-0.05$, а по косвенным данным, по проявлению размагничивающего фактора зернистых ферромагнитных образцов, может принимать значения вплоть до $\gamma = 0.2-0.25$. Выполнены прямые эксперименты, основанные на пондеромоторном методе Фарадея, с использованием порошковых образцов в диапазоне объемной доли дисперсной фазы магнетита $\gamma \leq 0.3$. Показано, что линейный участок зависимости χ от γ , отвечающий оговоренному условию определения χ_v , заканчивается при значении, близком к $\gamma \cong 0.2$. Это подтверждается массивом других данных, полученных на дисперсных образцах магнетита (порошок, коллоид). Вместе с тем, как показали обобщенные результаты, полученные при значениях $\gamma \leq 0.02-0.05$, может обнаруживаться «индивидуальная» линейная связь χ и γ , по коэффициенту пропорциональности в среднем на 18% отличающаяся от предыдущей. Отсюда можно сделать вывод, что для получения более точных значений χ_v целесообразно использовать данные χ при значениях объемной доли дисперсной фазы изучаемых частиц $\gamma \leq 0.02-0.05$.

Ключевые слова: дисперсная фаза среды, феррочастицы, магнетит, объемная доля, критериальное значение, напряженность поля, магнитная восприимчивость.

**ON LIMITING THE VOLUME FRACTION OF PARTICLES IN THE DISPERSE SAMPLE
(FOR THE TASKS ON CONTROLLING THEIR MAGNETIC PROPERTIES)**

**A.A. Sandulyak, M.N. Polismakova, D.O. Kiselev, D.A. Sandulyak[@],
A.V. Sandulyak**

Moscow Technological University, Moscow 107996, Russia

[@]Corresponding author e-mail: d.sandulyak@mail.ru

It was found that it is sufficient to have the values of magnetic susceptibility χ of a disperse sample containing ferroparticles to obtain the values of magnetic susceptibility χ_v of its particles (particularly, in solving many scientific applied tasks of magnetic control and/or magnetophoresis of such particles). It is important that the values of volume fraction (concentration) γ of the ferroparticles be low (feasible), when simple dependence is acceptable for determining χ_v values: $\chi_v = \chi / \gamma$. The question of the criterion value of γ is considered (it is still a discussion question). This value is up to $\gamma=0.02-0.05$ (this is evaluated data existing for a long time) for magnetite samples and even up to $\gamma=0.2-0.25$ (circumstantial evidence – by

determining the demagnetization factor of disperse ferromagnetic samples). Direct experiments based on the ponderomotive Faraday method are realized with the use of a powder sample within the range of volume fraction $\gamma \leq 0.3$ (for disperse phase – magnetite). The results of the experiments show that the linear part of $\chi(\gamma)$ relation ends at $\gamma \cong 0.2$. This is confirmed by many other consolidate data obtained by using disperse samples of magnetite (powder, colloid). However, at lower values of γ ($\gamma \leq 0.02-0.05$) “individual” linear relation between χ and γ is found as the consolidate data show. Taking into account the proportionality coefficient this relation differs from the previous relation by about 18%. This means that it is appropriate to use χ values obtained at $\gamma \leq 0.02-0.05$ for obtaining more accurate values of χ_c .

Keywords: disperse phase of medium, ferroparticles, magnetite, volume fraction, criterion value, field intensity, magnetic susceptibility.

Введение

Дисперсную фазу различных технологических и природных сред могут составлять те или иные феррочастицы, т.е. частицы, обладающие ферро- и ферромагнитными свойствами. В связи с этим для решения многих научно-прикладных задач магнитофореза и/или магнитоконтроля становится необходимым получение данных о магнитной восприимчивости χ_c такого рода частиц [1–6].

Как правило, в основе подхода к получению данных χ_c лежат данные по восприимчивости χ дисперсного, содержащего указанные выше частицы, образца (в частности, в виде суспензии, коллоида, порошка). Восприимчивость χ целесообразно находить, например, пондеромоторным методом Фарадея, а данные χ_c – посредством использования такой связи:

$$\chi_c = \chi / \gamma, \quad (1)$$

где γ – объемная доля (концентрация) феррочастиц в образце.

Отметим, что для нахождения величины χ вполне достаточно обладать образцом весьма малых размеров; кроме того, связь (1) является справедливой лишь при условии достаточного разобщения феррочастиц в исследуемом образце, когда практически исключается их взаимное магнитное влияние, т.е. при сравнительно небольших значениях γ .

Вопрос о допустимом для такого вычисления χ_c значении $\gamma = [\gamma]$ следует признать дискуссионным. Так, наряду с данными о жестком ограничении γ до $\gamma = [\gamma] = 0.02-0.05 \cong 0.035$, изложенными в работах Кондорского Е.И., Диканского Ю.И., Полихрониди Н.Г., Чеканова В.В. и систематизированными в [7], необходимо обратить внимание на значения размагничивающего фактора образца дисперсной (зернистой) среды [8], которые оказались практически нулевыми при $\gamma \leq 0.2-0.25$. Поскольку этот фактор вполне можно считать «индикатором» магнитного взаимодействия феррочастиц в дисперсном образце, не исключается возможность совершенно иного концептуального положения – о менее жестком ограничении γ : до $\gamma = [\gamma] = 0.2-0.25$.

Для разрешения вопроса о допустимом (по сути – критериальном) значении $\gamma = [\gamma]$ необходимо располагать экспериментальной зависимостью χ от γ , на которой следует идентифицировать начальный участок именно прямой пропорциональной связи χ и γ , и в расчет по (1) брать те значения χ , которые соответствуют условию $\gamma \leq [\gamma]$.

Данному вопросу уделено серьезное внимание также в работе [7], где систематизированы полученные рядом исследователей (Кондорский Е.И., Бибик Е.Е., Чеканов В.В., Гребнев С.К. и др.) концентрационные зависимости χ для порошков и коллоидов с дисперсной фазой частиц магнетита. На примере таких зависимостей, полученных для разных диапазонов γ (при общем диапазоне 0.1–0.85) и разных значений H , в [7] сделан вывод, что в ранее проведенных исследованиях концентрационные зависимости χ для достаточно широких диапазонов γ далеки от прямых пропорциональных. Они поддаются аппроксимации степенной функцией [7]:

$$\chi \sim \gamma^n \quad (2)$$

с показателем степени $n = 1.1-1.3$, поэтому их нельзя признать приемлемыми для решения задачи определения значений χ с применением оговоренной связи (1).

Ранее в [7] было показано, что данные χ удовлетворительно квазилинеаризуются в логарифмических координатах в диапазоне γ от 0.065 до 0.2–0.25 (дисперсная фаза – магнетит) (рис. 1). Здесь значение показателя степени n составляет по результатам дополнительной обработки данных в Excel в среднем $n \cong 1.1$. Следовательно, полученные зависимости в пределах указанных значений γ [7] можно считать близкими к линейным ($n \cong 1$). В этом легко убедиться, если данные χ , представленные в [7] в логарифмических координатах для установления связи типа (2) с $n > 1$ (рис. 1), изобразить в обычных координатах (рис. 2).

Приведенные результаты, допускающие их практически линейную аппроксимацию (рис. 2), указывают на возможность ограничения значений γ в случае использования значений χ для нахождения χ_c в соот-

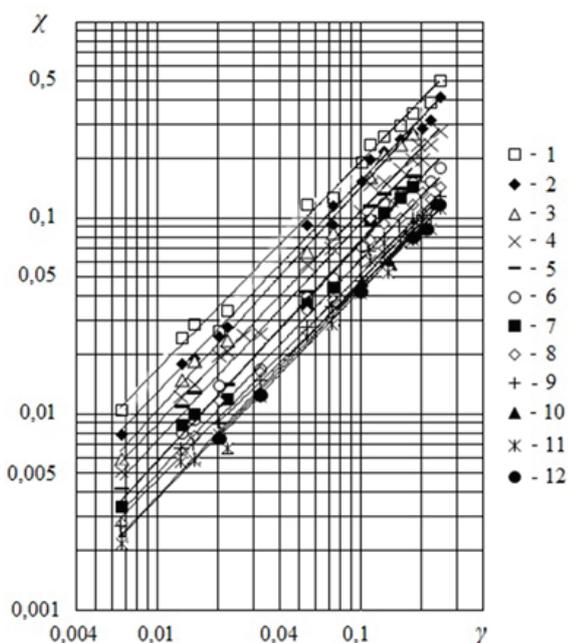


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости χ шарообразного образца порошка от объемной доли γ в нем дисперсной фазы магнетита (в логарифмических координатах) при различных значениях напряженности поля H (кА/м): 1 – 90; 2 – 150; 3 – 190; 4 – 220; 5 – 270; 6 – 340; 7 – 365; 8 – 420; 9 – 550; 10 – 650; 11 – 730; 12 – 780 [7].

ветствии с (1), по меньшей мере, значением, не превышающим $\gamma = [\gamma] = 0.2-0.25$. Для обнаружения же видимого перехода зависимости χ от γ из линейной в нелинейную необходимы соответствующие экспериментальные данные в увеличенном диапазоне γ .

1. Экспериментальное обнаружение «излома» концентрационных зависимостей восприимчивости дисперсного образца

О возможном критериальном значении γ , не превышающем $\gamma = [\gamma] = 0.2-0.25$, можно судить по результатам специальных исследований (рис. 3, 4). Чтобы получить то или иное значение объемной доли γ дисперсной фазы магнетита в исследуемом образце, определенную массу порошка магнетита смешивали с размолотым песком. Предельное значение γ в среде определяли по величине массы порошка и занимаемому им объему с учетом плотности материала частиц.

Для нахождения магнитной восприимчивости использовали пондеромоторный метод Фарадея [9–14], который базируется на измерении силы F , действующей на образец малого объема V , помещаемый в неоднородное магнитное поле напряженностью H (индукцией $B = \mu_0 H$). В работе использовали для этой цели электронные весы типа ТН-211 с высокоточным сенсором, который не допускает смещение изучаемого образца во время опытов. По полу-

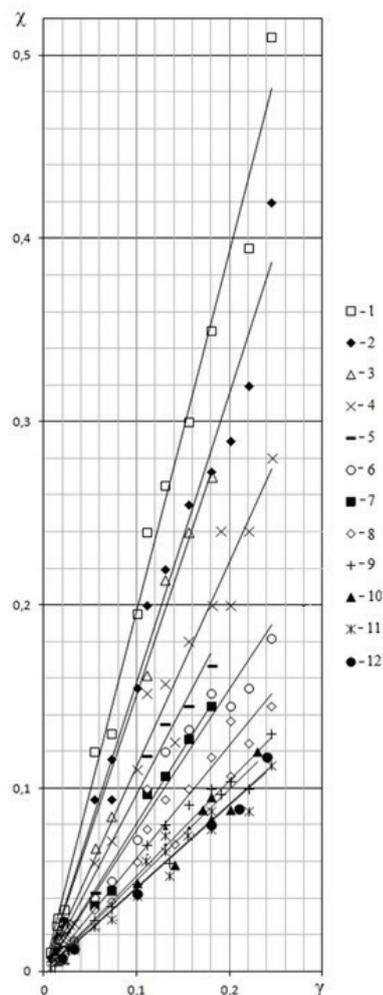


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости χ шарообразного образца порошка от объемной доли γ в нем дисперсной фазы магнетита при различных значениях напряженности поля H (кА/м): 1 – 90; 2 – 150; 3 – 190; 4 – 220; 5 – 270; 6 – 340; 7 – 365; 8 – 420; 9 – 550; 10 – 650; 11 – 730; 12 – 780 [7].

ченным данным $F = \mu_0 \chi \cdot V \cdot H \cdot \text{grad}H = \chi \cdot V \cdot B \cdot \text{grad}B / \mu_0$ [11, 12, 14], где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная константа, измеряемых значений H (или B) и их координатных характеристик, позволяющих находить $\text{grad}H$ (или $\text{grad}B$), определяли магнитную восприимчивость образца по уравнению:

$$\chi = \frac{F}{\mu_0 \cdot V \cdot H \cdot \text{grad}H} = \frac{F \mu_0}{V \cdot B \cdot \text{grad}B}. \quad (3)$$

Основываясь на результатах измерений пондеромоторной силы F и последующего определения по (3) восприимчивости образца χ в диапазонах объемной доли магнетита до $\gamma \cong 0.3$ (рис. 3, 4), можно сделать вывод, что линейный характер зависимостей F и χ от γ в принятом диапазоне напряженности поля $H = 84-141$ кА/м действительно сохраняется почти до $\gamma \cong 0.2$. При этом вычисленные по (1) значения магнитной восприимчи-

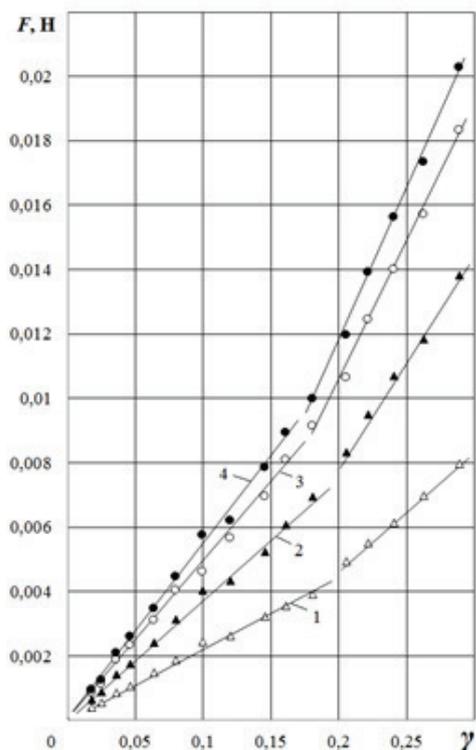


Рис. 3. Влияние объемной доли γ дисперсной фазы магнетита в порошке на пондеромоторную силу F , воздействующую на шарообразный образец диаметром 5 мм в неоднородном магнитном поле весов Фарадея; средняя напряженность поля H (кА/м) в зоне размещения образца: 1 – 84; 2 – 113; 3 – 133; 4 – 141.

ности частиц исследуемого магнетита χ_c с использованием величин χ и γ при значениях $\gamma < 0.2$ составляют здесь $\chi_c = 0.9-0.8$.

Таким образом, допустимым для вычисления χ_c по (1) можно считать значение $\gamma = [\gamma] = 0.2$, что согласуется с результатом, полученным при рассмотрении данных [7], интерпретированных на рис. 2.

Вместе с тем, представляет интерес более детальный анализ этого обширного массива данных (рис. 2) и в пределах установленного, оказавшегося существенно расширенным, допустимого диапазона $\gamma \leq 0.2$, и для ранее рекомендованного, существенно суженного, диапазона $\gamma \leq 0.02-0.05$.

2. Анализ концентрационных зависимостей восприимчивости дисперсного образца в пределах расширенного допустимого диапазона концентрации

Кроме иллюстрации на рис. 2 семейства линеаризованных концентрационных зависимостей χ , дополнительным подтверждением возможности использования данных χ , принадлежащих диапазону $\gamma \leq 0.2-0.25$, для получения расчетных данных χ_c по (1), является показанное на рис. 5 искусственное линейное обобщение указанных зависимостей. Оно явилось результатом аппроксимации (в частности, в

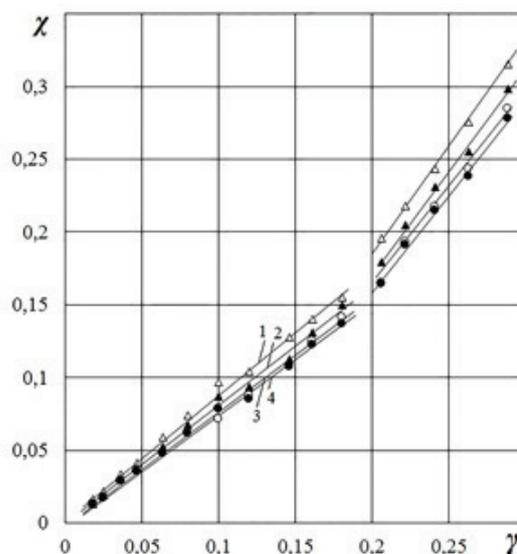


Рис. 4. Влияние объемной доли γ дисперсной фазы магнетита в порошке на магнитную восприимчивость χ ; средняя напряженность поля H (кА/м) в зоне размещения образца: 1 – 84; 2 – 113; 3 – 133; 4 – 141.

Excel) данных рис. 2 в виде прямой пропорциональной зависимости:

$$\chi = k_H \times \gamma, \quad (4)$$

с нахождением частных значений входящего в (4) коэффициента пропорциональности k_H (см. таблицу, $\gamma \leq 0.25$). Значения k_H необходимы для получения такого параметра (рис. 5), как отношение χ/k_H .

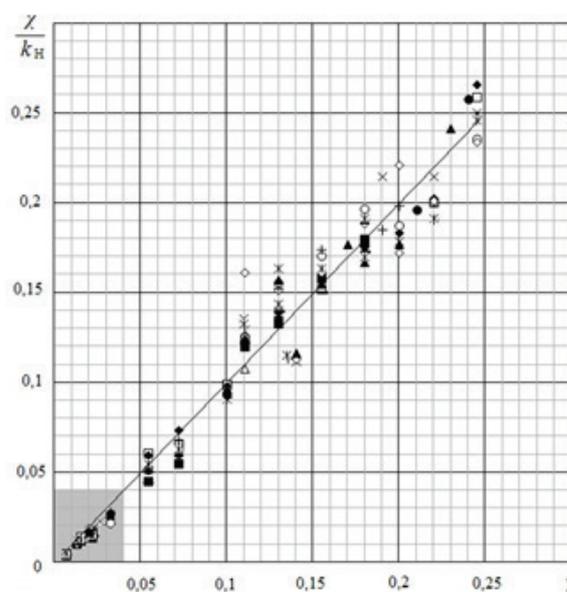


Рис. 5. Обобщение данных рис. 2 для диапазона $\gamma \leq 0.25$: аппроксимация с использованием значений коэффициента k_H для $\gamma \leq 0.25$ соответствует биссектрисе прямого угла данной системы координат.

Коэффициент пропорциональности k_H зависимостей на рис. 2 для случая их линейной аппроксимации согласно (4)

№	$H, \text{кА/м}$	Значения k_H	
		при $\gamma \leq 0.25$	при $\gamma \leq 0.035$
1	90	1.968	1.603
2	150	1.579	1.286
3	190	1.506	1.136
4	220	1.119	0.963
5	270	0.964	0.749
6	340	0.771	0.618
7	365	0.806	0.599
8	420	0.619	0.541
9	550	0.522	0.469
10	650	0.497	0.376
11	730	0.459	0.369
12	780	0.453	0.388

Обобщающая зависимость χ/k_H от γ (рис. 5) в анализируемой здесь области $\gamma = 0.065-0.25$ (рис. 2), как и ожидалось, подчиняется биссектрисе прямого угла в избранных для обобщения координатах. Тем самым подтверждается приемлемость линеаризации зависимостей χ от γ в диапазоне $\gamma \leq 0.2-0.25$. Кроме того, становится очевидным тот факт, что данные χ , принадлежащие диапазону $\gamma \leq 0.2-0.25$, действительно могут использоваться для получения расчетных данных $\chi_{\text{ч}}$ по (1).

3. Анализ концентрационных зависимостей восприимчивости дисперсного образца в пределах суженного диапазона концентрации

Объем данных на рис. 2 фактически позволяет подвергнуть их объективной обработке не только в расширенном ($\gamma \leq 0.2-0.25$), но и в суженном ($\gamma \leq 0.035$) диапазоне. По-прежнему, обсуждаемым является интервал значений γ , где связь χ с γ наиболее полно соответствует линейной.

Если воспользоваться данными для χ , принадлежащими диапазону $\gamma \leq 0.035$ (рис. 2 или рис. 5, затемненная область), то их линейное обобщение, подобно осуществленному выше для значений k_H (см. таблицу, $\gamma \leq 0.25$), не дает желаемого результата. Так, аппроксимация данных χ (рис. 6, штриховая линия) не соответствует биссектрисе прямого угла выбранной системы координат (рис. 6, сплошная линия). Отсюда вытекает вывод, что, судя по значениям коэффициента пропорциональности k_H , линейные концентрационные зависимости χ , полученные при $\gamma \leq 0.035$, отличаются от тех же линеаризованных зависимостей χ , полученных при $\gamma \leq 0.25$.

Прежние значения коэффициента пропорциональности k_H (см. таблицу, $\gamma \leq 0.25$) к диапазону $\gamma \leq 0.035$ не вполне применимы. Значения коэффициента k_H здесь (см. таблицу, $\gamma \leq 0.035$) оказались отличными

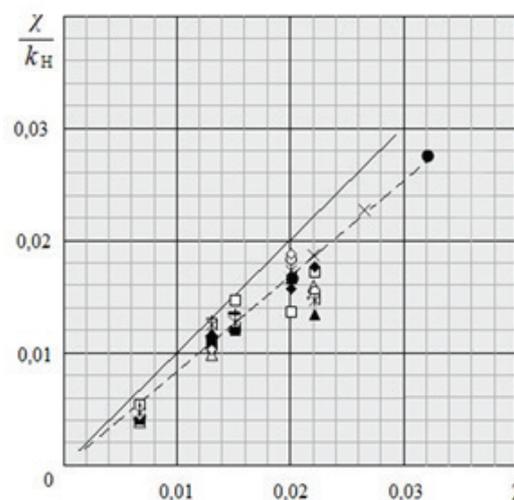


Рис. 6. Обобщение данных рис. 2 для диапазона $\gamma \leq 0.035$: аппроксимация с использованием значений коэффициента k_H для $\gamma \leq 0.25$ (см. таблицу) не соответствует биссектрисе прямого угла данной системы координат.

от предыдущих значений коэффициента k_H (см. таблицу, $\gamma \leq 0.25$) в среднем на 18%.

Обобщение значений χ , принадлежащих суженному диапазону, с учетом вновь полученных величин коэффициента k_H , показаны на рис. 7: аппроксимация результатов этого обобщения здесь соответствует биссектрисе прямого угла выбранной системы координат.

Следовательно, для получения данных магнитной восприимчивости феррочастиц χ по формуле (1) возможными могут являться два варианта использования линейно аппроксимируемых данных магнитной восприимчивости χ дисперсного образца с фракцией этих частиц: первый – из диапазона их объемной доли $\gamma \leq 0.2$, второй – из диапазона $\gamma \leq 0.02-0.05$, как более точный результат.

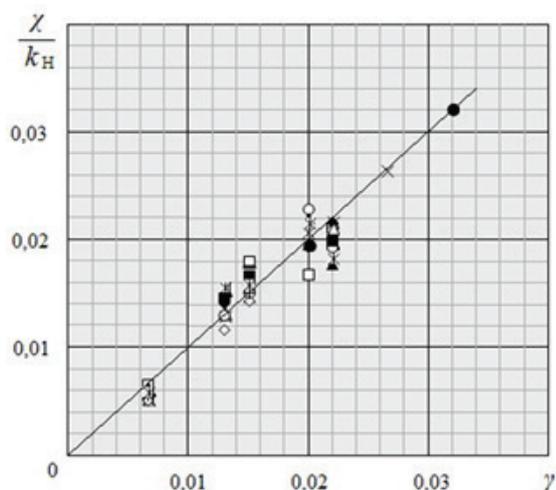


Рис. 7. Обобщение данных рис. 2 для диапазона $\gamma \leq 0.035$: аппроксимация с использованием значений коэффициента k_H для $\gamma \leq 0.035$ (см. таблицу) соответствует биссектрисе прямого угла данной системы координат.

Список литературы:

1. Kawano M., Watarai H. Two-dimensional flow magnetophoresis of microparticles // *Analyt. & Bioanalyt. Chem.* 2012. V. 403. Is. 9. P. 2645–2653.
2. Nandy K., Chaudhuri S., Ganguly R., Puri I.K. Analytical model for the magnetophoretic capture of magnetic microspheres in microfluidic devices // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 1398–1405.
3. Murariu V., Svoboda J. The applicability of Davis tube tests to ore separation by drum magnetic separators // *Physical Separation in Science and Engineering.* 2003. V. 12. № 1. P. 1–11.
4. Das S., Chakraborty S., Sushanta K. Mitra. Magneto-hydrodynamics in narrow fluidic channels in presence of spatially non-uniform magnetic fields: framework for combined magneto-hydrodynamic and magnetophoretic particle transport // *Microfluidics and Nanofluidics.* 2012. V. 13. Is. 5. P. 799–807.
5. Sandulyak A.A., Sandulyak A.V., Fethi B.M. Belgacem, Kiselev D.O. Special solutions for magnetic separation problems using force and energy conditions for ferro-particles capture // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2016. V. 401. P. 902–905.
6. Sandulyak A.A., Sandulyak A.V., Ershova V.A. [et al.] Use of the magnetic test-filter for magnetic control of ferroimpurities of fuels, oils, and other liquids (phenomenological and physical models) // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2017. V. 426. P. 714–720.
7. Сандуляк А.В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. М.: Химия, 1988. 133 с.
8. Mattei J.-L., Le Floc'h M. Percolative behaviour and demagnetizing effects in disordered heterostructures // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2003. V. 257. P. 335–345.

Заключение

В работе выполнен анализ имеющихся и специально полученных экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости дисперсных образцов, содержащих дисперсную фазу магнетита, от концентрации этой фазы. Обоснована возможность получения информации о восприимчивости самих частиц с использованием данных для начального, практически линейного, участка подобного рода зависимости в диапазоне их объемной доли до 0.2. Обсуждена также возможность повышения точности такой информации для обычно рекомендуемого суженного диапазона γ до 0.02–0.05, где концентрационные зависимости восприимчивости дисперсных образцов подчиняются самостоятельному линейному тренду.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60034 мол_а_дк и поддержке Минобрнауки РФ по Госзаданию в сфере научной деятельности № 9.9626.2017.

References:

1. Kawano M., Watarai H. Two-dimensional flow magnetophoresis of microparticles // *Analyt. & Bioanalyt. Chem.* 2012. V. 403. Is. 9. P. 2645–2653.
2. Nandy K., Chaudhuri S., Ganguly R., Puri I.K. Analytical model for the magnetophoretic capture of magnetic microspheres in microfluidic devices // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 1398–1405.
3. Murariu V., Svoboda J. The applicability of Davis tube tests to ore separation by drum magnetic separators // *Physical Separation in Science and Engineering.* 2003. V. 12. № 1. P. 1–11.
4. Das S., Chakraborty S., Sushanta K. Mitra. Magneto-hydrodynamics in narrow fluidic channels in presence of spatially non-uniform magnetic fields: framework for combined magneto-hydrodynamic and magnetophoretic particle transport // *Microfluidics and Nanofluidics.* 2012. V. 13. Is. 5. P. 799–807.
5. Sandulyak A.A., Sandulyak A.V., Fethi B.M. Belgacem, Kiselev D.O. Special solutions for magnetic separation problems using force and energy conditions for ferro-particles capture // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2016. V. 401. P. 902–905.
6. Sandulyak A.A., Sandulyak A.V., Ershova V.A. [et al.] Use of the magnetic test-filter for magnetic control of ferroimpurities of fuels, oils, and other liquids (phenomenological and physical models) // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2017. V. 426. P. 714–720.
7. Sandulyak A.V. Magnetic filtration purification of liquids and gases. M.: Khimiya Publ., 1988. 133 p. (in Russ.)
8. Mattei J.-L., Le Floc'h M. Percolative behaviour and demagnetizing effects in disordered heterostructures // *J. Magn. & Magn. Mater.* 2003. V. 257. P. 335–345.

9. Baskar D., Adler S.B. High temperature Faraday balance for in situ measurement of magnetization in transition metal oxides // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. № 2. P. 023908.

10. Gopalakrishnan R., Barathan S., Govindarajan D. Magnetic susceptibility measurements on fly ash admixture cement hydrated with groundwater and seawater // Am. J. Mater. Sci. 2012. № 2 (1). P. 32–36.

11. Marcon P., Ostanina K. Overview of methods for magnetic susceptibility measurement // PIERS Proceed. Malaysia, Kuala Lumpur. 2012, March 27–30. P. 420–424.

12. Сандуляк А.А., Сандуляк А.В., Полисмакова М.Н., Киселев Д.О., Сандуляк Д.А. Подход к координации малообъемного образца при реализации пондеромоторного метода определения его магнитной восприимчивости // Российский технологический журнал. 2017. Т. 5. № 2. С. 57–69.

13. Riminucci A., Uhlarz M., De Santis R., Herrmannsdörfer T. Analytical balance-based Faraday magnetometer // J. Appl. Physics. 2017. V. 121. 094701 (1–5).

14. Reutzler S., Herlach D.M. Measuring magnetic susceptibility of undercooled co-based alloys with a Faraday balance // Adv. Eng. Mater. 2001. V. 3. № 1-2. P. 65–67.

9. Baskar D., Adler S.B. High temperature Faraday balance for in situ measurement of magnetization in transition metal oxides // Rev. Sci. Instrum. 2007. V. 78. № 2. P. 023908.

10. Gopalakrishnan R., Barathan S., Govindarajan D. Magnetic susceptibility measurements on fly ash admixture cement hydrated with groundwater and seawater // Am. J. Mater. Sci. 2012. № 2 (1). P. 32–36.

11. Marcon P., Ostanina K. Overview of methods for magnetic susceptibility measurement // PIERS Proceed. Malaysia, Kuala Lumpur. 2012, March 27–30. P. 420–424.

12. Sandulyak A.A., Sandulyak A.V., Polismakova M.N., Kiselev D.O., Sandulyak D.A. An approach for choosing positioning of small volume sample at instantiation ponderomotive Faraday method in determining its magnetic susceptibility // Rossiyskiy tekhnologicheskii zhurnal (Russian Technological Journal). 2017. V. 5. № 2. P. 57–69. (in Russ.).

13. Riminucci A., Uhlarz M., De Santis R., Herrmannsdörfer T. Analytical balance-based Faraday magnetometer // J. Appl. Physics. 2017. V. 121. 094701 (1–5).

14. Reutzler S., Herlach D.M. Measuring magnetic susceptibility of undercooled co-based alloys with a Faraday balance // Adv. Eng. Mater. 2001. V. 3. № 1-2. P. 65–67.

Об авторах:

Сандуляк Анна Александровна, доктор технических наук, профессор кафедры "Приборы и информационно-измерительные системы" Института комплексной безопасности и специального приборостроения ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (107996, г. Москва, ул. Стромынка, д. 20).

Полисмакова Мария Николаевна, кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры "Приборы и информационно-измерительные системы" Института комплексной безопасности и специального приборостроения ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (107996, г. Москва, ул. Стромынка, д. 20).

Киселев Дмитрий Олегович, аспирант кафедры "Приборы и информационно-измерительные системы" Института комплексной безопасности и специального приборостроения ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (1107996, г. Москва, ул. Стромынка, д. 20).

Сандуляк Дарья Александровна, кандидат технических наук, инженер ООО "Градиент М" (107996, г. Москва, ул. Стромынка, д.19, корп. 2).

Сандуляк Александр Васильевич, доктор технических наук, профессор кафедры "Приборы и информационно-измерительные системы" Института комплексной безопасности и специального приборостроения ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (107996, г. Москва, ул. Стромынка, д. 20).

ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА
И НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТКАНЯМ
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ

В.В. Терехин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва 119071, Россия*

@Автор для переписки, e-mail: mendeleevckm@mail.ru

В работе предложены состав и метод нанесения супергидрофобного композиционного покрытия для тканей на основе химически сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС), наночастиц кремнезема (НЧ SiO₂), наночастиц со структурой «полистирольное ядро/SiO₂-оболочка» и фторалкилсилана (ФАС). Определены оптимальные концентрации компонентов, позволяющие получить покрытие с максимальной степенью гидрофобности (170°). Установлено, что разработанная композиция характеризуется пролонгированной износоустойчивостью к различным видам абразивного воздействия, термообработке, воздействию кислот и оснований. Показано, что наблюдаемые эффекты являются следствием комплексного влияния всех составляющих композиции.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, наночастицы, текстильные материалы.

A COATING BASED ON CROSS-LINKED POLYDIMETHYLSILOXANE
AND NANOPARTICLES WITH DIFFERENT MORFOLOGIES
FOR SUPERHYDROPHOBIC TEXTILE FABRICATION

V.V. Terekhin

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow 119071, Russia*

@Corresponding author e-mail: mendeleevckm@mail.ru

A composition and method for applying a superhydrophobic composite coating for fabrics based on chemically crosslinked polydimethylsiloxane (PDMS), silica nanoparticles (SiO₂ NP), composite nanoparticles with “polystyrene core/silica shell structure” and a fluoroalkylsilane (FAS) were proposed. It is shown that the degree of hydrophobicity and durability of the composition are the functions of NP, PDMS and FAS concentration and their ratios. The optimal concentrations of the components for the formation of a coating with a maximum degree of hydrophobicity (water static and sliding contact angle ≈ 170° and 2°, respectively) were determined. It is established that the developed composition is characterized by prolonged wear resistance to various types of abrasive action, heat treatment, exposure to acids and bases. It was experimentally determined that the observed effects are a consequence of the complex influence of all the constituents of the composition.

Keywords: superhydrophobic coatings, nanoparticles, textile materials.

Введение

Супергидрофобные материалы, поверхность которых характеризуется значением краевого угла по воде (θ) более 150° и его малым гистерезисом, привлекают большое внимание исследователей как в фундаментальной, так и в прикладной науке [1–3]. Такие композиции обладают уникальными свой-

ствами: низкой адгезией, способностью к самоочищению, малой смачиваемостью, благодаря которым они используются в таких приложениях, как очистка нефти от попутной воды [4,5], электроэнергетика [6], в создании влагозащитных [7], антикоррозионных [8, 9] и антиобледенительных [10] покрытий и тонкопленочных композиций, применяемых для снижения гидродинамического сопротивления жидкости

в аэрационных установках [11]. На сегодняшний день актуальна задача получения супергидрофобных покрытий не только на поверхности «твердых» конструкционных материалов, но и на поверхности тканей. При этом необходимо, чтобы после гидрофобизации поверхности тканей они также сохраняли высокие влаго- и воздухопроницаемость. Только при выполнении этих условий возможно их комфортное использование для пошива одежды.

Главной проблемой созданных на сегодняшний день супергидрофобных тканей является их низкая износостойкость, что ограничивает их практическое использование. Стандартным подходом, используемым для увеличения срока службы наносимой на ткань композиции, является сшивание его полимерной составляющей и/или формирование ковалентных связей между покрытием и тканью. Так, в [12] предложен одностадийный метод нанесения покрытия из газовой фазы для получения прочных супергидрофобных тканей. Ткани после обработки демонстрировали супергидрофобные свойства, сохранявшиеся даже после 1450 циклов абразивного износа при истирании под давлением 7.8 кПа. В [13] для придания хлопчатобумажной ткани водоотталкивающих свойств использовали метод радиационно-индуцированной привитой полимеризации. Однако в данной работе не проводили испытания износостойчивости полученной композиции. Альтернативный подход, основанный на эффекте самовосстановления супергидрофобных свойств поверхности, предложен в [14]. Покрытие получали нанесением на ткань смеси фторированного децилполиэдрального олигомерного силесквioxсана (ФДПОС) и гидролизованного фторалкилсилана. Такое покрытие не только восстанавливало свои супергидрофобные свойства после химического повреждения, но и имело высокую износостойчивость (как при машинной стирке, так и при абразивной обработке). Однако отметим, что подобный синтез является достаточно сложной синтетической задачей.

На базе классического подхода к созданию композиционных материалов в данной работе для получения супергидрофобного покрытия тканей мы предлагаем использовать матрицу из полидиметилсилоксана (ПДМС), содержащую фторалкилсилан (ФАС), наполненную модифицированными молекулами ФАС наночастицами (НЧ) кремнезема (SiO_2) и композитными НЧ (КНЧ) со структурой «полистирольное ядро/ SiO_2 -оболочка». Данная работа является первой частью комплексного исследования возможности использования композитных наночастиц для придания тканям повышенной износостойчивости за счет самовосстановления физико-химических свойств поверхностного слоя композиции, подвергнутого частичному разрушению, при стиму-

лированном высвобождении гидрофобного полимера, формирующего ядро КНЧ. В ходе исследований определены оптимальные содержания компонентов покрытия и исследована его износостойчивость по отношению к действию абразива.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали: стирол (99.5%), тетрадекафтороктилтриэтоксисилан (ФАС), тетраэтоксисилан (ТЭОС) (98%), раствор гидроксида аммония в воде (30% мас.), 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (АБМПАД) (97%) (все реактивы Sigma-Aldrich, США), ПДМС (компонент А из Sylgard 184 Silicone Elastomer Kit, Dow Corning, США), этанол, серную кислоту, ацетон (все – марки «х.ч.», ООО «Химреактив»), а также деионизованную воду (удельная электропроводность 0.055 мкСм/см). В качестве образцов использовали образец полиэфирной ткани размером 5 см² (плотность 160 г/м²). Перед нанесением композиции образец ткани последовательно промывали ацетоном и этанолом.

Синтез сферических частиц полистирола. Частицы полистирола (ПС) с положительно заряженной поверхностью синтезировали методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола с использованием катионного инициатора – АБМПАД. Необходимое количество стирола (12.5 г) добавляли к 250 г деионизованной воды (сопротивление 18.2 МОм/см, Millipore Direct-Q, Франция) и удаляли из реакционной среды кислород, барботируя через нее азот в течение 30 мин. Реакционную смесь нагревали до 65 °С, после чего добавляли 0.35 г АБМПАД. Реакцию проводили в течение 24 ч при температуре 65 °С и постоянном барботировании азота. Продукты реакции осаждали центрифугированием (8000 об./мин, 10 мин) и многократно промывали метанолом и деионизованной водой. Полученный осадок высушивали на воздухе.

Синтез композитных частиц со структурой «ПС-ядро/ SiO_2 -оболочка». 100 мг частиц ПС диспергировали в 200 мл смеси воды и этанола (35:165 по объему). рН смеси поддерживали на уровне 11 и регулировали введением раствора гидроксида аммония. Затем в реакционную смесь при интенсивном перемешивании добавляли необходимое количество ТЭОС, нагревали ее до 50 °С и перемешивали в течение 3 ч. По окончании реакции КНЧ отмывали от избытка реагентов, четыре раза повторяя цикл осаждение центрифугированием / редиспергирование в воде. Полученный на заключительной стадии осадок высушивали при комнатной температуре.

Синтез наночастиц SiO_2 . Для синтеза НЧ SiO_2 1 мл ТЭОС растворяли в 25 мл этанола. Затем к раствору добавляли раствор гидроксида аммония в 25 мл эта-

нола (0.2% мас.) и инкубировали при интенсивном перемешивании в течение 3 ч при комнатной температуре. Синтезированные НЧ SiO_2 отмывали от избытка реагентов, пять раз повторяя процедуру осаждение центрифугированием / удаление надосадочной жидкости / редиспергирование осадка в этаноле (скорость центрифугирования 5000 об./мин, 10 мин).

Модификация НЧ SiO_2 и КНЧ молекулами ФАС. К дисперсии НЧ SiO_2 или КНЧ в этаноле добавляли 1% мас. ФАС и перемешивали в течение 5 ч. На завершающей стадии лиофилизировывали НЧ и КНЧ, модифицированные молекулами ФАС («НЧ SiO_2 -ФАС» и «КНЧ-ФАС», соответственно), в установке лиофильной сушки (лиофильная сушка Martin Christ Alpha 1-2 LDplus, Германия).

Формирование композиции. На следующем этапе необходимое количество смеси «НЧ SiO_2 -ФАС» и «КНЧ-ФАС» (в соотношении 4:1 по массе) диспергировали в 25 мл ТГФ и к полученной дисперсии при интенсивном перемешивании добавляли сначала 1.12 г ПДМС (в виде части А набора Sylgard 186 elastomer kit), а затем 2.24 г ФАС. Смесь подвергали УЗ-обработке в течение 20 мин, после чего смешивали с 25 мл раствора сшивающего агента (часть В Sylgard186 elastomer kit, 0.12 г) в ТГФ при интенсивном перемешивании. Конечная концентрация НЧ обоих видов в композиции составляла 1% мас. Полученную смесь подвергали УЗ-обработке в течение 15 мин и затем методом распыления через сопло (диаметр отверстия 0.3 мм, i-spray 300, Sawatec, Лихтенштейн) с расстояния 2 см наносили на квадратный образец ткани площадью 5 cm^2 (объем наносимой дисперсии составлял 600 мкл) и выдерживали образцы при комнатной температуре до полного испарения растворителя. После этого образцы подвергали термообработке при 120 °С в течение 25 мин.

Испытания износоустойчивости композиций

Испытания при повторных машинных стирках проводили согласно ГОСТ 9733.4-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам».

Испытания при абразивном воздействии проводили согласно ГОСТ 9913-90 «Материалы текстильные. Методы определения стойкости к истиранию». В качестве модельного абразива использовали образец ткани с предварительно нанесенной по описанному выше протоколу композицией. Абразив помещали на поверхность горизонтально расположенного образца и прикладывали по нормали к его поверхности усилие в 15 кПа. Затем абразив перемешали в горизонтальной плоскости по поверхности образца заданное число раз, периодически измеряя значения статического угла смачивания и угла скольжения.

Исследование устойчивости к действию кислот и оснований. Образец ткани с нанесенной композицией при комнатной температуре выдерживали в водном растворе серной кислоты (рН 1) или растворе КОН (рН 14) и выдерживали в течение суток. Затем образцы извлекали, промывали деионизованной водой и высушивали при комнатной температуре в течение 30 мин.

Исследование устойчивости к повышенным температурам. Образцы выдерживали в кипящей деионизованной воде в течение 60 мин. Затем, после полного охлаждения до комнатной температуры, тщательно промывали водой и высушивали.

Морфологию НЧ и поверхности гидрофобной композиции исследовали методами сканирующей (СЭМ, Quanta 200, FEI, Голландия) и просвечивающей (ПЭМ, Technai G2 20 FEG (FEI, Голландия)) электронной и атомно-силовой микроскопии (АСМ) (Multimode V, Veeco, США).

Размер НЧ измеряли методом динамического светорассеяния. При этом использовали синтезированные золи наночастиц.

Измерения статического угла натекания (θ) и скольжения (θ_{sl}) капель жидкости проводили на установке АСАМ D3 (Apex Instrument, Индия). Для каждого образца проводили 5 измерений (объем капли деионизованной воды составлял 5 мкл) в разных точках поверхности, заметно отстоящих друг от друга. Полученные значения усредняли.

При анализе изображений, полученных методом АСМ в режиме прерывистого контакта, рассчитывали среднее значение шероховатости (r) [15].

Спектрофотометрию образцов в ИК-области спектра проводили на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo, США) при разрешении 1 cm^{-1} с накоплением сигнала (32 скана).

Воздухопроницаемость образцов ткани измеряли согласно методике ГОСТ 12088-77 «Материалы текстильные и изделия из них. Метод определения воздухопроницаемости».

Результаты и их обсуждение

С использованием описанной в экспериментальной части методики были синтезированы НЧ SiO_2 и КНЧ со средним диаметром ≈ 30 и 135 нм, соответственно (значения получены по СЭМ-изображениям, см. рис. 1). Результаты исследований методом ИК-Фурье-спектроскопии показали, что при последующей инкубации дисперсии НЧ в растворе, содержащем 1% мас. ФАС, происходила их модификация молекулами ФАС – после инкубации на спектрах НЧ появлялись полосы поглощения на длинах волн 1200 и 798 cm^{-1} , относящиеся к колебаниям связей С–F и Si–O–Si, соответственно.



Рис. 1. СЭМ-изображение синтезированных КНЧ (а) и ПЭМ-изображение НЧ SiO₂ (б).

Во всех экспериментах использовали полиэфирную ткань. Показано, что после распыления на образец ткани синтезированной композиции степень ее гидрофобности значительно возрастала. Так, если нанесенная на поверхность необработанной ткани капля воды (объемом 5 мкл) полностью впитывалась в ткань, то после обработки – формировала стабильную в течение длительного времени, практически сферическую каплю. В ходе исследований установлено, что максимальная степень гидрофобности образцов ткани после нанесения композиции достигалась при следующих условиях: соотношение по массе НЧ/КНЧ = 4:1, суммарная концентрация НЧ в наносимом на ткань растворе ПДМС – 1% мас. При таких параметрах наносимого на ткань раствора композиции значение $\theta \approx 170^\circ$, что соответствует общепринятому критерию супергидрофобности. Также отметим, что θ_{sl} составлял всего 2° . При отличных от

указанных концентраций компонентов наблюдалось снижение θ и увеличение θ_{sl} .

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения исходной ткани и ткани после нанесения композиции. Видно, что во втором случае на поверхности ткани формировалась полимерная пленка с встроенными в нее «НЧ SiO₂-ФАС» и «КНЧ-ФАС». При этом дополнительно к шероховатости на микромасштабе (образованной волокнами ткани) появлялась и шероховатость на наноуровне, обусловленная присутствующими в поверхностном слое композиции НЧ и КНЧ. Благодаря бимодальности размеров используемых частиц формировалась иерархическая структура, что является одним из ключевых условий супергидрофобности поверхности (см., например, [16]). Анализ результатов АСМ-исследований показал, что после нанесения композиции на образцы величина средней шероховатости поверхности (r) увеличилась почти в 1.5 раза.



Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности полиэфирного волокна до (а) и после нанесения (б) композиции.

На вставках на рис. 2б представлены фотографии нанесенной на образец ткани капли воды и СЭМ-изображение поверхности с большим увеличением.

Износостойчивость сформированного покрытия на основе НЧ и ПДМС под действием абразива исследовали, проводя различное количество повторных тестов согласно методике ГОСТ 9913-90. В качестве модельного использовали образец необработанной исходной ткани. Для симуляции разного по интенсивности абразивного воздействия при проведении экспериментов к образцу прикладывали нормальное к его поверхности давление различной величины – 12 и 15 кПа. На рис. 3 приведены графики зависимостей изменения углов смачивания по воде (статического и динамического) от числа циклов абразивного износа. Установлено, что после проведения 3000 циклов абразивного износа

при обоих значениях давления $\theta \approx 170^\circ$. Дальнейшее увеличение числа циклов абразивного износа привело к постепенному снижению значения θ . Отметим, что при этом образцы по-прежнему сохраняли высокий уровень шероховатости на наномасштабе и, следовательно, супергидрофобные свойства, даже после 30000 циклов воздействия абразива. Так, при давлении 12 кПа после указанного числа циклов $\theta \approx 154^\circ$, а r – 2.0 нм. Скорость снижения θ_{sl} несколько выше аналогичного показателя для θ – спустя 24000 циклов при 12 и 15 кПа изменение θ составило 13 и 17° , соответственно.

Одной из критичных характеристик тканей для их использования в производстве текстильных изде-

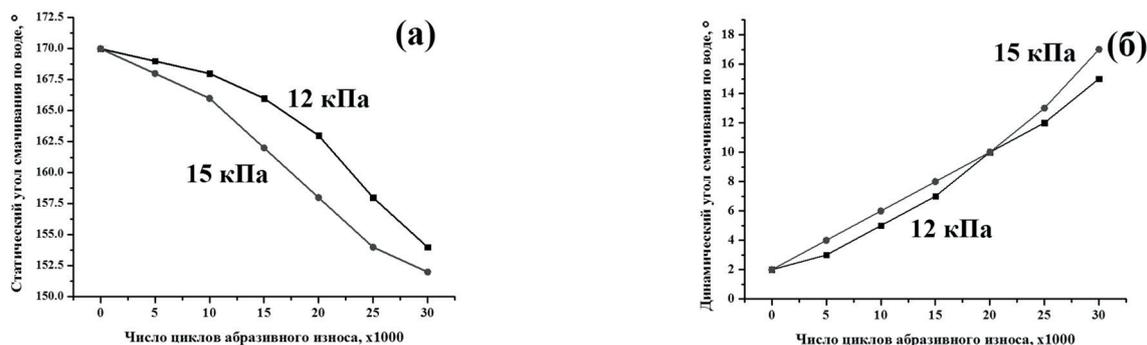


Рис. 3. Зависимость θ (а) и θ_{sl} (б) от числа циклов абразивного износа при разном приложенном по нормали к образцу давлении.

лий является устойчивость к стирке. Количественную оценку этой способности проводили согласно ГОСТ 9733.4-83. Суть метода заключается в проведении заданного числа циклов машинной стирки образцов при стандартизированных условиях. На рис. 4 приведены зависимости θ и θ_{sl} по воде от числа машинных стирок. Видно, что с увеличением числа циклов стирки значение θ постепенно снижалось, и одновременно несколько возрастало значение θ_{sl} . Отметим, что изменение обоих показателей составило менее 5° после 700 циклов стирки (что соответствует примерно 2 годам эксплуатации текстильного изделия). Полученные результаты свидетельствуют о высокой устойчивости разработанного покрытия к мягкому абразивному истиранию. СЭМ-исследования ткани после 700 циклов стирки показали, что поверхность композиции практически полностью сохранила свою морфологию – наблюдался унос некоторого числа встроенных в ПДМС-матрицу НЧ и КНЧ. Также установлено, что разработанная композиция способна сохранять супергидрофобные свойства при термообработке (кипячении в воде). После 7 часов кипячения значение $\theta \approx 167^\circ$.

Образцы ткани, обработанные композицией, характеризовались высокой стойкостью к воздействию сильных кислоты (H_2SO_4 , рН 1) и основания (KOH, рН 14). После инкубации образцов в указанных рас-

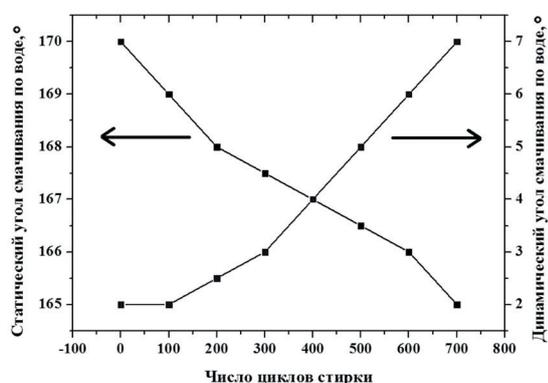


Рис. 4. Изменение значений θ и θ_{sl} в зависимости от числа циклов стирки.

творах в течение 24 ч, последующей промывки водой и сушки при нормальных условиях их значение θ по воде снизилось с исходных $\theta 171^\circ$ до $\theta 167^\circ$ и 165° , соответственно. Анализ СЭМ-изображений поверхности образцов, сделанных после обработки кислотой или щелочью, показал отсутствие значительных морфологических изменений в структуре поверхностного слоя композиции. Вероятно, наблюдаемый эффект объясняется, прежде всего, малой долей смачиваемой растворами кислоты или основания поверхности образцов. По этой же причине обработанные ткани не окрашивались такими распространенными бытовыми загрязнителями, как кофе, фруктовые и ягодные соки. После высушивания 3 мл указанных жидкостей на поверхности ткани ее последующая промывка позволяла полностью удалить образовавшиеся пятна. Для сравнения, ткань без покрытия необратимо окрашивалась всеми перечисленными растворами.

Для оценки вклада каждого из компонентов в степень гидрофобности композиции были проведены дополнительные исследования. Так, нанесение раствора ПДМС в ТГФ на образец ткани с использованием спрей-метода привело к увеличению θ по сравнению с исходной тканью. Максимальное значение θ достигнуто при концентрации ПДМС в растворе 2.5% мас. и составило $\approx 110^\circ$, что значительно ниже уровня супергидрофобности и, тем более, значения θ , достигнутого при нанесении композиции, имевшей в своем составе ФАС, «НЧ SiO_2 -ФАС» и «КНЧ-ФАС». Увеличение концентрации наносимого раствора ПДМС также отрицательно сказывалось на воздухопроницаемости ткани – если исходная ткань характеризовалась воздухопроницаемостью $19.8 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, то после распыления на ее поверхность раствора ПДМС (2% мас.) этот показатель снизился до $14.5 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

При добавлении в раствор ПДМС ФАС (соотношение по массе ФАС/ПДМС = 2:1) θ обработанной ткани составил $\approx 148^\circ$. Увеличение или снижение соотношения ФАС/ПДМС приводило к снижению значения θ (например, $\theta \approx 128^\circ$ при соотношении ФАС/ПДМС = 3:1). Ткань с нанесенной композици-

ей, состоящей из ПДМС и НЧ SiO₂, не модифицированных ФАС, характеризовалась стабильными супергидрофобными свойствами ($\theta \approx 165^\circ$), всего лишь немногим уступающими гидрофобности образцов, обработанных композицией, содержащей и ПДМС, и НЧ, модифицированные ФАС ($\theta = 170^\circ$). Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что супергидрофобность являлась синергетическим эффектом присутствия «НЧ SiO₂-ФАС» и «КНЧ-ФАС» в поверхностном слое композиции, что обеспечивало высокую степень иерархической шероховатости на наноуровне, и химической природы ПДМС и ФАС.

На наш взгляд, основной причиной высокой износоустойчивости композиции являлось высокое содержание в ней НЧ и КНЧ. В результате воздействия абразива происходило небольшое по величине истончение слоя композиции на поверхности ткани (по данным СЭМ-исследований поперечных срезов образцов, примерно на 300 нм, при суммарной толщине нанесенной композиции ≈ 8 мкм). Тем не менее, при уносе встроенных в поверхностный слой композиции НЧ на их месте формировались пустоты (впадины), что также способствовало сохранению высокой степени шероховатости и гидрофобности образцов. В случае больших степеней абразивного разрушения композиции, благодаря ее высокой однородности по толщине, на поверхности оказывался новый ее слой, идентичный исходному по своей морфологии. Отметим, что после 30000 абразивных циклов как для образцов с нанесенным слоем ПДМС (без ФАС, «НЧ SiO₂-ФАС» и «КНЧ-ФАС»), так и для образцов, покрытых композицией ПДМС/ФАС/«НЧ SiO₂-ФАС»/«КНЧ-ФАС», происходило снижение значения θ по воде на одну и ту же величину ($\approx 6^\circ$). Возможно, высокая массовая концентрация НЧ в структуре композиции также позволила сохранить воздухопроницаемость обработанной ткани практически на исходном уровне. До нанесения композиции величина воздухопроницаемости составляла 19.8 см³/(см²·с), а после – 18.2 см³/(см²·с). В заключение отметим, что разработанная композиция может быть нанесена не

только на полиэфирную, но и на любой другой вид ткани или волокнистые материалы.

В [17] показана принципиальная возможность высвобождения полистирола из ядра КНЧ через SiO₂-оболочку. На основании полученных в настоящей работе и в [17] данных на следующем этапе работы будет исследована способность разработанной композиции, нанесенной на ткань, к самовосстановлению гидрофобных свойств, утраченных в результате воздействия абразива (и, следовательно, частичного разрушения композиции). Особое внимание будет уделено условиям протекания этого процесса и его кинетике.

Заключение

В работе предложена рецептура и метод нанесения супергидрофобной композиции для тканей на основе матрицы из химически сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС), наночастиц кремнезема (НЧ SiO₂), композитных НЧ со структурой «ядро-оболочка» (КНЧ) и фторалкилсилана (ФАС). Определены оптимальные концентрации каждого компонента с точки зрения достижения максимальной степени ее гидрофобности. Продемонстрирована высокая износоустойчивость обработанных композицией образцов полиэфирной ткани к различным видам абразивного воздействия, стабильность свойств при термообработке и воздействии кислот и оснований. Установлено, что супергидрофобность является следствием сочетанного влияния всех элементов композиции. При этом нанесение композиционного состава критическим образом не снижало уровень воздухопроницаемости ткани. Полученные результаты позволяют говорить о возможности использования разработанной рецептуры для создания самоочищающихся защитных текстильных материалов и изделий на их основе для различных практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (грант № 15-33-70008_мол_а_мос).

Список литературы:

1. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. V. 13. P. 11–29.
2. Cohen N., Dotan A., Dodiuk H., Kenig S. Thermomechanical mechanisms of reducing ice adhesion on superhydrophobic surfaces // Mater. & Manufact. Proc. 2016. V. 32. P. 9664–9675.
3. Park S., Kim J., Park C.H. Breathable, antistatic and superhydrophobic PET/Lyocell fabric // J. Eng. Fibers and Fabrics. 2015. V. 10. P. 1– 18.

References:

1. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. V. 13. P. 11–29.
2. Cohen N., Dotan A., Dodiuk H., Kenig S. Thermomechanical mechanisms of reducing ice adhesion on superhydrophobic surfaces // Mater. & Manufact. Proc. 2016. V. 32. P. 9664–9675.
3. Park S., Kim J., Park C.H. Breathable, antistatic and superhydrophobic PET/Lyocell fabric // J. Eng. Fibers and Fabrics. 2015. V. 10. P. 1– 18.

4. Pan Q., Wang M., Wang H. Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper meshes // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 6002–6006.
5. Wang C., Yao T., Wu J., Ma C., Fan Z., Wang Z., Cheng Y., Lin Q., Yang B. Facile approach in fabricating superhydrophobic and superoleophilic surface for water and oil mixture separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2009. V. 1. P. 2613–2617.
6. Michael N., Bharat B. Energy transitions in superhydrophobicity: low adhesion, easy flow and bouncing // *J. Phys.: Condensed Matter.* 2008. V. 20. P. 395005.
7. Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J.A., Krupenkin T., Aizenberg J. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets // *ACS Nano.* 2010. V. 4. P. 7699–7707.
8. She Z., Li Q., Wang Z., Li L., Chen F., Zhou J. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228. P. 415–424.
9. Chen Y., Chen S., Yu F., Sun W., Zhu H., Yin Y. Fabrication and anti-corrosion property of superhydrophobic hybrid film on copper surface and its formation mechanism // *Surf. Interf. Anal.* 2009. V. 41. P. 872–877.
10. Kulinich S., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic surfaces: Are they really ice-repellent? // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 25–29.
11. Shi F., Niu J., Liu J., Liu F., Wang Z., Feng X. Q., Zhang X. Towards understanding why superhydrophobic coating is needed by water strider // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2257–2261.
12. Zimmermann J., Reifler F. A., Fortunato G., Gerhardt L.-C., Seeger S. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 3662–3669.
13. Deng B., Cai R., Yu Y., Jiang H., Wang C., Li J., Li L., Yu M., Li J., Xie L., Huang Q., Fan C. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 5473–5477.
14. Wang H., Xue Y., Ding J., Feng L., Wang X., Lin T. Durable, self-healing superhydrophobic and superoleophobic surfaces from fluorinated-decyl polyhedral oligomeric silsesquioxane and hydrolyzed fluorinated alkyl silane // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 11433–11436.
15. Blunt L., Jiang X., Scott P.G. Advanced techniques for assessment surface topography: development of a basis for 3D surface texture standards “surfstand”. London: Kogan Page Science. 2003. 355 p.
16. Barthlott W., Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta.* 1997. V. 202. P. 1–8.

17. Терехин В.В., Шашкова О.Б. Композитные частицы со структурой «полистирольное ядро/ SiO_2 -оболочка» и мезопористые SiO_2 -капсулы на их основе: синтез и высвобождение загруженного вещества // Колл. журн. 2016. Т. 78. №. 6. С. 789–798.

17. Terekhin V.V., Shashkova O.B. Composite particles with the structure of "polystyrene-core/ SiO_2 -shell" and mesoporous SiO_2 -capsules based on them: Synthesis and release of the loaded substance // Kolloidnyi zhurnal (Colloid Journal). 2016. V. 78. P. 789–798. (in Russ.).

Об авторе:

Терехин Владимир Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории поверхностных явлений в полимерных системах ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4).

ЛОГИКО-ИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ПРЕПАРАТОВ
ТАРГЕТНОЙ ТЕРАПИИ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
РАКОВЫХ КЛЕТОК

**В.В. Бурляев¹, А.А. Давыденко^{1,@}, В.Ф. Корнюшко¹, Л.И. Руссу²,
М.В. Мезенцева²**

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии
имени почетного академика Н.Ф.Гамалеи Минздрава России, Москва 123098, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: andrey@darmena.ru

В работе рассматриваются лабораторные доклинические исследования воздействия таргетных противоопухолевых препаратов на жизнедеятельность культур клеток ракового происхождения А-549 (карцинома легкого). Доклинические исследования дают возможность оценить эффективность применения таргетных препаратов, возможные противопоказания и побочные эффекты, чтобы в дальнейшем определиться с объемом клинических испытаний и самой возможностью их проведения. Предлагается разработка информационной поддержки доклинических научных исследований. Рассмотрено применение технологии функционального моделирования для построения логико-информационных моделей в номинации IDEF0. Детализация модели состоит в поэтапном рассмотрении всего процесса исследования. Необходимость информационной поддержки исследований связана с задачами структуризации, хранения и обработки больших объемов экспериментальных данных.

Ключевые слова: информационная поддержка, IDEF0, доклинические исследования, таргетные препараты, раковая клетка, GLP, логико-информационная модель.

LOGICAL-INFORMATION MODEL OF EVALUATION THE IMPACT
OF TARGETED THERAPY DRUGS ON THE BIOLOGICAL ACTIVITY
OF CANCER CELLS

**V.V. Burlyaev¹, A.A. Davydenko^{1,@}, V.F. Korniyushko¹, L.I. Russu²,
M.V. Mezentseva²**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

²N.F. Gamaleya Federal Research Center of Epidemiology and Microbiology of the Ministry
of Health of the Russian Federation, Moscow 123098, Russia

@ Corresponding author e-mail: andrey@darmena.ru

The paper deals with laboratory preclinical studies of the impact of targeted anticancer drugs on the life of A-549 cell cultures of the cancer origin (lung carcinoma). Preclinical studies enable evaluating the effectiveness of targeted therapy drugs, possible contraindications and side effects in order to determine in future the scope of clinical trials and the possibility of performing them. It is proposed to develop information support of preclinical research. In this work the use of functional modeling technology for building a logic-information model in the category of IDEF0 is

considered. For detailed elaboration of the model it is necessary to review step-by-step the whole research process. The necessity of creating the information support is connected to the tasks of structuring, storage and processing large amounts of experimental data.

Keywords: *information support, IDEF0, preclinical studies, targeted therapy drugs, cancer cell, GLP, logical-information model.*

Распоряжением Правительства РФ № 2511-р от 24 декабря 2012 года утверждена «Государственная программа развития здравоохранения Российской Федерации».

Одним из важных направлений Программы является проблема информатизации здравоохранения. Для ее реализации была разработана «Концепция информатизации здравоохранения», в основе которой – создание отраслевой информационной системы¹. При этом предполагается формирование единых справочных информационных баз данных и блока персонифицированного учета потребителей медицинской помощи для планирования объемов помощи, сбора более качественной статистики и отчетности.

Следует заметить, что, несмотря на определенные экономические трудности, переживаемые страной в последнее время, отдельные элементы проекта информатизации здравоохранения страны успешно реализуются. Так, с 2011 года российское здравоохранение довольно успешно переходит на электронные медицинские карты и удаленную запись к врачам через Internet. Успешно внедряются типовые системы управления персоналом, управления заказами и материально-техническим снабжением медицинскими материалами и оборудованием, управления запасами лекарственных средств и медицинского оборудования на типовых системах ИС. Разработаны специально для медицинских учреждений и успешно внедряются типовые подсистемы «ИС:Медицина. Поликлиника», «ИС:Медицина. Стационар», «ИС:Медицина. Больничная аптека», «ИС:Медицина. Клиническая лаборатория» и другие².

Однако есть область разработки и применения информационных технологий, где, по-видимому, еще долго не удастся предложить типовых решений. Это проблема разработки:

- автоматизированных рабочих мест (АРМ) врачей-специалистов;
- организация информационного взаимодействия внутри учреждения среднего медицинского персонала, научных сотрудников, сотрудников приемного отделения, лаборатории, диагностических кабинетов, аптеки.

¹Приказ Минздравсоцразвития России от 28 апреля 2011 г. № 364 «Об утверждении Концепции создания единой государственной информационной системы в сфере здравоохранения».

²Интернет-источник <http://solutions.1c.ru/catalog>.

Для разработки этих элементов информатизации практически нет типовых решений, что связано с большим разнообразием задач, и в каждом отдельном случае необходима разработка эксклюзивной информационной системы. Для этого используются методы системного анализа, в том числе методологии системного моделирования SADT, моделирования потоков данных DFD, проектирования баз данных IDEF1X, методологии семейства ICAM (IDEF0, IDEF1X) [1].

В работе рассмотрено применение технологии функционального моделирования для построения логико-информационных моделей в номинации IDEF0 для разработки информационной поддержки исследования инновационных лекарственных препаратов таргетной онкотерапии.

Одной из актуальных проблем современной медицины является дальнейшее совершенствование существующих и разработка новых методов диагностики и лечения злокачественных новообразований. Одним из современных методов лечения является таргетная терапия – лечение опухолей с помощью препаратов, действующих непосредственно на клетку-мишень и минимально воздействующих на здоровые клетки. Таргетная терапия основана на изучении и понимании молекулярных механизмов развития той или иной опухоли и разработке препаратов, непосредственно влияющих на специфическую молекулу, которая связана с ростом опухолевых клеток [2, 3]. Препараты таргетной терапии гораздо менее токсичны, чем химиопрепараты, поэтому могут быть применены в тех случаях, когда химиотерапия противопоказана, например, в отношении пожилых или находящихся в тяжелом состоянии пациентов. Кроме того, эти препараты могут быть использованы, когда пациент страдает онкологическим заболеванием, не чувствительным к традиционной химиотерапии.

Процесс создания таргетного лекарства очень долгий и трудоемкий. Он включает в себя множество испытаний в центре доклинических исследований, без которых невозможно появление препарата на рынке. Именно доклинические исследования таких препаратов являются основой для проведения в дальнейшем дорогостоящих клинических испытаний.

Эти исследования дают возможность оценить эффективность применения таргетных препаратов, противопоказания и побочные эффекты, чтобы в дальнейшем определиться с объемом клинических испытаний и самой возможностью их проведения.

Кроме того, с помощью этих исследований определяют дозозависимость эффектов лекарства. Именно доклинические исследования дают возможность узнать максимально возможную безопасную дозу, а также целесообразность ее повышения.

Проведение доклинических исследований обязательно сопровождается подробным отчетом обо всех важных аспектах проведенной работы, в том числе о способах введения препарата, применяемых концентрациях, он также содержит обработанные данные полученных результатов. Кроме того обосновываются предполагаемые дозы препарата для будущих клинических испытаний.

Одной из особенностей таких доклинических испытаний является то, что они проводятся с использованием международной системы качества и безопасности испытаний лекарственных средств GLP (надлежащая лабораторная практика), в частности, по национальному стандарту РФ «Принципы надлежащей лабораторной практики»³. Кроме того, они проводятся в соответствии с «Правилами надлежащей лабораторной практики евразийского экономического союза в сфере обращения лекарственных средств»⁴.

Доклинические исследования проводятся по утвержденному разработчиком лекарственного средства плану с ведением протокола и составлением отчета о результатах доклинического исследования [4].

В нашей работе рассматриваются лабораторные доклинические исследования воздействия таргетных противоопухолевых препаратов на жизнедеятельность культур клеток ракового происхождения А-549 (карцинома легкого), в рамках которых изучаются факторы, оказывающие наибольшее цитологическое воздействие на клетки в исследуемых культурах. Характерной особенностью данных исследований является выбор эта-

лонных раковых клеток из коллекции культур тканей, хранящейся в Федеральном научно-исследовательском центре эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи.

Предполагается разработка информационной поддержки доклинических научных исследований, обеспечивающей прогнозирование противоопухолевого эффекта таргетных препаратов. Необходимость создания информационной поддержки исследований связана с задачами структуризации, хранения и обработки больших объемов экспериментальных данных.

Первым этапом построения поддержки доклинических научных исследований является построение вербальной (семантической) модели, представленной в таблице.

В основе проектирования информационной поддержки лежит логико-информационная модель, описывающая методику проведения доклинических испытаний. Для построения такой модели была использована методология IDEF0⁵. Методология IDEF0 и ранее использовалась в научных исследованиях, связанных с созданием новых лекарственных препаратов [5].

Модель, построенная в рамках методологии IDEF0, представляет собой совокупность графических диаграмм, иерархически упорядоченных от обобщенного описания к частному. Графическая диаграмма – главный компонент модели. Каждая графическая диаграмма состоит из функциональных блоков и соединяющих их стрелок. На наиболее общем уровне модель состоит из одного функционального блока, на вход которого поступают исходные таргетные препараты и данные из коллекции культур тканей Федерального научно-исследовательского центра эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи. На выходе должна быть сфор-

Семантическая модель процесса исследования инновационных лекарственных препаратов таргетной онкотерапии в табличной форме

Функции	Документы (методики и стандарты)	Выполняемые операции
Изготовление среды культивирования раковых клеток и подготовка к исследованиям	Методика проведения испытаний, стандарты GLP	Рассеивание подготовленных раковых клеток в луночную панель и инкубация в термостате
Изучение пролиферативной клеточной активности при воздействии препарата	Методика проведения испытаний, стандарты GLP	Инкубация клеток с препаратом, проведение МТТ-теста, оценивание жизнеспособности раковых клеток по интенсивности окраски раствора по оптической плотности
Изучение изменения функциональной активности раковых клеток	Методика проведения испытаний, стандарты GLP	Определение активности мРНК цитокинов методом обратной транскрипции и полимеразной цепной реакции (ОТ-ПЦР), регистрация результатов ОТ-ПЦР электрофоретически, идентификация нуклеотидных последовательностей
Математическая обработка результатов исследований	Методика проведения испытаний, стандарты GLP	Статистический анализ

³ГОСТ 33647-2015 Принципы надлежащей лабораторной практики (GLP). М.: Стандартинформ, 2016.

⁴Интернет-источник <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/txnnreg/deptexreg/konsultComitet/Documents/GLP версия 3.pdf>

⁵Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.

мирована математическая прогностическая модель воздействия препарата на раковые клетки (рис. 1).

Дальнейшая детализация модели состоит в поэтапном рассмотрении всего процесса исследования. Результаты информационного моделирования представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что каждый этап описан в виде функционального блока. В процессе детализации выявлены информационные взаимосвязи между этапами.

Рассмотрим дальнейшую детализацию каждого из этапов.

Модель этапа подготовки материалов представлена на рис. 3. На входе соответствующего функционального блока – препарат и эталонные раковые клетки, на

выходе – подготовленные материалы для исследования.

На этапе подготовки материалов выполняются следующие операции

- подготовка препарата в заданных разведениях;
- подготовка раковых клеток в заданной концентрации и заданного объема;
- рассеивание подготовленных раковых клеток в специальную луночную панель;
- инкубация в термостате с CO₂ при 37 °С;
- внесение препарата в заданных концентрациях в лунки через 24 ч.

Подготовленные материалы являются исходными для 2-го и 3-го этапов.



Рис. 1. Обобщенная модель проведения доклинических испытаний таргетного препарата.



Рис. 2. Детализированная модель проведения доклинических испытаний таргетного препарата.

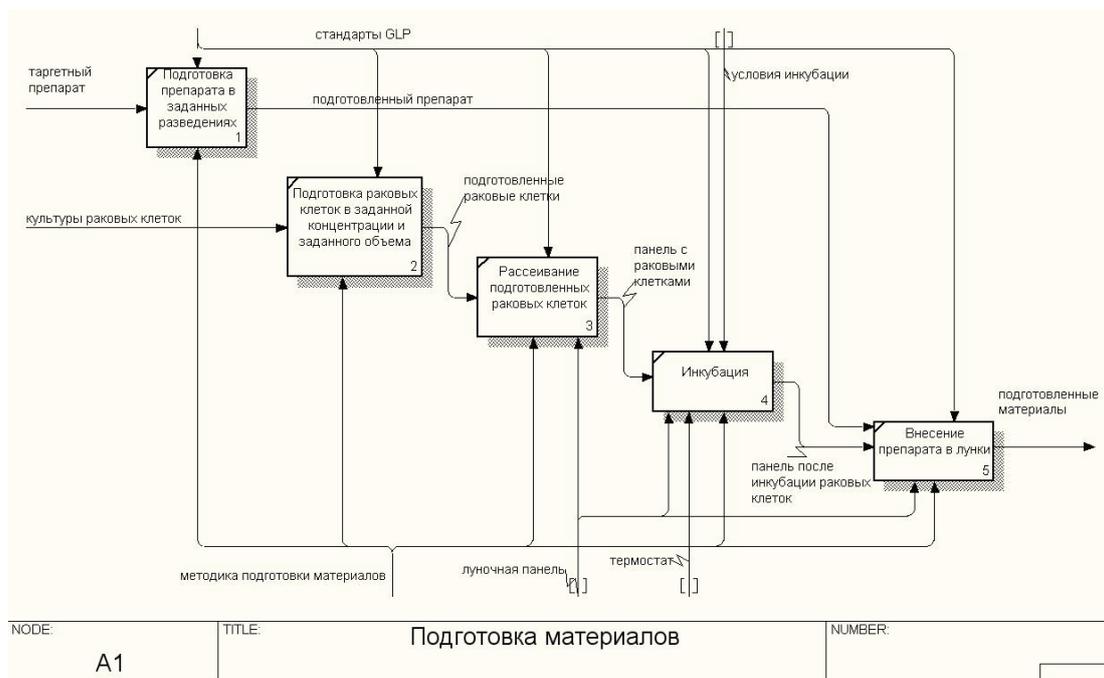


Рис. 3. Модель этапа «Подготовка материалов».

Для измерения выживаемости клеток используется метод МТТ [6, 7], который включен в большинство протоколов методов молекулярной биологии и медицины. В его основе лежит реакция восстановления желтой соли тетразолия (МТТ) митохондриальными дегидрогеназами живых клеток до пурпурных кристаллов формазана, которые нерастворимы в водной среде обитания клеток. Кристаллы формазана (МТТ-ф) растворяют в ДМСО или в смеси HCl–изопропанол и определяют колориметрически. Эта процедура убивает живые клетки. Преимуществами данного метода является экономичность и отличная воспроизводимость результатов.

На 2-м этапе выполняются следующие операции:

- инкубация клеток с препаратом в течение 2, 24 и 48 ч в термостате CO₂ при 37 °С;
- проведение МТТ-теста;
- оценивание жизнеспособности раковых клеток по интенсивности окраски раствора (по оптической плотности).

Результаты выполнения этого этапа документируются в виде таблиц, фиксирующих оценку жизнеспособности раковых клеток при воздействии препарата заданной концентрации и в заданном разведении. Модель этапа показана на рис. 4.

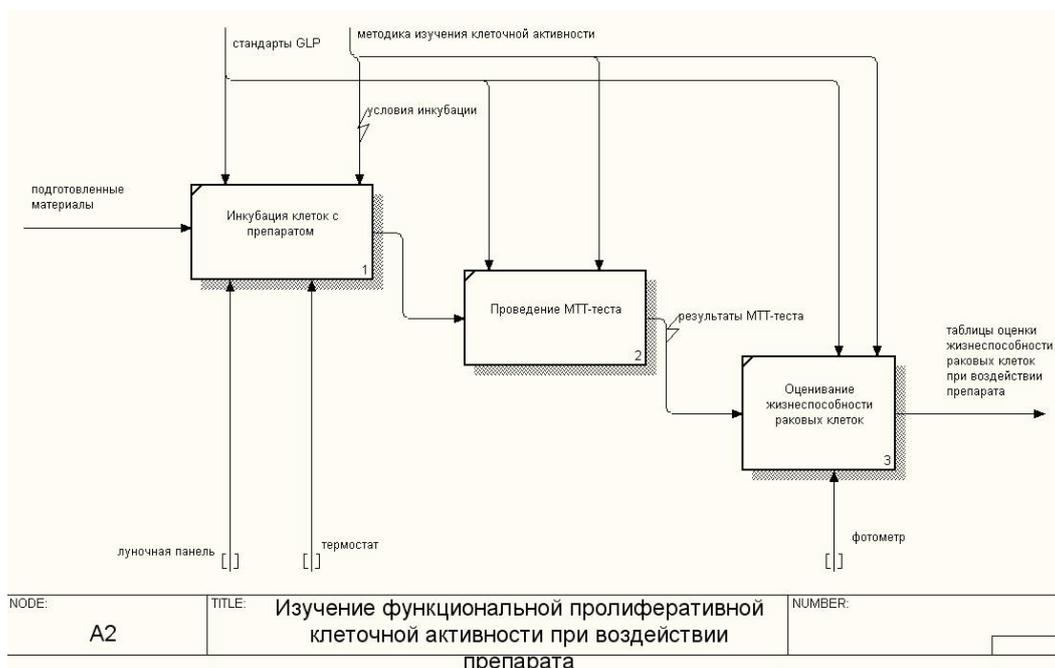


Рис. 4. Модель изучения пролиферативной клеточной активности при воздействии препарата.

На следующем этапе происходит поиск молекулярных факторов или иммунологических параметров, предсказывающих чувствительность к иммунотерапии. Полученные за последние несколько лет данные о состоянии иммунной системы у онкологических больных свидетельствуют, что рост большинства злокачественных новообразований сопровождается определенными нарушениями иммунного ответа. Эти данные послужили основанием для использования методов цитокинотерапии как самостоятельного метода, так и в составе комплексного лечения злокачественных новообразований.

Современная диагностика цитокинов требует наличия точных и чувствительных методов их измерения. Несмотря на большое число методик, разработанных для определения уровня цитокинов в клетках, тканях и биологических жидкостях, не все они удовлетворяют требованиям точности, чувствительности, воспроизводимости, доступности, простоты исполнения и низкой стоимости проведения анализа. Кроме того, для характеристики цитокинового статуса наиболее целесообразным является одновременное измерение нескольких цитокинов в одном эксперименте.

Определение уровня продукции мРНК цитокинов производится методом полимеразной цепной

реакции с обратной транскрипцией (ОТ-ПЦР) [8]. Это самый чувствительный метод для обнаружения мРНК в настоящее время.

Перед ПЦР проводят на матрице мРНК синтез одноцепочечной ДНК с помощью обратной транскриптазы и получают одноцепочечную комплементарную ДНК (кДНК), которая используется в качестве матрицы для ПЦР. Суть метода ПЦР состоит в том, что определенные участки ДНК в процессе повторяющихся температурных циклов многократно копируются (амплификация). При каждом цикле амплификации синтезированные ранее фрагменты снова копируются ДНК-полимеразой. Поэтому происходит увеличение количества специфических фрагментов ДНК в миллиарды раз.

На 3-м этапе выполняются следующие операции:

- определение уровня продукции мРНК цитокинов методом обратной транскрипции и полимеразной цепной реакции;
- регистрация результатов ОТ-ПЦР электрофоретически;
- идентификация нуклеотидных последовательностей маркером для электрофореза «PROMTGA».

Модель этапа представлена на рис. 5.

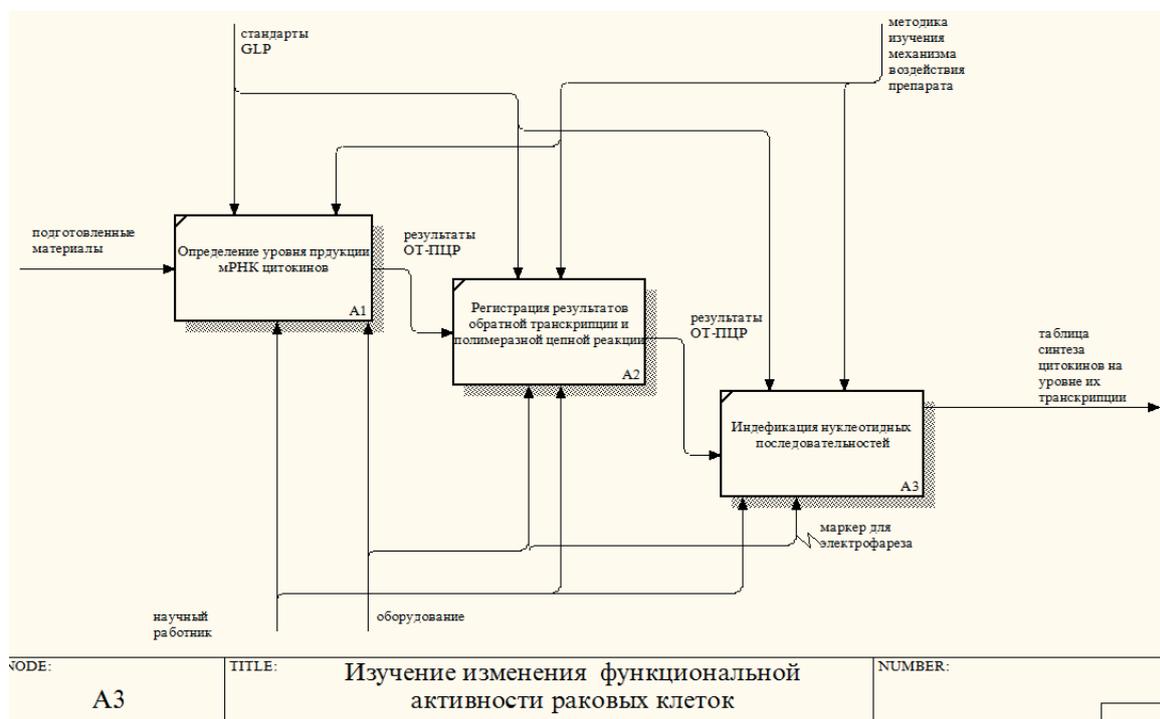


Рис. 5. Модель изучения изменения функциональной активности раковых клеток.

Финальным этапом является математический анализ полученных результатов. Для проверки и количественного анализа взаимосвязей между груп-

пами цитокинов и пролиферативной активностью раковых клеток использован статистический анализ. При выборе методов статистического анализа

были учтены характерные особенности исследуемой задачи. Отметим, что многочисленными исследованиями доказан синергизм действия цитокинов на клетки. Многие иммунные реакции обусловлены согласованным действием нескольких цитокинов. При этом одни цитокины способны усиливать или ослаблять продукцию других цитокинов. Поэтому при анализе влияния уровней транскрипции цитокинов на пролиферативную активность раковых клеток необходимо учитывать синергическое взаимодействие цитокинов. Таким образом, важным этапом исследований является отбор групп цитокинов, влияние которых должно анализироваться совместно. Ряд таких комбинаций выявлен и изучен при исследовании механизмов взаимодействия ци-

токинов с клетками, другие могут быть сформированы в качестве гипотез в процессе анализа экспериментальных данных. В качестве базового объекта статистического анализа использованы таблицы сопряженности. Детализация этого этапа подробно описана в [9, 10].

В результате проведенных исследований показано, что предложенные логико-информационные модели доклинических исследований являются достаточно эффективными и могут быть использованы при оценке влияния противоопухолевых таргетных препаратов на пролиферативную активность раковых клеток. Необходимо отметить, что слабым звеном в информатизации технологии доклинических исследований является отсутствие баз экспериментальных данных.

Список литературы:

1. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 196 с.
2. Laroix M. Targeted Therapies in Cancer. NY: Nova Science Publishers, 2014.
3. Брюзгин В.В., Платинский Л.В. Роль цитокинов в химиотерапии злокачественных опухолей: практика применения цитокиновых препаратов Рефнот и Ингарон при распространенных опухолевых процессах с множественными метастазами // Современная онкология. 2014. Т. 16. № 11. С. 2–7.
4. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая / под ред. А.Н. Миронова. М.: Гриф и К, 2012. 944 с.
5. Бурляева Е.В., Миронова Н.А. Функциональное моделирование производства нового фотосенсибилизатора третьего поколения для фотодинамической терапии рака // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 95–100.
6. Харбиев Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. М.: Медицина, 2005. 832 с.
7. Chomezynski P., Sacchi N. Single-step method of RNA isolation by acid guanidinium thycyoanate-phenol-chloroform extraction // *Analyt. Biochem.* 1987. V. 162. P. 156–159.
8. Gelder C.M., Thomas P.S., Yates D.H., Adcock I.M., Morrison J.F.J., Barnes P. Cytokine expression in normal, atopic and asthmatic subject using the combination of sputum induction and the polymerase chain reaction // *Thorax.* 1995. V. 50. P. 1033–1037.
9. Бурляев В.В., Давыденко А.А. Индуктивный вывод в информационной системе прогнозирования противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии // Информационные и телекоммуникационные технологии. 2016. № 29. С. 3–8.

References:

1. Burlyayeva E.V., Kolybanov K.Yu., Panova S.A. Informational support of decision-making systems at industrial enterprises of the chemical profile. M.: MITHT Publ., 2013. 196 p. (in Russ.).
2. Laroix M. Targeted Therapies in Cancer. NY: Nova Science Publishers, 2014.
3. Bryuzgin V.V., Platinskiy L.V. The role of cytokines in the chemotherapy of malignant tumors: the practice of the use of cytokine drugs Refnot and Inharon in widespread tumor processes with multiple metastases // *Sovremennaya onkologiya (Modern Oncology)*. 2014. V. 16. № 11. P. 2–7. (in Russ.).
4. Guidelines for pre-clinical trials of medicinal products. Part One / ed. A.N. Mironov. M.: Grif and K, 2012. 944 p. (in Russ.).
5. Burlyayeva E.V., Mironova N.A. Functional modeling production of the new third-generation photosensitizer for photodynamic therapy of cancer // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2013. V. 8. № 2. P. 95–100. (in Russ.).
6. Kharbiev R.U. Manual on experimental (preclinical) study of new pharmacological substances. M.: Meditsina Publ., 2005. 832 p. (in Russ.).
7. Chomezynski P., Sacchi N. Single-step method of RNA isolation by acid guanidinium thycyoanate-phenol-chloroform extraction // *Analyt. Biochem.* 1987. V. 162. P. 156–159.
8. Gelder C.M., Thomas P.S., Yates D.H., Adcock I.M., Morrison J.F.J., Barnes P. Cytokine expression in normal, atopic and asthmatic subject using the combination of sputum induction and the polymerase chain reaction // *Thorax.* 1995. V. 50. P. 1033–1037.
9. Burlyayev V.V., Davydenko A.A. Inductive inference at the information system for predicting an antitumor effect of targeted immunotherapy agents // *Informatsionnye i telekommunikatsionnye tekhnologii (Information and Telecommunication*

10. Бурляев В.В., Давыденко А.А., Николаева О.М., Руссу Л.И., Мезенцева М.В. Прогностическая модель противоопухолевого эффекта таргетных препаратов иммунотерапии // Тонкие хим. технологии. 2016. № 4. С. 69–74.

Technologies). 2016. № 29. P. 3–8. (in Russ.).

10. Burlyayev V.V., Davydenko A.A., Nikolaeva O.M., Russu L.I., Mezentseva M.V. Prognostic model antitumor effect of targeted therapies immunotherapies // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. № 4. P. 69–74. (in Russ.).

Об авторах:

Бурляев Валерий Викторович, кандидат технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Давыденко Андрей Александрович, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Корнюшко Валерий Федорович, доктор технических наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Руссу Леонид Иванович, научный сотрудник лаборатории культур тканей ФГБУ ФНИЦЭМ имени Н.Ф. Гамалеи Минздрава РФ (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18).

Мезенцева Марина Владимировна, доктор биологических наук, руководитель лаборатории культур тканей ФГБУ ФНИЦЭМ имени Н.Ф. Гамалеи Минздрава РФ (123098, Россия, Москва, ул. Гамалеи, д. 18).

**ИНТЕГРАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДЛЯ ТРЕТЬЕЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ
НЕСТАЦИОНАРНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С НЕПРЕРЫВНЫМ СПЕКТРОМ
СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ**

Э.М. Карташов

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия*

@ Автор для переписки, e-mail: kartashov@mitht.ru

Развита математическая теория построения интегрального преобразования и формулы обращения для него для третьей краевой задачи в области с непрерывным спектром собственных значений. Метод основан на операционном решении исходной задачи с начальной функцией общего вида, удовлетворяющей условию Дирихле, и однородному граничному условию третьего рода. На основе полученных соотношений предложена серия аналитических решений третьей краевой задачи для уравнения параболического типа в различных эквивалентных функциональных формах. Предложено интегральное представление аналитических решений третьей краевой задачи при общей форме записи краевых функций в исходной постановке задачи. Выведена соответствующая функция Грина.

Ключевые слова: *третья краевая задача, полуограниченная область, интегральное преобразование, формула обращения, аналитические решения.*

**INTEGRAL TRANSFORMATION FOR THE THIRD BOUNDARY-VALUE PROBLEM OF
NON-STATIONARY HEAT CONDUCTIVITY WITH A CONTINUOUS SPECTRUM OF
EIGENVALUES**

E.M. Kartashov

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia*

@ Corresponding author e-mail: kartashov@mitht.ru

The mathematical theory of constructing an integral transformation and the inversion formula for it for the third boundary value problem in a domain with a continuous spectrum of eigenvalues are developed. The method is based on the operational solution of the initial problem with an initial function of general form satisfying the Dirichlet condition and a homogeneous boundary condition of the third kind. On the basis of the obtained relations, a series of analytical solutions of the third boundary value problem for a parabolic equation in various equivalent functional forms is proposed. An integral representation of the analytic solutions of the third boundary-value problem is proposed for the general form of the representation of boundary-value functions in the initial formulation of the problem. The corresponding Green's function is written out.

Keywords: *the third boundary value problem, semi-bounded domain, integral transformation, formula of treatment, analytical solutions.*

Метод интегральных преобразований, развитый автором в [1–3], основан на решениях спектральных задач на собственные значения и собственные функции. Исторически этот метод возник позднее метода разделения переменных, а метод конечных интегральных преобразований появился лишь недавно (в середине 30-х годов прошлого столетия). Несмотря на достигнутые успехи в этой области, ряд вопросов до сих пор остаются мало изученными. В частности, недостаточно развита теория интегральных преобразований для уравнений параболического типа в области $\Omega = (x > 0, t > 0)$, с условием теплообмена на границе области. Традиционный подход на основе классических представлений математической физики, связанный со сложными вычислениями спектральной функции задачи Штурма-Лиувилля [4, 5], затрудняет построение как самого интегрального преобразования, так и формулы обращения для него.

Решению этой проблемы посвящена настоящая публикация. Излагается новый (самостоятельный)

подход, позволяющий значительно сократить вычислительные затраты по сравнению с известными расчетными схемами. Выбор указанной выше области с граничным условием третьего рода на границе имеет важное значение для многих практических приложений [6–8], в частности: в вопросах исследования нестационарного характера теплового слоя при пузырьковом кипении и турбулентном теплопереносе с помощью модели проникновения; при изучении процессов теплопроводности в рабочих лопатках газовых турбин в одномерном пространственном приближении; при исследовании температуры коры Земли, периодически нагреваемой Солнцем, в теории автоматических систем регуляции температуры; при теплопередаче через тонкую поверхностную пленку в условиях вынужденной конвекции или излучения и т.д.

Пусть $T(x, t)$ – температурное поле в Ω , $\Phi_0(x)$ – начальная температура, h – коэффициент теплообмена границы области со средой температуры $T_c = const$. Введем безразмерные переменные

$$z = x/l, \tau = at/l^2, Bi = hl, f(z) = \frac{\Phi_0(x) - T_0}{T_c - T_0}, W(z, \tau) = \frac{T(x, t) - T_0}{T_c - T_0}, \tag{1}$$

где T_0, l – масштабные величины. Рассмотрим задачу

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2}, z > 0, \tau > 0, \tag{2}$$

$$W(z, \tau)|_{\tau=0} = f(z), z \geq 0, \tag{3}$$

$$\frac{\partial W}{\partial z}|_{z=0} = BiW|_{z=0}, \tau > 0, |W(z, \tau)| < \infty, z \geq 0, \tau \geq 0. \tag{4}$$

Принципиальным моментом в развитии подхода является наличие в (4) однородного граничного условия. После построения интегрального преобразования, формулы обращения для него и изображения оператора справа в (2) указанное ограничение в (4) снимается. Предполагается также, что все функции в (1)–(4) достаточно гладкие и все формальные операции оправданы. Введем новую функцию

$$U(z, \tau) = W(z, \tau) - \frac{1}{Bi} \frac{\partial W(z, \tau)}{\partial z}. \tag{5}$$

Тогда имеем для функции $U(z, \tau)$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}, z > 0, \tau > 0, \tag{6}$$

$$U(z, \tau)|_{\tau=0} = f(z) - \frac{1}{Bi} \frac{df(z)}{dz}, z \geq 0 \tag{7}$$

$$U(z, \tau)|_{z=0} = 0, \tau > 0, \tag{8}$$

$$|U(z, \tau)| < \infty, z \geq 0, \tau \geq 0. \tag{9}$$

Операционный метод приводит к решению задачи (6)–(9) в виде:

$$\begin{aligned} U(z, \tau) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty f(z') \left\{ \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] - \exp\left[-\frac{(z'+z)^2}{4\tau}\right] \right\} dz' - \frac{1}{2Bi\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \frac{df(z')}{dz'} \left\{ \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] - \exp\left[-\frac{(z'+z)^2}{4\tau}\right] \right\} dz' = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty f(z') \left\{ \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] - \exp\left[-\frac{(z'+z)^2}{4\tau}\right] \right\} dz' + \frac{1}{2Bi\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty f(z') \left\{ -\frac{(z'-z)}{2\tau} \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] + \frac{(z'+z)}{2\tau} \exp\left[-\frac{(z'+z)^2}{4\tau}\right] \right\} dz'. \end{aligned} \tag{10}$$

Используем далее соотношения:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \exp(-\xi^2\tau) \cos \xi(z'-z) d\xi$$

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \frac{(z'-z)}{2\tau} \exp\left[-\frac{(z'-z)^2}{4\tau}\right] = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \xi \exp(-\xi^2\tau) \sin \xi(z'-z) d\xi .$$

Тогда решение (10) запишется в виде:

$$U(z, \tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f(z') dz' \int_0^\infty \exp(-\xi^2\tau) \sin \xi z' \sin \xi z d\xi + \frac{1}{Bi} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty f(z') dz' \int_0^\infty \xi \exp(-\xi^2\tau) \sin \xi z \cos \xi z' d\xi \quad (11)$$

Находим из (5), учитывая (4):

$$W(z, \tau) = Bi \int_0^\infty U(z+y, \tau) \exp(-Biy) dy . \quad (12)$$

Подставляя (11) в (12) и вычисляя внутренние интегралы, находим:

$$W(z, \tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \exp(-\xi^2\tau) \frac{\xi \cos \xi z + Bi \sin \xi z}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} d\xi \int_0^\infty f(z') \frac{\xi \cos \xi z' + Bi \sin \xi z'}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} dz' . \quad (13)$$

При $\tau = 0$ из (13) приходим к важному соотношению:

$$f(z) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \cos \xi z + Bi \sin \xi z}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} d\xi \int_0^\infty f(z') \frac{\xi \cos \xi z' + Bi \sin \xi z'}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} dz' . \quad (14)$$

В этом соотношении ядро интегральной формулы есть

$$\Psi(\xi, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\xi \cos \xi z + Bi \sin \xi z}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} \right] . \quad (15)$$

Равенство (14) выражает следующую теорему: если

$$\bar{W}(\xi, \tau) = \int_0^\infty \Psi(\xi, z) W(z, \tau) dz \quad (16)$$

$$\int_0^\infty \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} \Psi(\xi, z) dz = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\xi}{(Bi^2 + \xi^2)^{1/2}} \left[\frac{\partial W(z, \tau)}{\partial z} - Bi W(z, \tau) \right]_{\xi=0} - \xi^2 \bar{W}(\xi, \tau) . \quad (18)$$

Таким образом, получены все необходимые соотношения, а именно: интегральное преобразование (16), формула обращения для него (17) и изображение оператора второго порядка (18). Эти соотношения позволяют записать точное аналитическое решение третьей краевой задачи для уравнения (2) с заданными неоднородностями в виде функций общего вида как в самом

является интегральным преобразованием функции $W(z, \tau)$, то формула обращения для преобразования (16) имеет вид:

$$W(z, \tau) = \int_0^\infty \Psi(\xi, z) \bar{W}(\xi, \tau) d\xi . \quad (17)$$

При этом изображение оператора справа в уравнении (2) имеет вид:

уравнении, так и в краевых условиях (3)–(4).

Интегральную формулу (14) запишем в виде

$$f(z) = \int_0^\infty \Psi(\xi, z) d\xi \int_0^\infty f(z') \Psi(\xi, z') dz' \quad (19)$$

и покажем ее справедливость иным подходом. Имеем:

$$\Psi(\xi, z) \Psi(\xi, z') = \frac{2}{\pi} \frac{Bi \xi \sin \xi(z+z') - Bi^2 \cos \xi(z+z')}{Bi^2 + \xi^2} + \frac{2}{\pi} \cos \xi z \cos \xi z' .$$

При этом:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Bi\xi \sin \xi(z+z') - Bi^2 \cos \xi(z+z')}{Bi^2 + \xi^2} d\xi = \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Bi\xi \exp[i\xi(z+z')]}{Bi^2 + \xi^2} d\xi - \frac{Bi^2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[i\xi(z+z')]}{Bi^2 + \xi^2} d\xi = \frac{Bi}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[i\xi(z+z')]}{\xi + iBi} d\xi = 0,$$

если $Bi > 0, z + z' > 0$ [9].

Отсюда следует, что

$$\int_0^{\infty} \Psi(\xi, z) d\xi \int_0^{\infty} f(z') \Psi(\xi, z') dz' = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(z') dz' \int_0^{\infty} \frac{Bi\xi \sin \xi(z+z') - Bi^2 \cos \xi(z+z')}{Bi^2 + \xi^2} d\xi + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \cos \xi z d\xi \int_0^{\infty} f(z') \cos \xi z' dz' = f(z). \tag{20}$$

В последнем равенстве использована теория интегралов Фурье [9]. Разумеется, что приведенными интегральными соотношениями (19)–(20) можно пользоваться лишь при условии, если $f(z)$ удовлетворяет условиям Дирихле в интервале $(0, \infty)$ и когда интеграл

$$\int_0^{\infty} |f(z)| dz < \infty, \tag{21}$$

то есть абсолютно сходится.

Обратимся к решению задачи (2)–(4) в виде (13), имея в виду практическую направленность указанной задачи для многих приложений [3, 8]. Запишем (13) в виде:

$$W(z, \tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(z') dz' \int_0^{\infty} \exp(-\xi^2 \tau) \frac{(\xi \cos \xi z + Bi \sin \xi z)(\xi \cos \xi z' + Bi \sin \xi z')}{Bi^2 + \xi^2} d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^{\infty} f(z') \left\{ \left[\exp\left(-\frac{(z-z')^2}{4\tau}\right) + \exp\left(-\frac{(z+z')^2}{4\tau}\right) \right] - Bi \exp[Bi^2\tau + Bi(z+z')] \Phi^*\left(\frac{z+z'}{2\sqrt{\tau}} + Bi\sqrt{\tau}\right) \right\} dz'. \tag{22}$$

Рассмотрим в (22) случай, когда начальная температура в (3) постоянна $f(z) = W_0 = const, z \geq 0$. Непосредственное применение приведенного интегрального преобразования для этого случая неприменимо, так как не выполняется условие (21)

для начальной функции. Однако, соотношение (22) остается справедливым и для постоянной начальной функции, так как наличие ядер экспонент под знаком интеграла в (22) обеспечивает его сходимость. Находим:

$$\frac{W(z, \tau)}{W_0} = \Phi\left(\frac{z}{2\sqrt{\tau}}\right) + \exp(Biz + Bi^2\tau) \Phi^*\left(\frac{z}{2\sqrt{\tau}} + Bi\sqrt{\tau}\right). \tag{23}$$

Здесь: $\Phi^*(z) = 1 - \Phi(z), \Phi(z)$ – функция Лапласа $\Phi(z) = (2/\pi) \int_0^z \exp(-y^2) dy$. Температура на поверхности твердого тела $W_p = W(0, \tau)$ находится из (23):

$$W_p / W_0 = \exp(Bi^2\tau) \Phi^*(Bi\sqrt{\tau}) = \frac{1}{Bi\sqrt{\pi\tau}} \left(1 - \frac{1}{2Bi^2\tau} + \frac{3}{4Bi^4\tau^2} - \dots\right) \tag{24}$$

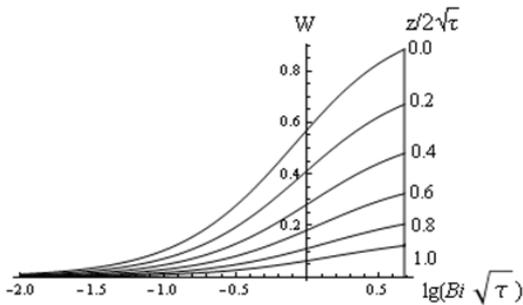
Отсюда следует, что по истечении значительного времени после начала охлаждения температуру поверхности можно считать равной $W_p = W_0 / (Bi\sqrt{\pi\tau})$ с ошибкой меньшей, чем $W_0 / [2Bi^3(\pi\tau^3)^{1/2}]$.

Для задачи с нулевой начальной температурой $\Phi_0(x) = 0(x \geq 0)$, нагреваемой вследствие теплообмена на границе области со средой температуры $T_c = const$, решение в переменных (z, τ) находится в виде:

$$W(z, \tau) = \Phi^*\left(\frac{z}{2\sqrt{\tau}}\right) - \exp(Biz + Bi^2\tau) \Phi^*\left(\frac{z}{2\sqrt{\tau}} + Bi\sqrt{\tau}\right).$$

Это решение можно выразить в виде функции любых двух из следующих безразмерных параметров: $z/2\sqrt{\tau}$, $Bi\sqrt{\tau}$, $Bi z$. Любая из выбранных пар обладает своим преимуществом.

На рисунке представлен график зависимости $W(z, \tau)$ от $\lg(Bi\sqrt{\tau})$ для величин $z/2\sqrt{\tau}$, равных 0; 0.1;1.5. Указанный подход для численных



Распределение температуры в твердом теле (область Ω) при теплообмене на его поверхности.

$$T(x, t) = \int_0^{\infty} \Phi_0(x') G(x, x', t) dx' + ah \int_0^t \varphi(\tau) G(x, x', t - \tau) \Big|_{x=0} d\tau + \int_0^t \int_0^{\infty} F(x', \tau) G(x, x', t - \tau) d\tau dx' \quad (29)$$

Здесь $G(x, x', t - \tau)$ – функция Грина для третьей краевой задачи, удовлетворяющая условиям:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a \frac{\partial^2 G}{\partial x^2}, x > 0, t > \tau, \quad (30)$$

$$G(x, x', t - \tau) \Big|_{t=\tau} = \delta(x - x'), (x, x') > 0, \quad (31)$$

$$G(x, x', t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a(t - \tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x - x')^2}{4a(t - \tau)}\right] + \exp\left[-\frac{(x + x')^2}{4a(t - \tau)}\right] \right\} - h \exp\left[ah^2(t - \tau) + h(x + x')\right] \Phi^*\left(\frac{x + x'}{2\sqrt{a(t - \tau)}} + h\sqrt{a(t - \tau)}\right). \quad (34)$$

Соотношение (29) может быть использовано в численных экспериментах для многих частных случаев краевых функций в виде импульсных, пульсирующих, периодических, аperiodических, кусочно-постоянных и других тепловых нагрузок в исходной постановке третьей краевой задачи (25)–(28). Разумеется, при нахождении соответствующего аналитического решения задачи может быть использован каждый из приведенных подходов, и выбор метода решения определяется лишь удобством вычислительной схемы.

экспериментов на основе приведенных соотношений весьма удобен для описания кинетики процесса наглядным образом.

Важным теоретическим вопросом, имеющим многочисленные практические приложения, является нахождение интегрального представления аналитических решений общей задачи вида:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(x, t), x > 0, t > 0, \quad (25)$$

$$T(x, t) \Big|_{t=0} = \Phi_0(x), x \geq 0, \quad (26)$$

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = h[T(x, t) - \varphi(t)] \Big|_{x=0}, t > 0, \quad (27)$$

$$|T(x, t)| < \infty, x \geq 0, t \geq 0. \quad (28)$$

Используя подход, развитый автором в [3], найдем интегральное представление для $T(x, t)$ в виде:

$$(\partial G / \partial x - hG) \Big|_{x=0} = 0, t > \tau, \quad (32)$$

$$|G(x, x', t - \tau)| < \infty, x > 0, t > \tau. \quad (33)$$

Здесь $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака. Интегральные преобразования (16)–(18) и соотношение (22) приводят к следующему выражению для функции Грина:

Выводы

Изложен новый математический подход построения интегрального преобразования и формулы обращения для него для третьей краевой задачи нестационарной теплопроводности в области с непрерывным спектром собственных значений. Рассмотрена серия аналитических решений в различных эквивалентных функциональных формах. Развита метод функций Грина для записи аналитических решений третьей краевой задачи, содержащей в исходной постановке краевые функции общего вида.

Список литературы:

1. Карташов Э.М. Метод интегральных преобразований в аналитической теории теплопроводности твердых тел // Изв.РАН. Энергетика. 1993. № 2. С. 99–127.
2. Карташов Э.М. Расчет температурных полей в твердых телах на основе улучшенной сходимости рядов Фурье-Ханкеля // Изв. РАН. Энергетика. 1993. № 3. С. 106–125.
3. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
4. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов Э.М. Уравнения в частных производных математической физики. М.: Высшая школа, 1970. 710 с.
5. Волков И.К., Канатников А.Н. Интегральные преобразования и операционное исчисление. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1996. 228 с.
6. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: URSS, 2012. 653 с.
7. Карташов Э.М., Михайлова Н.А. Интегральные соотношения для аналитических решений обобщенного уравнения нестационарной теплопроводности // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 106–110.
8. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
9. Снеддон И. Преобразования Фурье. М.: Изд-во иностр. литер., 1955. 667 с.

Об авторе:

Карташов Эдуард Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей и прикладной математики Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

References:

1. Kartashov E.M. The method of integral transformations in the analytic theory of the thermal conductivity of solids // Izvestiya RAN. Energetika (Bulletin of RAS. Power Engineering). 1993. № 2. P. 99–127. (in Russ.).
2. Kartashov E.M. Calculation of temperature fields in solids based on improved convergence of Fourier-Hankel series // Izvestiya RAN. Energetika (Bulletin of RAS. Power Engineering). 1993. № 3. P. 106–125. (in Russ.).
3. Kartashov E.M. Analytical methods in the theory of thermal conductivity of solids. M.: Vysshaya shkola Publ., 2001. 540 p. (in Russ.).
4. Koshlyakov N.S., Gliner E.B., Smirnov E.M. Equations in partial derivatives of mathematical physics. M.: Vysshaya shkola Publ., 1970. 710 p. (in Russ.).
5. Volkov I.K., Kanatnikov A.N. Integral transformations and operational calculus. M.: N.E. Bauman MGTU Publ., 1996. 228 p. (in Russ.).
6. Kartashov E.M., Kudinov V.A. Analytical theory of heat conductivity and applied thermoelasticity. M.: URSS Publ., 2012. 653 p. (in Russ.).
7. Kartashov E.M., Mikhailova N.A. Integral relations for analytic solutions of the generalized equation of nonstationary heat conductivity // Vestnik MITHT (Fine Chem. Technologies). 2011. V. 6. № 3. P. 106–110. (in Russ.).
8. Carslow G.G., Eger D. Thermal conductivity of solids. M.: Nauka Publ., 1964. 487 p. (in Russ.).
9. Sneddon I. Fourier transformations. Moscow: Publ. of Foreign Liter., 1955. 667 p. (in Russ.).

**ИНФОРМАЦИОННО-АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНО-СБЫТОВОЙ ЛОГИСТИКОЙ
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

А.В. Костров¹, В.Ф. Корнюшко², С.Э. Кайбуллаева², О.М. Николаева²

¹Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир 600000, Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: polyakova@mitht.ru

В статье рассмотрены информационные модели и модели алгоритмов управления отдельными функциональными модулями распределительно-сбытовой логистики фармацевтических предприятий. Показана возможность реализации управления этими модулями с помощью интегральных информационных систем класса ERP, а также описаны функциональные модули интегрированной информационной системы ERP. Предложены реализуемые с помощью ERP алгоритмы управления закупками и структурные схемы управления поставками лекарственных препаратов, базирующиеся на методике ABC/XYZ-анализа. Предложены алгоритмы, математические и информационные модели для логистической системы управления запасами на складах с лекарственными препаратами на фармацевтических предприятиях. Рассмотрена схема организации текущего входного контроля лекарственных препаратов на складе готовой продукции. Приведены функциональные модели в нотации IDEFO для описания систем управления на основе ERP в системах распределительно-сбытовой логистики на фармацевтических предприятиях. Приведены примеры построения графических IDEFO-моделей, для описания бизнес-процессов в системах прогнозирования лекарственных средств и проверки качества поступающей продукции. Осуществлен анализ современных ERP-систем и выявлены их основные особенности и направления развития, что является важнейшим шагом при работе в любой сфере деятельности.

Ключевые слова: информационно-алгоритмическая поддержка, распределительно-сбытовая логистика, интегрированные информационные системы, управление закупками, управление запасами, информационные модели, фармацевтические предприятия.

**INFORMATIONAL AND ALGORITHMIC SUPPORT FOR DISTRIBUTION
AND MARKETING LOGISTICS CONTROL SYSTEMS
OF PHARMACEUTICAL ENTERPRISES**

A.V. Kostrov¹, V.F. Korniyushko², S.E. Kaybullayeva², O.M. Nikolaeva²

¹Vladimir State University, Vladimir 600000, Russia

²Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: polyakova@mitht.ru

Informational models and control algorithms models for separate functional modules of the pharmaceutical enterprises distribution and supply logistics management are considered in the article. The possibility of such modules management by means of ERP class integrated information systems is shown. Drug procurement management algorithms implemented with the help of ERP and based on the ABC/XYZ analysis methodology, algorithms and informational models for pharmaceutical companies' logistic system of inventory management in warehouses are proposed. Algorithms, mathematical and information models for the logistic control system of stocks in warehouses with medicinal

preparations at pharmaceutical enterprises are proposed. The scheme of the organization of the current incoming control of medicinal preparations in the finished goods warehouse is considered. Functional models are presented in IDEF0 notation for describing management systems based on ERP in distribution and marketing logistics systems in pharmaceutical companies. Examples are given of constructing graphic IDEF0-models, for describing business processes in drug prediction systems (LS) and quality control of incoming products. The analysis of modern ERP-systems is carried out, and their main features and directions of development are revealed, which is the most important step when working in any field of activity.

Keywords: informational and algorithmic support, distribution and marketing logistics, integrated informational system, procurement management, inventory management, informational models, pharmaceutical companies.

Решение проблемы информационной поддержки логистической системы поставки лекарственных средств населению – юридическим и физическим лицам опирается на сформулированные в Концепции развития здравоохранения страны до 2020 года задачи снабжения населения лекарственными препаратами и связанные с этим вопросы развития фармацевтической отрасли.

В настоящее время информационная структура считается той основой, на которой предприятия начали создавать собственные системы управления. Все большее количество структур предприятий понимает необходимость внедрения информационных систем, таких как 1С, Парус, ERP и других систем внутренних информационных технологий. IT-технологии стали важнейшей частью в управлении производством.

За рубежом, а затем и в России все большее распространение получают интегрированные системы семейства ERP, такие как Галактика, SAP ERP и др.

Термины и понятия

ERP (англ. *Enterprise Resource Planning System*) – система планирования ресурсов предприятия. Это интегрированная система на базе информационных технологий для управления внутренними и внешними ресурсами предприятия. Цель системы – объединение потоков информации между всеми хозяйственными подразделениями внутри предприятия. ERP-система позволяет сформировать стандартизированное, единое информационное поле предприятия. Другими словами, ERP-система – единая точка ввода, единый центр обработки и единый источник информации о деятельности предприятия. В ERP-системах реализуется блочный принцип построения [1].

Одна из конкретных реализаций системы ERP, а именно SAP ERP, включает в себя три основные функциональные области, поделенные на модули (рис. 1).

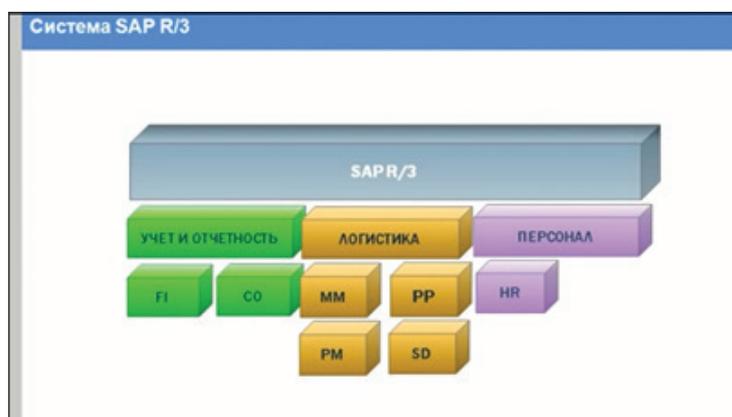


Рис. 1. Модули реализации интегральной системы SAP ERP (расшифровку обозначений см. в тексте).

- Модуль FI (*Financial Accounting*) – финансы и учет, реализует классический бухгалтерский и финансовый учет;
- Модуль CO (*Controlling*) – контроллинг, позволяет реализовать управленческий учет, отличающийся от бухгалтерского учета направленностью на анализ мест и причин прихода и расхода средств, возникновения прибылей и убытков;
- Модуль MM (*Material Management*) – управ-

ление закупками и материальными потоками, цепочкой поставок, которая включает в себя сеть розничной торговли, дистрибьюторов, транспортных компаний, складов и поставщиков;

- Модуль PP (*Production Planning*) – планирование и управление производством, обеспечивает управление дискретным производством, а также производством с непрерывным циклом;
- Модуль SD (*The Sales and Distribution*) – управ-

ляет сбытом продукции, обеспечивает отгрузку, комплектацию товаров, выставление счетов покупателям;

- *Модуль PM (Plant Management)* – управляет техническим обслуживанием оборудования;
- *Модуль HR (Human Resources)* – управляет персоналом.

Сама система представляет собой «конструктор» из связанных между собой модулей, каждый из которых отвечает за определенные задачи предприятия.

Целью работы является разработка информационной поддержки распределительно-сбытовой логистики фармацевтических предприятий на основе интегральных информационных систем типа ERP.

Информационная поддержка управления подсистемой закупок

В самом общем виде структурная схема заказа, производства, хранения и распределения лекарственной продукции (ЛП) выглядит следующим образом (рис. 2).

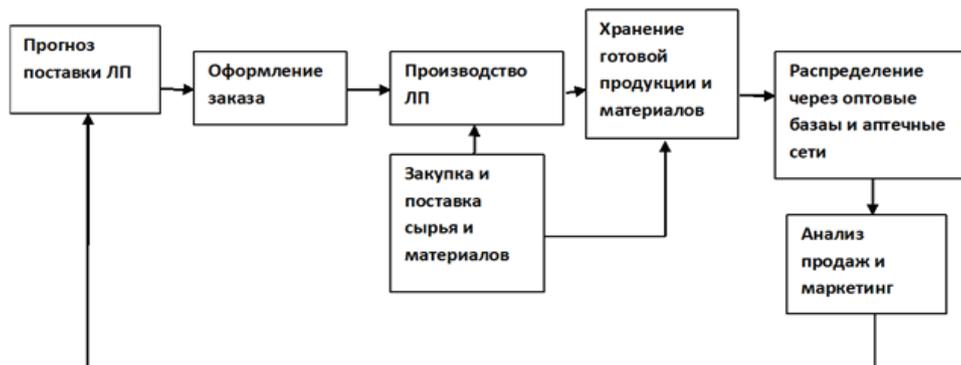


Рис. 2. Структурная схема производства и реализации лекарственных препаратов.

По данным экономистов, на материально-техническое обеспечение движения товара от первичного источника сырья до конечного потребителя приходится около 93% времени по различным каналам материально-технического обеспечения [2]. При этом логистическая составляющая (хранение, транспортировка, упаковка) в стоимости товара достигает 70%.

Рассмотрим одну из важных задач обеспечения клиник, аптечных сетей и других учреждений, потребляющих и реализующих лекарственные препараты, – задачу прогнозирования и управления логистикой закупок.

щих и реализующих лекарственные препараты, – задачу прогнозирования и управления логистикой закупок.

Результаты моделирования и их обсуждение

Реализация плана обеспечения ЛП – типовая задача оперативного управления поставками; ее функциональная схема представлена на рис. 3. В современном менеджменте функции управления поставками обеспечиваются средствами информационных ERP-систем.



Рис. 3. Структурная схема оперативного управления поставками.

Состав функций управления достаточно ясно отражает представленная схема. Здесь следует дополнительно указать, что различают следующие виды определения заказов на лекарственные средства (ЛС) и управления ими:

- 1) управление, полностью определяемое потреблением (стохастическое);
- 2) управление, полностью определяемое потребностью (детерминированное);
- 3) смешанные формы управления:
 - а) на верхних стадиях осуществляется управление, ориентированное на потребность, а на нижних – на потребление;
 - б) в принципе осуществляется управление, ориентированное на потребность, при этом некоторые позиции определяются потреблением;
 - в) в принципе управляют по потребности, однако небольшая часть позиций управляется по потреблению;
 - г) в принципе управляют по потреблению, а небольшая часть позиций управляется по потребности.

Обеспечение закупок средствами ERP-систем

Достоинствами метода запроса котировок являются более простой механизм реализации, а также более высокая оперативность закупок – 7–14 суток. Его недостатки связаны с тем, что выбор поставщика осуществляется только по цене закупаемого товара и ограничением закупки по стоимости (не более 500 тыс. руб. в квартал по одному наименованию). С учетом кадровых, организационных, технических, экономических и иных возможностей крупных бюджетных учреждений следует рекомендовать использование ими метода запроса котировок при децентрализованных закупках. В современном менеджменте функции управления поставками могут обеспечиваться штатными средствами типовых ИС класса ERP. Так, в ERP-системах фирмы SAP при выборе управленческих решений используется следующая классификация технологий управления (таблица) [3].

Классификация технологий управления в системе SAP ERP

PD:	Детерминированное управление с возможностью определить незапланированные потребности путем прогноза
VB:	Управление по потреблению по технологии «границы заказа» с «ручным» определением минимального уровня запасов, при котором подается заявка на пополнение
VM:	Управление по потреблению по технологии «границы заказа» с машинным определением минимального, при котором подается заявка на пополнение, и страхового уровня запасов
VV:	Управление по потреблению с помощью прогноза будущих периодических потребностей без разделения общих и чистых потребностей

Одним из методов логистических исследований, который можно при этом использовать, является ABC-анализ. При этом приобретаемые товары сводятся в таблицы, в которых указываются затраты на их приобретение, и ранжируются по стоимости. Наиболее затратные из них объединяются в группу А, группа В – это менее затратные, наименее затратные ЛС составляют группу С.

Для обоснования решения, наряду с ABC-анализом, можно обратиться также к XYZ-анализу [4]. Под X-позициями понимаются такие, расход которых можно предвидеть с большой степенью уверенности, в то время как потребность в Z-позициях существенно колеблется. Y-позиции располагаются посередине между этими крайними вариантами. В качестве примера на рис. 4 приведены рекомендации по выбору технологии управления при использовании ERP-систем SAP. Здесь принято, что риск поставки означает, что поставщик не выполняет заказ; риск потребления – фактическое потребление отклоняется от планового.

Логистическая подсистема управления запасами ЛС

Следующей важнейшей задачей распределительно-сбытовой логистики является задача управления запасами приобретенных лекарственных пре-

паратов. Общие издержки управления поставкой и хранения заказа состоят из издержек выполнения заказов и издержек хранения запасов.

Под издержками выполнения заказов понимают накладные расходы, связанные с реализацией заказа. Издержки выполнения заказа уменьшаются при увеличении размера партии.

Издержки хранения включают расходы, связанные с физическим содержанием материальных запасов на складе, и возможные проценты на капитал, вложенный в запасы. Эти издержки при увеличении заказа возрастают линейно

Издержки выражаются в процентах от закупочной цены за определенное время.

Если обозначить издержки хранения заказа через C_1 , а стоимость формирования заказа через C_2 , то для обеих форм издержек можно записать

$$C_1 = C_{xp} \cdot G/2 \tag{1a}$$

$$C_2 = S \cdot C_0/G \tag{1b}$$

где:

G – размер заказа;

C_0 – издержки выполнения одного заказа (т.е. издержки выполнения заказа на единицу товара равны C_0/G);

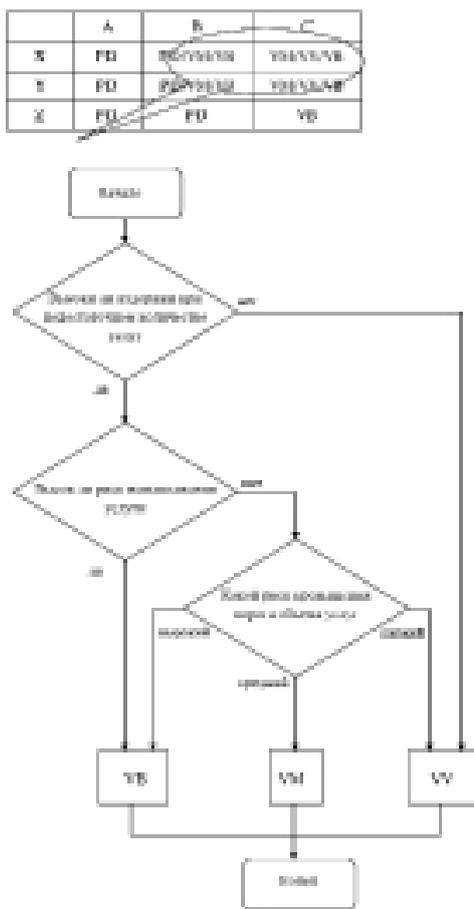


Рис. 4. Блок-схема алгоритма ABC/XYZ-анализа.

S – интенсивность сбыта (потребность в товарно-материальных ценностях за определенный период);

C_{xp} – издержки хранения (затраты на содержание единицы запаса).

Очевидно, что оптимальная величина заказа будет в точке, где суммарные издержки минимальны, т.е. $C_1 = C_2$.

Оптимальное значение размера заказа G_{opt} , минимизирующее годовые издержки управления запасами, можно определить по формуле Вильсона [5]:

$$G_{opt} = \sqrt{\frac{2 C_0 S}{C_{xp}}} \quad (2)$$

Однако формула Вильсона, несмотря на ее чрезвычайно широкое использование, идеализирует условия задачи. На практике в складах, с которых идет поставка лекарственных препаратов, содержится большая номенклатура этих препаратов. Обозначим общее количество ЛП через n , а издержки выполнения заказа для i -ой номенклатуры – через C_i ($i = 0 \div n$). При этом C_0 – это издержки транспортировки заказа, а C_i – издержки логистических операций при формировании заказа. Издержки хранения i -ой номенклатуры заказа обозначим через $C_{xp i}$, S_i – интенсивность

сбыта i -ой компоненты запаса. Тогда суммарная стоимость выполнения заказа $C_{\Sigma i}$ представляет собой, как и ранее, сумму двух компонентов – стоимости поставки заказа из n компонент и стоимости хранения, на основе которой можно найти оптимальную величину заказа $C_{\Sigma i}$ при многономенклатурном ассортименте:

$$C_{\Sigma i} = (S_i \cdot (C_0 + C_i)) / (G_i + C_{xp i} / 2)$$

$$\min \rightarrow (C_{\Sigma i})_{\min} = \sum \sqrt{2 \cdot (C_0 + C_i) \cdot S_i \cdot C_{xp i}} \quad (I=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

Следует заметить, что при многономенклатурном заказе не удастся построить таких простых логистических схем организации поставок, как при монозаказе, так как время поставки каждого из компонент различно.

Тем не менее, полученные соотношения позволяют принять необходимые управленческие решения, в основе которых лежит так называемая (s, Q) -политика; в современных ERP-системах (s, Q) -политика поддерживается соответствующими средствами.

Для прогнозирования сокращения складских запасов разработано много методов. Это и методы прогнозирования временных рядов, и методы выявления так называемых сезонных изменений [6]. Кроме того,

необходимо обосновать объем страховых запасов, который обеспечит компенсацию всех возможных отклонений всех величин от их расчетных значений.

На основе этой модели может осуществляться прогнозирование заказа новой партии лекарственных препаратов как по объему партии, так и по моменту его

подачи. Прогнозирование подразумевает следующие этапы: выбор ЛП; анализ истории его потребления; учет дополнительных факторов; прогнозирование заказа. Для совокупности этих этапов можно построить функциональную IDEF0-модель, декомпозиция первого уровня которой приведена на рис. 5.



Рис. 5. Диаграмма в нотации IDEF0 информационной системы управления пополнением запасов на складе.

Важной функцией в управлении поставками является входной контроль, он включает контроль количества и контроль качества поставляемой продукции. Современные ERP-системы обеспечивают гибкий контроль процесса поставок на основе динамического метода выборочного контроля: в зависимости от результатов текущих проверок контроль может как ужесточаться, так и смягчаться [7].

Существо этой политики состоит в том, что после каждой выдачи со склада система обработки информации проверяет, не перешел ли уровень запасов «границу заказа» s , называемую также минимальным уровнем запасов. Если перешел, то должна заказываться партия объемом Q . Здесь нужно иметь в виду, что, современные ERP-системы обеспечивают гибкий контроль процесса поставок. При расхождении между заказанным и поставленным количеством товара можно предусмотреть различные варианты, например:

1) при незначительных отклонениях, как в сторону недостатка, так и в сторону избытка товара, поступившая партия обрабатывается в обычном порядке, но об этом сообщается в отдел закупок;

2) если разница между заказанным и поставленным количеством товара превышает заданную заранее границу, поступивший товар только регистрируется, но не обрабатывается. Система создает сообщение делопроизводителю, дожидается его ответа и лишь затем передает поступивший товар на оценку;

3) поступивший товар вообще не регистрируется, о нем лишь составляется сообщению делопроизводителю.

С помощью современных систем обработки информации можно рационализировать и усовершенствовать не только количественный, но и качественный контроль товара. Эта возможность предоставляется в первую очередь тогда, когда применяется «динамический метод выборочного контроля» [8]:

1) в режиме реального времени запускается процесс проверки качества поставленной партии как таковой по методам математической статистики, причем программа выдает указания о том, сколько еще позиций надлежит проверить в зависимости от контрольных результатов по первым позициям;

2) поставки одного вида продукции и/или от одного и того же поставщика проверяются тем интенсивнее, чем больше было обнаружено дефектов и впоследствии получено претензий по предыдущим поставкам (динамический контроль поступивших товаров). Эту стратегию можно, напротив, обратить так, что при условии предыдущей надежности поставщика целые партии его товара освобождаются от контроля качества.

На схеме (рис. 6) можно проследить различные варианты организации входного контроля в зависимости от результатов текущих проверок [9].

В качестве примера на рис. 7 приведена схема подсистемы складской логистики, включающая блоки «Карантин», «Допущено» и «Брак», для одного из фармацевтических предприятий.

Выводы

– Дано описание функциональных модулей интегрированной информационной системы ERP, которая может быть использована для управления подсистемами распределительно-сбытовой логистики фармацевтических фирм.

– Приведена структурная схема управления поставками лечебных препаратов.

Список литературы:

1. Разбегин В.П., Пронина В.А., Григорян А.К., Яскина Е.П., Матушкин М.Б., Суховеров В.С., Кулинич А.А., Генкин А.Л. Корпоративные информационные ERP-системы как средство поддержки управления деятельностью предприятия в конкурентной среде. М.: Альпина Бизнес Букс, 2008. 461 с.
2. Багрянцева Н.А., Нестерова Н.С., Радченко И.Н. Новые информационные технологии в фармации на базе интегрированных отраслевых информационных баз данных // Фармация. 2007. № 1. С. 35–36.
3. Корнюшко В.Ф., Жданович О.А., Костров А.В. Степень готовности системы управления бизнес-процессами к внедрению информационных технологий // Прикладная информатика. 2014. № 2(50). С. 14–22.
4. Мертенс П. Интегрированная обработка информации. Операционные системы в промышленности: учебник: пер. с нем. М.А. Костровой / Под ред. А.В. Кострова. М.: Финансы и статистика, 2007. 424 с.
5. Сток Дж.Р., Ламберт Д.М. Стратегическое управление логистикой. М.: Инфра-М, 2005. 828 с.
6. Стерлигова А.Н. Управление запасами в цепях поставок. М.: Инфра-М, 2003. 430 с.
7. Кононова С.В. Регулирование фармацевтической деятельности // Новая аптека. 2002. № 6. С. 4–6.
8. Концепция развития системы государственного контроля качества, эффективности и безопасности лекарственных средств (Редакционный материал) // Аптечный бизнес. 2008. № 7. [www.rsn-ing.ru/index.php/reglic/164-2012-06-21-06-37-09.html?tmpl=component&print=1&layout=default&page=].
9. Дыбская В.В. Логистика складирования: учебник. М.: Инфра-М, 2011. 557 с.

Об авторах:

Костров Алексей Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры вычислительной техники и систем автоматизированного проектирования ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет» (600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, д. 87).

Корнюшко Валерий Федорович, доктор технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Кайбуллаева Сайде Эльдаровна, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Николаева Ольга Михайловна, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

– Разработан алгоритм поставок лекарственных препаратов на основе методики ABC/XYZ-анализа с использованием систем ERP.

– Разработаны математическая и информационная модели управления запасами на складах лекарственных препаратов.

– Рассмотрена схема организации текущего входного контроля лекарственных препаратов на складе готовой продукции.

References:

1. Razbegin V.P., Pronina V.A., Grigoryan A.K., Yaskina E.P., Matushkin M.B., Suhoverov V.S., Kulnich A.A., Genkin A.L. Corporate information ERP-systems as a means of supporting the management of the enterprise in a competitive environment. M.: Alpina Biznes Buks, 2008. 461 p. (in Russ.).
2. Bagryantseva N.A., Nesterova N.S., Radchenko I.N. New information technologies in pharmacy on the basis of integrated industry information databases // Farmatsiya (Pharmacy). 2007. № 1. P. 35–36. (in Russ.).
3. Kornushko V.F., Zhdanovich O.A., Kostrov A.V. The degree of readiness of the business process management system to introduce information technologies // Prikladnaya informatika (Applied Informatics). 2014. № 2(50). P. 14–22. (in Russ.).
4. Mertens P. Integrated processing of information. Operating systems in industry: textbook: Transl. from the German by M.A. Kostrova / Ed. by A.V. Kostrov. M.: Finansy i statistika Publ., 2007. 424 p. (in Russ.).
5. Stock J.R., Lambert D.M. Strategic management of logistics. M.: Infra-M, 2005. 828 p. (in Russ.).
6. Sterligova A.N. Management of stocks in supply chains. M.: Infra-M, 2003. 430 p. (in Russ.).
7. Kononova S.V. Regulation of pharmaceutical activities // Novaya apteka (New Pharmacy). 2002. № 6. P. 4–6. (in Russ.).
8. The concept of development of the system of state control of quality, efficacy and safety of medicines (Editorial material) // Aptechnyi biznes (Pharmacy Business). 2008. № 7. [www.rsn-ing.ru/index.php/reglic/164-2012-06-21-06-37-09.html?tmpl=component&print=1&layout=default&page=].
9. Dybskaya V.V. Warehouse logistics: a textbook. M.: Infra-M, 2011. 557 p. (in Russ.).

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА РАСЧЕТОВ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ

А.К. Стешенко^{1,@}, В.А. Дударев²

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва 119334, Россия

@ Автор для переписки, e-mail: anross2101@gmail.com

Описывается разработка информационной системы для моделирования по экспериментальным данным ряда полиномиальных функций, на основе которых рассчитываются параметры термоэлектрических охладителей. Ввод исходных данных производится вручную или посредством автоматического импорта файлов с входными данными. Расчет производится в несколько этапов, включающих в себя несколько видов расчетов, в том числе проводимых параллельно и независимо друг от друга. На первом этапе рассчитываются функции измеряемых величин методом наименьших квадратов. На их основе происходит итерационный расчет основных параметров, а также расчет ряда дополнительных параметров ветвей. Для удобства анализа получаемые результаты расчетов информационная система визуализирует их в табличном виде и в виде графиков, предоставляя их в приоритете важности для оператора. Полученные результаты могут быть экспортированы копированием или автоматически в файл Excel.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, термоэлектрические охладители, автоматизация, эффективная термоэлектрическая добротность модуля.

DEVELOPMENT OF AN INFORMATION SYSTEM FOR CALCULATING PARAMETERS OF THERMOELECTRIC COOLERS

A.K. Steshenko^{1,@}, A.V. Dudarev²

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

²A.A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,
Moscow 119334, Russia

@ Corresponding author e-mail: anross2101@gmail.com

This article describes the development of information systems for modeling a number of polynomial functions based on experimental data, on the basis of which the parameters of thermoelectric coolers are calculated. The input data is entered manually or by uploading files with input data. The calculation is carried out in several stages, including different types of calculations. Some of them are done in parallel and independently of each other. At the first stage, the functions of the measured quantities are calculated by the method of least squares. On their basis the iterative calculation of the main parameters, and also the calculation of a number of additional parameters of the branches are carried out. For convenience in analyzing results, the IS visualizes them in a tabular form and in the form of graphs, giving them in priority of importance for the operator. The results can be exported by copying or automatically in an Excel file.

Keywords: computer modeling, thermoelectric coolers, automation, efficient thermoelectric figure of merit of a module

Введение

Получение и преобразование энергии является одним из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Большое внимание обращено в этой связи на твердотельные термоэлектрические преобразователи. Последние имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности.

Известно, что термоэлектрическая добротность материала определяется безразмерным коэффициентом

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa,$$

где α – коэффициент Зеебека; σ , κ – удельные электропроводность и теплопроводность; T – температура.

Существенный прорыв в достижении высокой термоэлектрической добротности был осуществлен в 50-х годах прошлого века благодаря реализации выдвинутой А.Ф. Иоффе концепции полупроводниковых твердых растворов. Тогда наибольшее значение ZT составило 0.75. Однако метод твердых растворов себя исчерпал, и за последующие 50 лет удалось повысить это значение лишь до 1. Только в самом конце XX – начале XXI вв. намечился новый прорыв в повышении ZT термоэлектрических материалов, основанный на концепции создания наноструктур. Поэтому очень многие исследователи занимаются поиском новых способов получения термоэлектрических материалов с более высокими значениями термоэлектрической добротности, тем более что в последнее время очень остро встал вопрос о повышении эффективности преобразовании

тепловой энергии в электрическую из-за ощутимой нехватки ископаемых видов топлива и выброса тепловыми электростанциями огромного количества газов, вызывающих парниковый эффект и глобальное изменение климата. Кроме того, большое внимание уделяется и термоэлектрическим охлаждающим устройствам, которые находят широкое применение во многих областях техники. Однако, для по-настоящему широких промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности. Исследователям приходится изучать очень большое количество термоэлектрических материалов, исследуя как различные составы, так и способы их получения [1–3]. Чтобы уменьшить трудоемкость и затраты материалов при получении термоэлектрических устройств, необходимо было разработать программу, которая позволила бы найти наиболее оптимальные комбинации этих материалов в изделиях, что и ставило цель данной работы.

Ввод исходных данных

Входные данные представляют собой массивы значений температуры измерения (T), коэффициента Зеебека (α), удельной электропроводности (σ) и теплопроводности (κ) для p-ветви и n-ветви. Они могут быть введены пользователем:

- напрямую в программе;
- импортированием из Excel;
- импортированием из текстового файла.

Данные в xls должен быть следующего формата: первая строка заголовков или пустая. Вторая строка и далее значения, очередность колонок не должна нарушаться. Пример таблицы приведен ниже. Данные для p-ветви и n-ветви загружаются отдельно.

T, K	$\alpha \cdot 10^3$, В/Т	σ , 1/(Ом*см)	$\kappa \cdot 10^3$, ВТ/(см*К)
296	203	955	12.7

Кроме того, для расчетов требуются значения следующих величин:

- 1) T_1 – начальная температура горячей стороны, К;
- 2) δT – приближение T_1 ;
- 3) ΔT_1 – шаг уменьшения температуры T_1 ;
- 4) T_n – конечная температура горячей стороны, К;
- 5) S – сечение ветвей, мм²;
- 6) L – длина ветвей, мм;
- 7) N – число ветвей.

Редко изменяемые данные и предельные значения вводимых величин вынесены в настроечный файл xml. При запуске программы они загружаются, могут быть изменены во время работы и сохраняются при закрытии программы. В случае, если файл настроек отсутствует, при запуске программа покажет соответствующее сообщение.

Список сохраняемых значений (рис. 1):

- 1) степень полинома;
- 2) данные для расчета (T_1 , T , δT , ΔT_1 , T_n , S , L , N);
- 3) все значения в окне настроек (предельные значения величин при проверке экспериментальных данных).

При этом при импорте экспериментальных данных значения T_1 и T округляются в большую сторону до ближайшего числа, кратного 10, а значение T_n – в меньшую сторону.

Расчет

Перед расчетом обе таблицы проверяются на правильность значений:

- 1) нет незаполненных значений в таблицах;
- 2) значения температуры попадают в диапазон [50, 600];

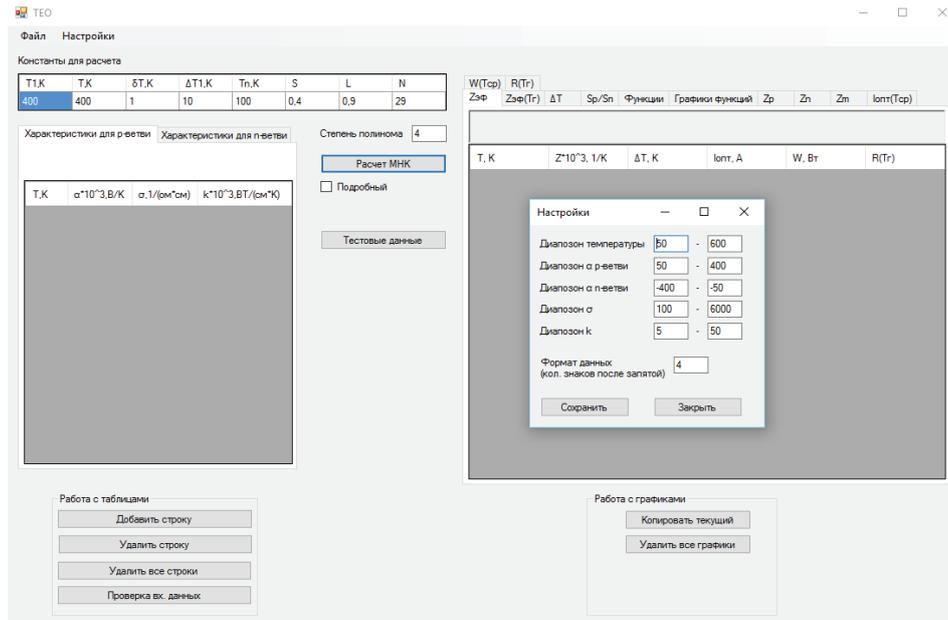


Рис. 1. Программа расчета ТЕО и ее меню настроек.

- 3) значения альфы попадают в диапазон [50, 400] для р-ветви;
- 4) значения альфы попадают в диапазон [-350, -50] для п-ветви;
- 5) значения сигмы попадают в диапазон [100, 6000];
- 6) значения каппы попадают в диапазон [5, 50];
- 7) степень полинома не превышает количество экспериментальных данных.

Расчет производится в несколько этапов. На первом этапе по экспериментальным данным, используя метод наименьших квадратов, формируются функции с заданной степенью полинома k:

$$1) \alpha_p(T) = A_{p0} + A_{p1} \left(\frac{t_p}{100}\right) + A_{p2} \left(\frac{t_p}{100}\right)^2 + A_{pk} \left(\frac{t_p}{100}\right)^k;$$

$$2) \sigma_p(T) = B_{p0} + B_{p1} \left(\frac{t_p}{100}\right) + B_{p2} \left(\frac{t_p}{100}\right)^2 + B_{pk} \left(\frac{t_p}{100}\right)^k;$$

$$3) \kappa_p(T) = C_{p0} + C_{p1} \left(\frac{t_p}{100}\right) + C_{p2} \left(\frac{t_p}{100}\right)^2 + C_{pk} \left(\frac{t_p}{100}\right)^k;$$

$$4) \alpha_n(T) = A_{n0} + A_{n1} \left(\frac{t_n}{100}\right) + A_{n2} \left(\frac{t_n}{100}\right)^2 + A_{nk} \left(\frac{t_n}{100}\right)^k;$$

$$5) \sigma_n(T) = B_{n0} + B_{n1} \left(\frac{t_n}{100}\right) + B_{n2} \left(\frac{t_n}{100}\right)^2 + B_{nk} \left(\frac{t_n}{100}\right)^k;$$

$$6) \kappa_n(T) = C_{n0} + C_{n1} \left(\frac{t_n}{100}\right) + C_{n2} \left(\frac{t_n}{100}\right)^2 + C_{nk} \left(\frac{t_n}{100}\right)^k.$$

Функции, полученные с помощью МНК, выводятся на вкладке «Функции» (рис. 2), для каждой функции рассчитывается средняя квадратичная погрешность аппроксимации и коэффициент Фишера. Для групп уравнений р-ветви и п-ветви приводятся табличные значения Фишера. В случае, если рассчитанный коэффициент Фишера больше табличного, будет показано предупреждающее сообщение. На следующей вкладке «Графики функций» (рис. 3) приведены графики соответствующих функций, построенные на диапазоне температур экспериментальных данных.

После получения функций вычисляются значения термоэлектрической эффективности ветвей Z_p , Z_n и эффективности модуля от температуры горячего спа Z_m в диапазоне температуры от T_1 до T_n с шагом уменьшения ΔT_1 . По результатам расчета выводятся таблицы значений $Z_p(T)$, $Z_n(T)$ и $Z_m(T)$ и соответствующие им графики. В этих расчетах используются следующие формулы:

$$Z_p = \frac{\alpha_p^2 * \sigma_p}{\kappa_p}, \quad Z_n = \frac{\alpha_n^2 * \sigma_n}{\kappa_n}, \quad Z_m = \frac{(\alpha_p + \alpha_n)^2 * (\sigma_p + \sigma_n)}{(\kappa_p + \kappa_n)}.$$

Для оценки экспериментальных данных рассчитывается оптимальное соотношение размеров ветвей S_p/S_n в аналогичном диапазоне температур. Таблица рассчитанных значений и график выводятся в соответствующий вкладке. Для расчетов используется формула:

$$S_p/S_n = \sqrt{\frac{\sigma_p * \kappa_p}{\sigma_n * \kappa_n}}.$$

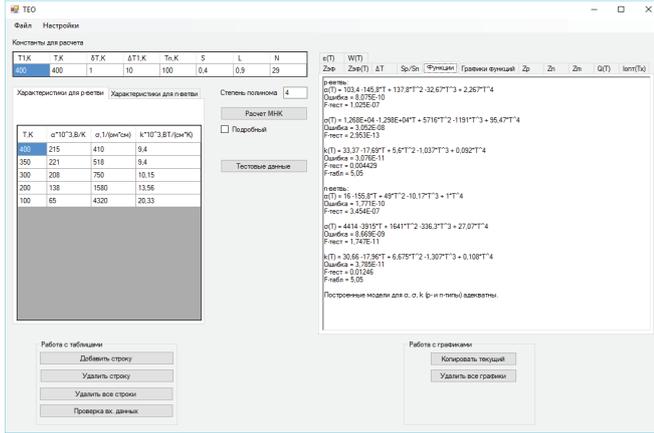


Рис. 2. Вывод функций.

Далее проводятся основные расчеты по вычислению значений:

- 1) термоэлектрической добротности модуля $Z_m(T_r)$;
- 2) эффективной термоэлектрической добротности модуля $Z_{эф}(T_r)$;
- 3) разницы температуры горячей и холодной стороны ΔT ;
- 4) сопротивление модуля $R_{бат}(T_r)$;
- 5) плотности оптимального тока $I_{опт}(T_r)$;
- 6) мощности модуля $W(T_r)$.

Расчеты проводятся в диапазоне температур от T_1 до T_n с шагом уменьшения ΔT_1 . Каждое значение $Z_{эф}(T)$ рассчитывается итерационно (алгоритм представлен на рис. 4). На первой итерации T_r принимается равной T_1 для первого вычисляемого значения T_1 и далее $T_1 - \Delta T_1$. Рассчитывается Z_m от T_r . Далее рассчитывается ΔT по формуле:

$$\Delta T = \frac{(\sqrt{1 + 2 * Z_m(T_c) * T_c} - 1)^2}{(2 * Z_m(T_c))}$$

После этого рассчитываются значения T_x :

$$T_x = T_r - \Delta T, T_{cp}: T_{cp} = \frac{T_r + T_x}{2} \text{ и } Z_{эф}: Z_{эф} = \frac{2 * \Delta T}{T_x^2}$$

Если $\Delta T - \Delta T_{пред} > \delta T$ ($\Delta T_{пред} = \Delta T$ на предыдущей итерации), то выполняется повторный расчет, при котором принимается $\Delta T_{пред} = \Delta T$ и $T_r = T_{cp}$. Таким образом, расчет выполняется как минимум два раза. Если $\Delta T - \Delta T_{пред} < \delta T$, то итерационный расчет заканчивается, и мы получаем значение $Z_{эф}$ для текущего значения T_1 .

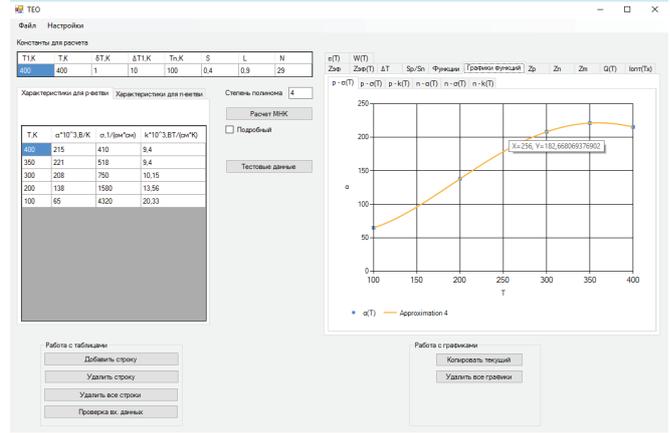


Рис. 3. Вывод графиков функций.

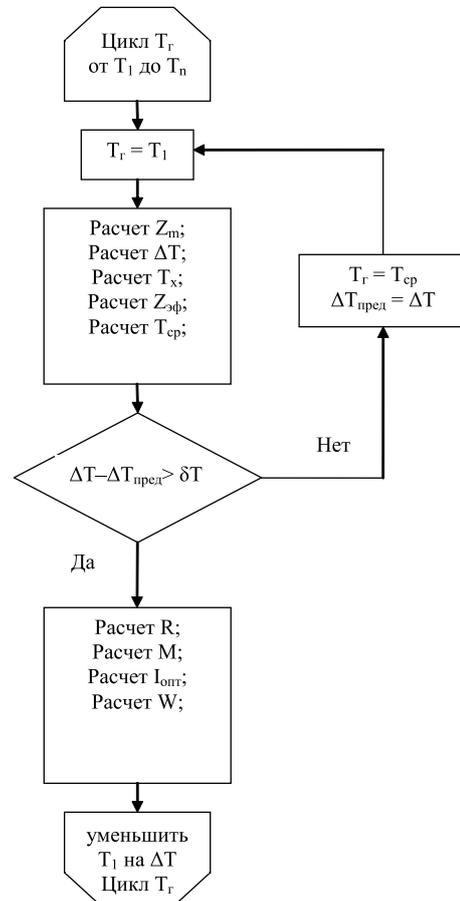


Рис. 4. Блок-схема расчетов основных параметров.

По окончании итерационного расчета выполняются расчеты значений $R_{бат}$, $I_{опт}$, W . Расчеты коэффициентов α_p , σ_p , κ_p , α_n , σ_n , κ_n проводятся для T_{cp} :

$$R = L * N * \left(\frac{1}{S * \sigma_n} + \frac{1}{S * \sigma_p} \right);$$

$$M = \sqrt{\frac{1 + Z_{эф} * (T_c + T_x)}{2}};$$

$$I_{\text{опт}} = \frac{2 * \Delta T * \bar{\alpha}}{L * (M - 1) * \left(\frac{1}{S * \sigma_p} + \frac{1}{S * \sigma_n} \right)}, \text{ где } \bar{\alpha} = \frac{|\alpha_p| + |\alpha_n|}{2};$$

$$W = I_{\text{опт}}^2 * R.$$

По окончании все рассчитанные значения и их графики будут выведены в соответствующих вкладках (рис. 5).

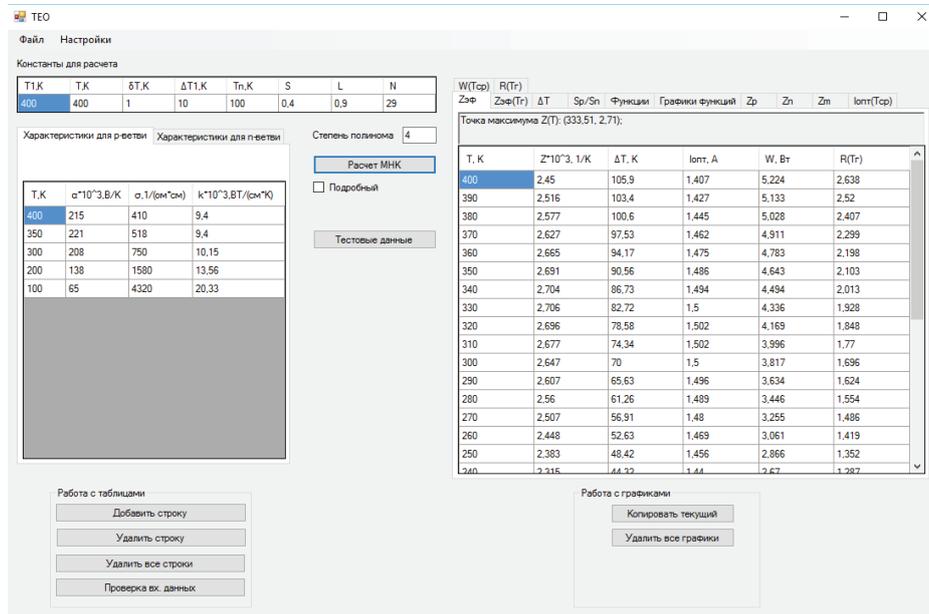


Рис. 5. Панель вывода результатов расчетов.

Экспорт результатов

Для дальнейшей работы с результатами расчетов проводится экспорт таблицы результатов в Excel либо в текстовый файл. Также доступно копирование таблицы функций с их описанием.

Для копирования графиков нужно выбрать нужный и нажать кнопку «Копировать текущий», выбранный график будет помещен в буфер обмена с разрешением 2100×1500.

Список литературы:

1. Иоффе А.Ф., Стильбанс Л.С., Иорданишвили Е.К., Ставицкая Т.С. Термоэлектрическое охлаждение. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 108 с.
2. Goldsmid H.J., Douglas R.W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration // British J. Appl. Phys. 1954. V. 5. P. 386–390.
3. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Курганов В.А., Подбельский В.В. Материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы для каскадов термоохладителей // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 521–527.
4. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С., Райкина О.А. Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 289–296.

Заключение

Разработана программа расчета энергетических характеристик термоэлектрических однокаскадных батарей, учитывающая температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов для р- и n-ветвей этих батарей, позволяющая оценить наиболее выгодные сочетания этих материалов.

References:

1. Ioffe A.F., Stil'bans L., Iordanishvili E.K., Stavitskaya T. S. Thermoelectric cooling. Moscow-Leningrad: The Academy of Sciences of the USSR Publ., 1956. 108 p. (in Russ.).
2. Goldsmid H.J., Douglas R.W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration // British J. Appl. Phys. 1954. V. 5. P. 386–390.
3. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V., Zemskov V.S., Sokolov O.B., Skipidarov S.Ya., Kurganov V.A., Podbelsky V.V. Materials based on bismuth chalcogenides and antimony for cascades of thermal chillers // Neorganicheskie materialy (Inorganic Materials). 2011. V. 47. № 5. P. 521–527. (in Russ.).
4. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V., Nikulin D.S., Raikina O.A. Crystallization and mechanical properties of solid solutions of chalcogenides of bismuth and antimony // Neorganicheskie materialy (Inorganic

5. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю., Аленков В.В., Кичик С.А., Мельников А.А. Влияние добавок порошка, полученного спиннингованием расплава, на термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 1–7.

Materials). 2016. V. 52. № 3. P. 289–296. (in Russ.).

5. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V., Nikhezina I.Yu., Alenkov V.V., Kichik S.A., Melnikov A.A. Influence of additives of powder obtained by spinning of melt on thermoelectric properties of bismuth and antimony chalcogenides // Neorganicheskie materialy (Inorganic Materials). 2017. V. 53. № 1. P. 1–7. (in Russ.).

Об авторах:

Стешенко Анатолий Константинович, магистр кафедры информационных систем в химических технологиях Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дударев Виктор Анатольевич, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 49).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ ОЦЕНКИ
КАЧЕСТВА ДАННЫХ (НА ПРИМЕРЕ ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ)

И.Д. Тарасенко[@], В.А. Дударев

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: berkut257@gmail.com

В статье было проведено сравнение трех статистических критериев на основе выборки химических данных. При сравнении критериев приняли уровень значимости равным 0.05, поскольку это значение чаще всего используется в технических измерениях. С помощью статистических критериев была проведена оценка одностороннего выброса вариационного ряда. С помощью критерия Граббса при проверке вариационного ряда не было выявлено выбросов ни справа, ни слева. Дальнейшее рассмотрение данных с использованием правила трех сигм также не выявило выбросов. Последним статистическим критерием, который использовался для выявления ошибок, был критерий Шовене. При проверке данных с его помощью была выявлена одна ошибка справа, выбросов слева обнаружено не было. По обобщенным результатам, а именно голосованием по большинству, трех статистических критериев можно сделать вывод, что вариационный ряд принадлежит одной генеральной совокупности. Представленные в статье критерии можно применять для анализа любых данных и на их основе делать соответствующие выводы, если в выборке были обнаружены ошибки.

Ключевые слова: статистический критерий, критерий Граббса, правило трех сигм, критерий Шовене, методы математической статистики, выброс.

THE USE OF STATISTICAL CRITERIA FOR EVALUATION TEST
OF DATA ON PROPERTIES OF INORGANIC SUBSTANCES

I.D. Tarasenko[@], V.A. Dudarev

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow 119571, Russia

[@] Corresponding author e-mail: berkut257@gmail.com

Three statistical criteria were compared on the basis of the sampling of chemical data in the article. When the criteria were compared, the level of significance was taken as equal to 0.05, because this value is most often used in the technical calculations. Evaluation of data on the one-sided outliers of variational series was carried out by using statistical criteria. With the help of Grubbs criterion for checking variation series, outliers were found neither on the right nor on the left. Further examination of the data with the use of three-sigma rule also showed no outliers. The latest statistical criterion used to detect errors was Chauvenet's criterion. When checking the data with this criterion, one error on the right was detected. No outliers were found on the left. According to the generalized results, namely, the vote on the three most statistical criteria, it can be concluded that the variational series belongs to the same general totality. Criteria presented in the article can be applied for the analysis of any data and for making conclusions based on them, if errors were found in the sampling.

Keywords: statistical test, Grubbs criterion, three sigma rule, Chauvenet's criterion, methods of mathematical statistics, outlier.

Введение

Благодаря бурному развитию вычислительной техники и прикладной математики повсеместное применение методов машинного обучения и data mining для решения разнообразных задач прогнозирования в различных отраслях становится общепринятой тенденцией. Например, в неорганической химии успешно осуществляют не только прогнозирование возможности образования вещества, но и оценивают их свойства [1]. Однако при использовании этих методов анализа данных возникает много проблем, связанных как с качеством используемых данных, так и с особенностями применяемых методов.

В этой работе затрагивается проблема качества исходных данных, так как многие алгоритмы машинного обучения, например, широко используемый метод опорных векторов (SVM), являются чрезвычайно чувствительными даже к единичным выбросам в данных, используемых для обучения [2]. При наличии выбросов в данных эти алгоритмы становятся неэффективными, поэтому встает проблема предварительной проверки данных на предмет выбросов и их очистки перед использованием алгоритмов машинного обучения.

Методы математической статистики широко используются при анализе различных явлений и процессов. Если по результатам проведенных экспериментов требуется проверить некоторое предположение и сделать обоснованный вывод, то используется статистическая проверка гипотез.

Статистический критерий – это строгое математическое правило, по которому принимается или отвергается та или иная статистическая гипотеза на известном уровне значимости [3]. Для проверки гипотезы строится некоторая статистика. Если значение статистики попадает в область критических значений, то принимается альтернативная гипотеза, если не попадает – основная.

На практике важную роль играют статистические критерии, предназначенные для выявления аномальных результатов измерений (выбросов). Бывает так, что результат одного измерения поразительно расходится со всеми остальными. Когда такое происходит, нужно решить, является ли такой аномальный результат измерением следствием грубой ошибки и поэтому должен быть отброшен, или же это подходящий результат, который должен быть рассмотрен наряду с другими [4].

Результаты измерений, содержащие грубые ошибки, легко заметны и могут быть отделены без применения статистических методов. Применение статистических методов для выявления грубых ошибок целесообразно использовать лишь в спорных случаях, когда данные о качестве измерений недостаточно надежны.

Подавляющее большинство существующих критериев выявления выбросов в непрерывных статистических данных опирается на предположение о принадлежности наблюдаемых случайных величин нормальному закону распределения.

Экспериментальная часть

Статистические критерии

При решении задач статистического анализа и, в частности, при вычислении оценок параметров распределений проблема наличия в выборке аномальных измерений имеет важное значение. Присутствие единственного аномального наблюдения может приводить к оценкам, которые совершенно не согласуются с выборочными данными.

При сравнении критериев приняты уровень значимости равным 0.05, поскольку это значение чаще всего используется в технических измерениях. Для статистического анализа были взяты химические данные неорганических веществ по некоторым признакам (рис. 1). Оценивали на грубую ошибку только один односторонний выброс вариационного ряда.

1. Критерий Граббса

Одним из статистических критериев, позволяющих выявить аномальные измерения, является критерий Граббса.

Была получена выборка (около 700 значений) по значениям химического потенциала (E8-1), и по ней построен вариационный ряд.

Проверяемая гипотеза H_0 заключается в том, что все $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ принадлежат одной генеральной совокупности. При проверке на выброс наибольшего значения выборки альтернативная гипотеза H_1 заключается в том, что $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{(n-1)}$ принадлежат одному закону, а x_n – некоторому другому, существенно сдвинутому вправо. При проверке на выброс наибольшего значения выборки статистика критерия Граббса имеет вид: [5]

$$G_{\max} = \frac{(x_n - \bar{x})}{S} \quad (1.1)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2)$$

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.3)$$

При проверке на выброс наименьшего выборочного значения конкурирующая гипотеза H_1 предполагает, что x_1 принадлежит некоторому другому закону, существенно сдвинутому влево. В данном случае вычисляемая статистика принимает вид:

Состав	E8-1	I8-2	S6-3	S5-4	E2-5	E5-6	E6-7	E7-8
CaYAlO4	3,2	17,2	1,22	2,42	1,2	615,6	1181	1980
CaLaAlO4	3,17	13,5	1,34	2,42	1	538,1	1067	1851
CaCeAlO4	3,18	11,4	1,23	2,4	1,05	527,8	1047	1940
CaPrAlO4	3,19	12,5	1,2	2,39	1,05	523	1018	2090
CaNdAlO4	3,19	16,5	1,17	2,37	1,05	529,7	1034	2128
CaSmAlO4	3,2	13,3	1,11	2,33	1,05	543,2	1068	2285
CaEuAlO4	3,2	13,9	1,1	2,29	1	547,1	1086	2425
CaGdAlO4	3,2	10,6	1,09	2,22	1,1	592,4	1186	1999
CaTbAlO4	3,21	11,1	1,08	2,2	1,1	564,4	1112	2122
CaDyAlO4	3,21	10,7	1,07	2,18	1,1	572,2	1126	2230
CaHoAlO4	3,22	16,2	1,04	2,19	1,1	580,8	1139	2221
CaErAlO4	3,22	14,3	1,02	2,15	1,1	588,6	1151	2207
CaTmAlO4	3,22	16,8	1,01	2,03	1,1	596,3	1163	2305
CaYbAlO4	3,22	34,9	1	1,99	1,05	603,4	1174	2408
CaLuAlO4	3,22	16,4	0,99	1,94	1,15	523,5	1341	2054
SrYAlO4	3,2	17,2	1,22	2,42	1,2	615,6	1181	1980
SrLaAlO4	3,17	13,5	1,34	2,42	1	538,1	1067	1851
SrCeAlO4	3,18	11,4	1,23	2,4	1,05	527,8	1047	1940

Рис. 1. Таблица химических данных по признаку.

$$G_{\min} = \frac{(\bar{x} - x_1)}{S} \quad (1.4)$$

Максимальные и минимальные значения считаются выбросом, если $G_{\max} \gg G_{\text{крит.}}$ или $G_{\min} \gg G_{\text{крит.}}$ при заданном уровне значимости.

Проверка выборки с значениями химического потенциала (E8-1) критерием Граббса не выявила промахов в измерениях (рис. 2).

Для поиска промахов редко используют только один критерий. Зачастую выборку экспериментальных данных проверяют по нескольким критериям.

2. Правило трех сигм

Практически все значения нормально распределенной случайной величины лежат в интервале

$-3\sigma < \bar{x} < 3\sigma$. Более строго – приблизительно с вероятностью 0.9973 значение нормально распределенной случайной величины лежит в указанном интервале (при условии, что величина истинная, а не полученная в результате обработки выборки) [6]:

$$P = (-\sigma < \bar{x} < \sigma) = 0,683 \quad (2.1)$$

$$P = (-2\sigma < \bar{x} < 2\sigma) = 0,954 \quad (2.2)$$

$$P = (-3\sigma < \bar{x} < 3\sigma) = 0,997 \quad (2.3)$$

Почти достоверно, что случайная величина (ошибка) не отклонится от математического ожидания по абсолютной величине больше, чем на 0.003. Это предположение называют правилом трех сигм [7]:

Вещество	Признак	Критерий Граббса	
		G	G _{крит.}
AgMn2O4	4,45		
BaAl2O4	4,2	P=	0,95
BaAm2O4	3,8	a=	0,05
BaAu2O4	5,15	n=	775
BaB2O4	5,3	x _{ср} =	3,6495
BaBi2O4	4,15	S ² =	0,4605
BaCe2O4	3,18		
BaCeAlO4	3,18		
BaCeCrO4	3,18	G=	2,9478
BaCeFeO4	3,18		
BaCeMnO4	3,18		
BaCr2O4	4,65	G _{крит.} =	3,78
BaDy2O4	3,21		
BaDyAlO4	3,21		
BaDyCoO4	3,21		
BaDyCrO4	3,21		

Рис. 2. Проверка выборки критерием Граббса.

$$3\sigma < |x_n - \bar{x}| \quad (2.4)$$

Данные (рис. 3) также были проверены с помощью правила трех сигм. Максимальное и минимальное значения оказались значимыми, т.е. не попали в зону выброса.

3. Критерий Шовене

Существует много критериев выявления и отбрасывания промахов, но ни один из них не является универсальным. Выбор критерия зависит от цели измерений, но решение отбросить какие-то данные, в конечном счете, всегда субъективно [7].

Согласно критерию Шовене, элемент выборки x_i объема n является выбросом, если вероятность его отклонения от среднего значения не больше $1/12n$.

$$K = \frac{(x_i - \bar{x})}{S} \quad (3.1)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.2)$$

$$S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3.3)$$

Если $K > K^*$, (K^* – критическое значение из таблицы Шовене), то значение x_i должно быть признано ошибкой (выбросом).

После проверки представленной выборки с помощью критерия Шовене был обнаружен один выброс справа (максимальное значение) (рис. 4).

Вещество	Признак	Правило 3 сигм	
AgMn2O4	4,45		
BaAl2O4	4,2	n= 775 x _{ср} = 3,6495 s ² = 0,4605 s= 0,6786	
BaAm2O4	3,8		
BaAu2O4	5,15		
BaB2O4	5,3		
BaBi2O4	4,15		
BaCe2O4	3,18		
BaCeAlO4	3,18	x _n -x _{ср} =	max 2,0005 min 0,4795
BaCeCrO4	3,18		Не ошибка Не ошибка
BaCeFeO4	3,18		
BaCeMnO4	3,18	3σ=	2,0358
BaCr2O4	4,65		
BaDy2O4	3,21		
BaDyAlO4	3,21		
BaDyCoO4	3,21		
BaDyCrO4	3,21		

Рис. 3. Проверка выборки правилом трех сигм.

Вещество	Признак	Критерий Шовене	
AgMn2O4	4,45		
BaAl2O4	4,2	P= 0,95 a= 0,05 n= 775 x _{ср} = 3,6495 S= 0,4605	
BaAm2O4	3,8		
BaAu2O4	5,15		
BaB2O4	5,3		
BaBi2O4	4,15		
BaCe2O4	3,18		
BaCeAlO4	3,18		max min
BaCeCrO4	3,18	K=	4,3439 1,0413
BaCeFeO4	3,18		Выброс Не ошибка
BaCeMnO4	3,18		
BaCr2O4	4,65	K _{крит} ≈	3,47
BaDy2O4	3,21		
BaDyAlO4	3,21		
BaDyCoO4	3,21		
BaDyCrO4	3,21		

Рис. 4. Проверка выборки критерием Шовене.

Заключение

Для проверки данных по свойствам неорганических веществ были применены критерии Граббса, Шовене и правило трех сигм для обнаружения одного выброса в генеральной совокупности. На основании проведенных расчетов показано, что критерии могут давать разную оценку данным из представленной генеральной совокупности: по критерию Граббса и правилу трех сигм не оказалось выбросов ни справа, ни слева, а по критерию Шовене был выявлен один выброс справа. В связи с отличающимися результатами, полученными разными методами, необходим

Список литературы:

1. Дударев В.А., Филоретова О.А., Брыкина Г.В. Методы распознавания образов в компьютерном конструировании неорганических соединений // Прикладная информатика. 2014. № 2 (50). С. 82–88.
2. Журавлев Ю.И., Рязанов В.В., Сенько О.В. «РАСПОЗНАВАНИЕ». Математические методы. Программная система. Практические применения. М.: ФАЗИС, 2006. 176 с.
3. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок: пер. с англ. М.: Мир, 2009. 272 с.
4. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 816 с.
5. Боровков А.А. Теория вероятностей. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 472 с.
6. Боровиков В. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: Для профессионалов: 2-е изд. СПб: Питер, 2003. 688 с.
7. Буховец А.Г., Москалев П.В., Богатова В.П., Бирючинская Т.Я. Статистический анализ данных в системе R. Воронеж: ВГАУ, 2014. 124 с.

Об авторах:

Тарасенко Иван Дмитриевич, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дударев Виктор Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

механизм их обобщения для принятия окончательного решения относительно наличия выброса. При голосовании по большинству трех статистических критериев можно сделать вывод, что вариационный ряд принадлежит одной генеральной совокупности.

Представленные в работе критерии и подходы можно применять для анализа данных любой природы и на их основе делать выводы относительно наличия выбросов в выборке. Однако для принятия более обоснованного решения требуется увеличение количества используемых критериев и использование более продвинутых коллективных методов обобщения полученных результатов.

References:

1. Dudarev V.A., Filoretova O.A., Brykina G.V. Pattern recognition methods in computer construction of inorganic compounds // Prikladnaya informatika (Applied Informatics). 2014. № 2 (50). P. 82–88. (in Russ.).
2. Zhuravlev Yu.I., Ryazanov V.V., Sen'ko O.V. «RECOGNITION». Mathematical methods. Software system. Practical applications. Moscow: FAZIS, 2006. 176 p. (in Russ.).
3. Teylor Dzh. Introduction to the theory of errors: Transl. from English. Moscow: Mir, 2009. 272 p. (in Russ.).
4. Kobzar' A.I. Applied mathematical statistics. For engineers and scientists. Moscow: FIZMATLIT, 2011. 816 p. (in Russ.).
5. Borovkov A.A. Probability theory. Moscow: Editorial URSS, 1999. 472 p. (in Russ.).
6. Borovikov V. STATISTICA. Art on a computer analysis of the data: For professionals: 2nd ed. SPb: Piter, 2003. 688 p. (in Russ.).
7. Bukhovets A.G., Moskalev P.V., Bogatova V.P., Biryuchinskaya T.Ya. Statistical analysis of data in the system R. Voronezh: VGAU, 2014. 124 p. (in Russ.).

ПОЗДРАВЛЯЕМ Николая Ивановича Прокопова

17 июня 2017 года исполнилось 60 лет доктору химических наук, профессору, первому проректору Московского технологического университета **Николаю Ивановичу Прокопову**.

Н.И. Прокопов – признанный педагог-методист-ученый и крупный организатор химико-технологического образования в российской высшей школе. За 37 лет работы он внес достойный вклад в модернизацию высшего образования России и подготовку нового поколения химиков-технологов.

На ответственных руководящих должностях, которые Николай Иванович занимает с 2003 года, он раскрылся как выдающийся организатор в сфере высшего образования, развивая системный подход и логистические схемы для решения важных проблем и достижения положительных результатов. За последние 5 лет под его руководством достигнуты значительные результаты по приоритетным направлениям деятельности вузов: успешно проведены работы по аккредитации двух университетов (МИТХТ им. М.В. Ломоносова и Московский технологический университет); на 20% возросло число обучающихся по образовательным программам, реализуемым по приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий, и на 30% – количество обучающихся в магистратуре вуза; в 1.5 раза увеличилось количество авторских магистерских программ, созданы две эксклюзивные корпоративные магистерские программы (для Сибур-РШ и НПО «Микроген»). Разработана и успешно реализуется Программа стратегического развития Московского технологического университета на 2016–2020 гг., позволившая университету с 70-го подняться на 37-е место (из 236) в национальном рейтинге университетов, занять 6-е место в рейтинге вузов РФ по базам данным Scopus и 8-е место – по базам данным Web of Science.

Н.И. Прокопов – один из разработчиков многоуровневой системы (бакалавр, магистр) химико-технологического образования в России и автор подхода к образовательному процессу как наукоемкой технологии. Он является признанным в нашей стране и за рубежом ученым-исследователем научной школы по гетерофазной полимеризации и синтезу полимеров с уникальными свойствами. Под его руководством подготовлена целая плеяда ученых и специалистов высшей квалификации и учеников: 13 кандидатов наук и более 250 инженеров химиков-технологов, бакалавров и магистров. Будучи высоко эрудированным профессионалом, он является автором 240 научных работ, среди которых 19 авторских свидетельств и патентов, а также соавтором основополагающего учебника «Теоретические основы и технология синтеза полимеров (гетерофазная полимеризация)» и трех десятков учебно-методических пособий по теории и практике химии высокомолекулярных соединений. За последние 5 лет под его руководством в МИТХТ им. М. В. Ломоносова были созданы два уникальных научно-исследовательских центра мирового уровня для синтеза и переработки полимеров, что способствовало повышению качества практической подготовки бакалавров, магистров, аспирантов и докторантов.

Профессор Н.И. Прокопов является известным ученым-исследователем в области химии и технологии синтеза полимеров для работы в экстремальных условиях и переработки в изделия различного назначения. Он внес значительный вклад в теорию и практику полимерного материаловедения и химических технологий, теоретически обосновал и возглавил новое научно-технологическое направление – синтез функциональных полимерных суспензий биомедицинского назначения, разработал принципы создания монодисперсных полимерных дисперсий, а также физико-химические основы высокоэффективных наукоемких технологий. В 2012 году под его руководством разработаны и внедрены высокоскоростные процессы производства облицовочных материалов нового поколения на основе гибридных полимерных нанокомпозитов (Постановление Правительства РФ № 218, объем финансирования 250 млн. руб.) с объемом производства 1.5 млрд. руб. Выполненные под его руководством в 2009–2014 гг. совместно с ХК «Композит» комплексные исследования в рамках ФЦП для вооружения, военной и специальной техники позволили разработать новые технологии получения акрилонитрильных сополимеров и их растворов для получения суперпрочного углеродного волокна и создать ряд новых продуктов специального назначения.



Профессор Н.И. Прокопов известен научно-технической и педагогической общественности своей просветительской деятельностью. Он член трех диссертационных советов, член конкурсной комиссии Фонда содействия инновациям, эксперт РНФ и РФФИ, член экспертного совета ВАК, эксперт по оценке качества образования (включен в Национальный реестр экспертов) РФ и Республики Казахстан, главный редактор журнала «Пластические массы» и др.

Ректорат, преподаватели и научные сотрудники, аспиранты и студенты нашего университета, редколлегия и редакция журнала «Тонкие химические технологии» сердечно поздравляют Николая Ивановича с юбилеем и желают крепкого здоровья, благополучия и новых творческих успехов в его многогранной деятельности на благо Московского технологического университета!

Подписной индекс в Объединенном каталоге «Пресса России» **36924**

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 26.06.2017
Уч.-изд. листов 13.5

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ 706

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 854.40 руб.