

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

2/2013

апрель

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. А.К. Фролова
Заместитель главного
редактора:
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона
(Колумбия)
проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
проф. Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
проф. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

Ответственный
секретарь:
доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Алексеев Б.В. Применение нелокальной физической кинетики в теории плазмOIDов. Версия гибели Гагарина 3
- Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ 18
- Занавескина С.М., Писаренко Ю.А., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Моделирование парожидкостного равновесия в системе: α, γ -дихлоргидрин глицерина– α -моноклоргидрин глицерина–глицерин–хлористый водород–вода 26
- Захаров М.К., Аббаси Моханд, Зверева Е.Н. Оценка качества разделения и затрат теплоты в процессах ректификации 34
- Серафимов Л.А., Раева В.М. Преобразования зависимостей состав – свойство бинарных гомогенных смесей 39
- Toro L.A., Usol'tseva O.O., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A. The localization of boundaries of the distillation regions 45

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Лютикова М.Н., Туров Ю.П., Ботиров Э.Х. Применение хромато-масс-спектрометрии для определения свободных и этерифицированных жирных кислот при их совместном присутствии в растительном сырье 52
- Петрова Е.А., Кедик С.А., Алексеев К.В., Блинская Е.В., Панов А.В., Сулов В.В., Тихонова Н.В. Оценка эффективности метода двойного эмульгирования при получении микросфер налтрексона на основе сополимера молочной и гликолевой кислот 58

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В. Ацетамидные комплексы хлорида и бромид самария 64
- Копкова Е.К., Громов П.Б., Кадырова Г.И., Щелокова Е.А., Южакова А.С. Экстракция ванадия(V) из растворов хлороводородной кислоты нейтральными кислород-содержащими экстрагентами 69
- Рудницкая О.В., Кульшикина Е.К., Доброхотова Е.В. Взаимодействие гексагалогеноосматов(IV) с ДМСО 74
- Щанкина В.Г., Шаркина В.И., Боевская Е.А., Мельникова Т.И., Серегина Л.К., Меньшиков В.В. Исследование фазового состава Си-содержащего катализатора в процессах очистки метанолсодержащей водной фракции и конверсии СО 79

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- Калиновский Д.В., Савин Е.С. Движение электрона в почти кулоновском поле 86
- Карташов Э.М., Нагаева И.А. Термовязкоупругость в динамических моделях теории теплового удара 90
- Миронова Н.А., Бурляева Е.В. Функциональное моделирование производства нового фотосенсибилизатора третьего поколения для фотодинамической терапии рака 95
- Чаадаев А.Б. О некоторых возможных применениях в численных расчетах оператора Лапласа в повернутой системе координат 101
- ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
- Бородин Ю.Г., Хабарова Е.И. Интерпретация понятия «модернизация» применительно к устойчивому развитию хозяйственного субъекта 103
- Сухорукова С.М., Баюкин М.В., Погорелый А.М. Проблема возмещения прошлого экологического ущерба 108
- ЮБИЛЕЙ 113

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЛОКАЛЬНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ТЕОРИИ ПЛАЗМОИДОВ. ВЕРСИЯ ГИБЕЛИ ГАГАРИНА

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой

кафедра Физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Методами нелокальной физической кинетики установлена возможность существования стационарных уединенных плазменных объектов. Создана нелокальная теория плазмOIDов и проведено математическое моделирование. Предложено объяснение катастрофы УТИ МИГ-15 и гибели Ю.А. Гагарина и В.С. Серегина как результат встречи самолета с плазмOIDом.

Ключевые слова: основания теории процессов переноса, теория плазмOIDов, обобщенные гидродинамические уравнения, основания нелокальной физики, версия гибели Гагарина.

1. Введение

В последние годы ситуация в фундаментальной физике приобрела беспрецедентный характер. Сложилось мнение, что 96% материи и энергии во Вселенной неизвестного происхождения. Но даже это не было бы столь удручающим фактом, если бы не убеждение, что эта темная материя и темная энергия не диагностируемы, и лишь по косвенным влияниям на космические объекты можно судить о существовании темной материи и темной энергии. Приходилось даже сталкиваться с мнением религиозно настроенных людей, утверждавших, что четыре процента – это все, что оставил Создатель для исследования человеку. Можно утверждать, что тупиковая ситуация существует не в физической кинетике вообще (которая и используется для расчета процессов переноса в неравновесных физических системах), а в локальной физической кинетике.

На самом деле кризис развивался в течение многих лет. Первым тяжелым ударом на этом пути нерешенных проблем было самоубийство великого физика Л. Больцмана, по убеждению многих (в том числе акад. М.А. Леонтовича) связанное с критикой кинетического уравнения Больцмана и с первой из последующего перечня нерешенных проблем фундаментальной физики (локальной физической кинетики диссипативных процессов):

1. Кинетическая теория энтропии и проблема «первичной» флуктуации.
2. Строгая теория турбулентности.
3. Квантовая нерелятивистская и релятивистская гидродинамика, теория разделения зарядов в атомных структурах и ядрах.
4. Теория шаровой молнии.
5. Теория темной материи.
6. Теория темной энергии. Хаббловское расширение Вселенной.
7. СРТ инвариантность и судьба антиматерии после Большого Взрыва.

8. Единая теория диссипативных структур – от атомных структур до космологии.

Эти проблемы и не могут быть решены в рамках локальной физики, но находят свое естественное разрешение как частный случай решения проблемы 8 – создания единой теории диссипативных структур – от атомных структур до космологии. Эта теория составляет основное содержание монографий [1–3]. В указанных монографиях рассматриваются фундаментальные принципы обобщенной Больцмановской физической кинетики как составной части нелокальной физики.

Установлено, что теория процессов переноса (включая квантовую механику) может быть представлена в рамках универсальной теории, основанной на нелокальном физическом описании. Показано, в частности, что уравнения нелокальной физики приводят к появлению солитонов, что поддерживает мнение Шредингера, трактовавшего квантовую механику с позиции существования волн материи. Уравнение Шредингера не является диссипативным уравнением. Поэтому обобщенная квантовая гидродинамика является инструментом для решения задач в теории диссипативных наносистем.

Как видим, речь идет о теории, работающей в гигантском диапазоне изменения характерных масштабов – от галактических структур [4] до структуры элементарных частиц, включая протон и электрон [5]. Очевидно, в статье невозможно отразить математический аппарат и все аспекты теории. Однако можно представить теорию на качественном уровне, указав, где именно допущена ошибка в традиционной статистической теории диссипативных процессов.

В физической кинетике рассматриваются процессы переноса в открытых диссипативных системах. Поэтому кинетическое статистическое описание неизбежно связано с диагностикой системы. Таким элементом диагностики при теоретическом описании в физической кинетике является понятие физически бесконечно малого объема (ФБМО). Связь теоретического

описания с диагностикой системы общеизвестна в физике. Достаточно вспомнить роль пробного заряда в электростатике или пробного контура в физике магнитных явлений.

Традиционное определение ФБМО содержит утверждение, что ФБМО V_m содержит достаточное число частиц для введения статистического описания, но вместе с тем ФБМО много меньше объема V рассматриваемой физической системы, что обеспечивает локальный подход при исследовании процессов переноса. Именно поэтому в классической гидродинамике предполагается, что сначала устанавливается локальное термодинамическое равновесие (ЛТР) в пределах ФБМО, и лишь затем наступает переход к глобальному термодинамическому равновесию, если оно вообще возможно для изучаемой системы. Тем самым неявно предполагается, что роль приграничных частиц в открытой термодинамической системе, каковой является ФБМО, ничтожна. Зачастую приходится сталкиваться с убеждением, что возможные поправки, связанные с граничными эффектами, порядка диаметра частицы, и уточнение концепции ФБМО, например, в теории разреженных газов, не может приводить к эффектам, имеющим практическое значение. Покажем, что подобная трактовка классического определения ФБМО ошибочна.

Рассмотрим эту трактовку подробнее, поставив вопрос, как иногда говорят в физической кинетике, «о размере точки». Пусть имеются два соседних физически бесконечно малых объема $V_{m,1}$ и $V_{m,2}$ в неравновесной системе. Объему $V_{m,1}$ отвечает одночастичная функция распределения (ФР) $f_{m,1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}, t)$, а объему $V_{m,2}$, соответственно, $f_{m,2}$. В первом приближении можно считать, что $f_{m,1}$ не изменяется в пределах $V_{m,1}$, также как $f_{m,2}$ не изменяется в пределах соседнего объема $V_{m,2}$. Именно это предположение и содержится неявно в теории Больцмана. Однако предположение является слишком грубым.

Действительно, частица на границе двух объемов, испытавшая последнее столкновение в $V_{m,1}$ и направляющаяся в сторону $V_{m,2}$, вносит информацию о ФР $f_{m,1}$ в соседний объем $V_{m,2}$. Аналогично, частица вблизи границы двух объемов, испытавшая последнее столкновение в $V_{m,2}$ и направляющаяся в сторону $V_{m,1}$, вносит информацию о ФР $f_{m,2}$ в соседний объем $V_{m,1}$. Релаксация по поступательным степеням свободы частиц одинаковых масс происходит за несколько столкновений. В результате на границе соседних физически бесконечно малых объемов образуются «кнудсеновские слои»,

характерный размер которых порядка длины пробега. Следовательно в ФР в ФБМО должна быть введена поправка пропорциональная среднему времени между столкновениями и субстанциональной производной от измеряемой ФР (строгий вывод в [1, 2]).

Пусть частица конечного радиуса характеризуется по-прежнему положением $\mathbf{r}$ в момент времени t ее центра масс, движущегося со скоростью $\mathbf{v}$. Тогда возможна ситуация, когда в некоторый момент времени t частица располагается на границе раздела двух объемов. При этом возможен эффект опережения (скажем, для $V_{m,2}$), когда центр масс частицы, направляющейся в соседний объем $V_{m,2}$, еще находится в $V_{m,1}$. Но имеет место и эффект запаздывания, когда центр масс частицы, направляющейся в соседний объем (скажем $V_{m,2}$), уже находится в $V_{m,2}$, но часть частицы еще принадлежит $V_{m,1}$.

Весь этот комплекс эффектов определяет нелокальные эффекты в пространстве и времени при редуцированном описании статистических систем.

Уравнение Больцмана (УБ)

$$Df/Dt = J^B(f), \quad (1.1)$$

где D/Dt есть субстанциональная производная, полностью игнорирует нелокальные эффекты и содержит только локальный интеграл столкновений J^B . Но указанные нелокальные эффекты несущественны только в равновесных системах, где кинетический подход переходит в методы статистической механики. Отсюда и проистекают трудности классической больцмановской физической кинетики.

Слабым местом классической больцмановской кинетической теории является и трактовка динамических свойств взаимодействующих частиц. С одной стороны, как следует из так называемого «физического» вывода УБ, больцмановские частицы рассматриваются как материальные точки, с другой стороны – интеграл столкновений в УБ приводит к появлению сечений столкновений.

Строгий подход к выводу кинетического уравнения относительно одночастичной ФР $f(KU_f)$ основан на использовании иерархии уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ), [1, 2, 6]. Классическое уравнение Больцмана справедливо на двух масштабах, связанных, например, с гидродинамическим временем и средним временем между столкновениями частиц. Полученное уравнение KU_f превращается в УБ, если не учитывается изменение ФР на временах порядка времени столкновения (или, что то же самое, на длинах поряд-

ка радиуса взаимодействия частиц). Важно отметить, что учет этого третьего из упомянутых масштабов приводит до введения любых аппроксимаций, направленных на расщепление цепочки Боголюбова, к появлению дополнительных и, вообще говоря, однопорядковых членов в УБ [1, 2, 7, 8].

Если KU_f выводится из ББКИ методом корреляционных функций, то переход к УБ означает отказ от учета нелокальных эффектов. Структура KU_f , вообще говоря, выглядит следующим образом

$$Df/Dt = J^B + J^{nl}, \quad (1.2)$$

где J^{nl} – нелокальный интегральный член.

Поскольку нелокальные эффекты пропорциональны числу Кнудсена, то появляется возможность описания нелокальных эффектов в рамках двухмасштабной аппроксимации.

По сути, в обобщенной больцмановской физической кинетике предлагается локальная аппроксимация для второго интеграла столкновений [1]

$$J^{nl} = \frac{D}{Dt} \left(\tau \frac{Df}{Dt} \right), \quad (1.3)$$

где τ есть нелокальный параметр, пропорциональный среднему времени между столкновениями частиц. Можно провести аналогию с аппроксимацией Бхатнагара-Гросса-Крука (БГК) для J^B

$$J^B = (f^{(0)} - f)/\tau, \quad (1.4)$$

популярность которой для больцмановского интеграла столкновений объясняется тем колоссальным упрощением, которое достигается при ее использовании. Порядок величины отношения второго и первого членов правой части (1.2)

$$J^{nl}/J^B \approx O(Kn^2), \quad (1.5)$$

и при больших числах Кнудсена Kn эти члены становятся однопорядковыми. Казалось бы, при малых числах Кнудсена, отвечающих гидродинамическому описанию, вкладом второго члена правой части (1.2) можно пренебречь.

Однако, это не так. При переходе к гидродинамическому приближению (после умножения кинетического уравнения на инварианты столкновений и последующего интегрирования по скоростям) больцмановская интегральная часть обращается в нуль, а второй член правой части (1.2) после указанного интегрирования не обращается в нуль и дает однопорядковый вклад при обобщенном навье-стоксовском описании. С математической точки зрения, пренебрежение членом, содержащим малый параметр при старшей производной, не допустимо. С физической точки зрения, возникающие дополнительные члены, пропорциональные вязкости, соответствуют колмого-

ровской мелкомасштабной турбулентности. Итак, оказывается, что интегральный член J^{nl} оказывается существенным в теории процессов переноса и при малых, и при больших числах Кнудсена.

Этот факт определяет революционную ситуацию в теории процессов переноса, поскольку дополнительные члены, введенные в уравнение Больцмана, не могут быть опущены даже в предельных случаях теории.

Тем самым уравнение Больцмана даже не соответствует классу минимальных моделей физики, являясь лишь правдоподобной моделью. Правдоподобные модели могут приводить к приемлемым результатам (зачастую после корректировки с помощью экспериментальных данных), но могут давать и «провальные» результаты (например, в теории турбулентности).

Отметим трактовку ОУБ с позиций теории флуктуаций:

$$Df^a/Dt = J^B(f), \quad (1.6)$$

$$f^a = f - \tau Df/Dt. \quad (1.7)$$

Уравнения (1.6), (1.7) имеют правильный свободномолекулярный предел. Таким образом, $\tau Df/Dt$ есть флуктуация функции распределения, а запись в форме (1.6) без учета (1.7) делает УБ не замкнутым. С точки зрения теории флуктуаций Больцман использовал простейшую процедуру замыкания

$$f^a = f. \quad (1.8)$$

Итак, кинетическая теория с учетом нелокальных эффектов принципиально ведет к флуктуационным эффектам, пропорциональным среднему времени между столкновениями. Этот факт имеет общетеоретическое значение и не связан с конкретной аппроксимацией (1.3).

Флуктуационные эффекты имеют место в любой открытой системе, ограниченно прозрачной для частиц контрольной поверхностью.

Интересно отметить, что ОУБ позволяет включить в рассмотрение и высшие производные от ФР [1]. Обобщенное уравнение Больцмана (ОУБ)

$$\frac{D}{Dt} \left(f - \tau \frac{Df}{Dt} \right) = J^B(f) \quad (1.9)$$

приводит к обобщенным гидродинамическим уравнениям (ОГУ). Например, уравнение неразрывности записывается так:

$$\frac{\partial \rho^a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0)^a = 0, \quad (1.10)$$

где ρ^a – плотность газа, $\mathbf{v}_0^a$ – гидродинамическая скорость движения потока, $(\rho \mathbf{v}_0)^a$ – плотность потока импульса без учета флуктуаций. Для локально максвелловского распределения

$$\begin{aligned}
 (\rho - \rho^a) / \tau &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho \mathbf{v}_0), \\
 (\rho \mathbf{v}_0 - (\rho \mathbf{v}_0)^a) / \tau &= \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \\
 &+ \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} - \rho \mathbf{a},
 \end{aligned} \quad (1.11)$$

где $\tilde{\mathbf{I}}$ – единичный тензор, $\mathbf{a}$ – ускорение, обусловленное действием массовых сил.

Структура записи уравнений (1.10), (1.11) весьма примечательна. Она может быть распространена на остальные обобщенные гидродинамические уравнения и напоминает уравнения двухжидкостной модели в теории сверхтекучести.

Известные уравнения Навье-Стокса приводят к весьма сложным проблемам существования и единственности решений. О.А. Ладыженской установлено, что даже при «мягких» начальных условиях для трехмерных течений единственное решение существует только на конечном временном интервале. Более того, О.А. Ладыженская даже предложила ввести в уравнения Навье-Стокса дополнительные члены с целью устранения этого недостатка классических гидродинамических уравнений (см. дискуссию в [9]). Обобщенные гидродинамические уравнения содержат вторые производные по времени и перекрестные производные «время – координаты» и лишены упомянутого недостатка.

Пусть теперь контрольный объем расположен в полости, ограниченной твердой стенкой. Запишем уравнения (1.11) в безразмерном виде, используя в качестве масштаба длины l – расстояние от пробного контура до твердой стенки. Тогда вместо τ появится число Кнудсена $\text{Kn}_l = \lambda / l$. При $l \rightarrow 0$ $\text{Kn}_l \rightarrow \infty$, контур занимает всю полость, ограниченную твердыми стенками. Уравнения (1.10), (1.11) переходят в классические уравнения неразрывности и движения, при этом флуктуации на стенке исчезают.

Отсутствие флуктуаций гидродинамических величин на твердой поверхности является источником дополнительных граничных условий для ОГУ.

Переход к классическим гидродинамическим уравнениям вблизи твердой поверхности соответствует ламинарному подслою в турбулентном течении, а флуктуации гидродинамических величин – колмогоровским мелко-масштабным флуктуациям, которые табулируются из первых принципов физики [1, 2, 7, 10–12].

Это означает, что создана строгая теория турбулентности, не требующая привлечения

эмпирических моделей для расчета турбулентных течений.

Казалось бы, в механике сплошной среды можно было бы вообще отказаться от принципа дискретности материи, рассматривая среду как сплошную в буквальном смысле этого термина. Такой подход, конечно, возможен, и в гидродинамике он приводит к уравнениям Эйлера. Но если мы собираемся учесть эффекты вязкости и теплопроводности, то положение радикально меняется. Как известно, динамическая вязкость пропорциональна среднему времени τ между столкновениями частиц и сплошная среда в эйлеровской модели при $\tau = 0$ означает отсутствие вязкости и теплопроводности. В гидродинамическом приближении среднее время между столкновениями τ связано с вязкостью η , $\tau p = \Pi \eta$, где множитель Π определяется моделью столкновения частиц, для нейтрального газа твердых сфер $\Pi \approx 0.8$ [13].

С точки зрения теории флуктуаций, появление флуктуационных членов в ОУБ (и, в виде следствия, в ОГУ) обусловлено введением контрольного объема как элемента измерения в системе частиц конечного диаметра при сохранении ФР в виде, используемом для описания точечных бесструктурных частиц. Остается лишь отметить, что перечисленные эффекты всегда будут иметь место в кинетической теории при редуцированном одно-частичном описании, в том числе в жидкости, электродинамике и теории гравитации «сплошных» сред, в плазме, где введение самосогласованных сил и обрезания радиуса их действия приводит к расширению возможностей ОУБ [12, 14–17]. В частности, в систему уравнений Максвелла должны быть введены флуктуации плотности заряда и плотности тока [12].

В общем случае параметр τ есть параметр нелокальности, и в квантовой гидродинамике его величина связана соотношением неопределенности «время – энергия». В результате на квантовом уровне обобщенные гидродинамические уравнения переходят в уравнения квантовой гидродинамики, а уравнение Шредингера оказывается глубоким частным случаем обобщенных гидродинамических уравнений [14].

Это означает, что создана новая квантовая механика диссипативных процессов.

Отметим, что уравнение Шредингера и его эквивалентная гидродинамическая форма Маделунга не описывают диссипативные процессы и, следовательно, не могут эффективно использоваться в нанотехнологии. Уравнение

Больцмана принципиально «не работает» на расстояниях порядка радиуса взаимодействия частиц и, следовательно, также не может эффективно использоваться при теоретическом исследовании проблем нанотехнологии даже в рамках «правдоподобных» моделей.

В 1964 году Джон Стюарт Белл опубликовал в статье [18] неравенства, нарушение которых означало неприменимость локального статистического описания. Иначе говоря, Белл установил, что любые локальные статистические теории неизбежно приводят к противоречию с квантовой механикой Шредингера – Маделунга. Указанное утверждение проверено экспериментально [19]. Итак, для локальных статистических теорий установлено нарушение неравенств Белла, и переход к нелокальному описанию неизбежен.

Из предыдущих исследований можно сделать выводы принципиального значения:

1. Квантовая гидродинамика Маделунга [20] эквивалентна уравнению Шредингера (УШ) и приводит к описанию квантовой частицы в форме уравнения движения Эйлера и уравнения неразрывности.

2. УШ есть следствие уравнения Лиувилля как результат локальной аппроксимации нелокальных уравнений.

3. Обобщенная больцмановская физическая кинетика приводит к строгой аппроксимации нелокальных эффектов в пространстве и времени и после перехода к локальной аппроксимации дает параметр τ , который на квантовом уровне соответствует принципу неопределенности Гейзенберга в форме «время – энергия».

4. Обобщенные гидродинамические уравнения содержат УШ как глубокий частный случай обобщенной больцмановской физической кинетики и, следовательно, нелокальной гидродинамики.

Вообще говоря, ОГУ не нуждаются в использовании принципа неопределенности Гейзенберга для оценки параметра τ . Более того, принцип неопределенности не дает точного соотношения и с позиции нелокальной физики является лишь простейшей оценкой нелокальных эффектов. Действительно, рассмотрим два соседних физически бесконечно малых объема $\Phi\text{БМО}_1$ и $\Phi\text{БМО}_2$ в равновесной системе. Очевидно, время τ должно уменьшаться с увеличением скорости u частиц, проникающих в соседний бесконечно малый объем ($\Phi\text{БМО}_1$ или $\Phi\text{БМО}_2$):

$$\tau = H/u^n. \quad (1.12)$$

Но величина τ не может зависеть от направления скорости. Поэтому естественно связать параметр τ с кинетической энергией системы

$$\tau = H/(mu^2), \quad (1.13)$$

где H есть коэффициент пропорциональности, который отражает состояние физической системы. В простейшем случае H соответствует постоянной Планка $\hbar$ и соотношение (1.12) согласуется с принципом Гейзенберга.

2. Плазмоиды в атмосфере и лаборатории

Сообщения о наблюдении шаровой молнии регулярно появляются в печати, но до последнего времени суть этого феномена оставалась загадкой. В списке нерешенных проблем локальной физики, приведенном во введении, эта проблема числится под четвертым номером. Цель последующего изложения состоит в применении методов нелокальной физики к изучению долгоживущих (квазистационарных) уединенных плазменных объектов, которые далее мы будем называть плазмоидами. Введение в определение требования уединенности объекта является принципиальным, поскольку позволяет отделить явление от огней святого Эльма – свечения вблизи отдельных объектов, которое наблюдается в грозовую погоду при высокой напряженности электрического поля. Огни святого Эльма прикреплены к объектам и трактуются как свечение коронного разряда в окрестности этих объектов. Термин «плазмоид» не однозначен; в литературе под плазмоидом часто понимается ограниченная конфигурация магнитных полей и плазмы. Далее мы увидим, что для долгоживущего плазменного образования, вообще говоря, не требуется введение ни внешнего, ни самосогласованного магнитного поля. Использование термина «шаровая молния» является еще менее предпочтительным, поскольку форма объекта может меняться от сферической (или неправильной сферической) до грушевидной формы. Лабораторные плазмоиды могут иметь еще более сложную форму. Существует обширные литературные источники (см., например, [21–26]), в которых излагаются наблюдательные свойства шаровых молний. Характерные размеры шаровых молний, согласно сообщениям, колеблются от размера поперечника горошины до ~ 13 м. Кроме того, имеются сообщения о чрезвычайно больших шарах – 27 и даже 260 метров в диаметре. Шарам, наблюдаемым на близком расстоянии, обычно

приписывались меньшие диаметры; при наблюдениях издали сообщалось, как правило, о более крупных размерах. Очевидно, оценка размеров зависела от расстояния до объекта, которое в свою очередь определялось лишь приблизительно. Автор статьи воочию наблюдал шаровую молнию (диаметром около 7 – 10 см), которая вылетела во время грозы на даче из электрической розетки и, медленно перемещаясь, через комнату ушла в дымоход камина. Шаровая молния представляет серьезную опасность для наблюдателя. В 1753 году Георг Рихман, действительный член Петербургской Академии Наук, погиб от удара шаровой молнии. Он создал прибор для изучения атмосферного электричества. Когда на очередном заседании Рихман услышал, что надвигается гроза, то срочно отправился домой вместе с гравёром, чтобы запечатлеть явление. Во время эксперимента из прибора вылетел синевато-оранжевый шар и ударил учёного прямо в лоб. Раздался оглушительный грохот. Рихман упал замертво, а гравёр был оглушен и сбит с ног. Позже он описал то, что произошло. На лбу учёного осталось маленькое темно-малиновое пятнышко, его одежда была опалена, башмаки разорваны. Дверные косяки разлетелись в щепки, а саму дверь снесло с петель. Позже осмотр места происшествия совершил лично М.В. Ломоносов.

В последние годы появились сообщения о гигантских электрических разрядах в верхних слоях атмосферы на высотах от 30 до 150 километров, которые часто отождествляют с неопознанными летающими объектами (unidentified flying objects, UFO). Более того, существуют сообщения [27] о подводных UFO в океанах. Появление подводных плазмоидов диаметром от трех до десяти метров связывают с электрическими разрядами, возникающими при сдвиге тектонических плит.

Число появлений шаровой молнии, непосредственно не связанных с грозой, мало. По оценке Барри, 90% появлений наблюдалось во время грозы. Неудивительно, что экспериментаторы, пытающиеся воспроизвести шаровую молнию в лабораторных условиях, используют воду в качестве одного из электродов. В частности, А.И. Егоровым и С.И. Степановым [28] описана установка, которая позволяет получать светящиеся плазмоиды – искусственные шаровые молнии – с высокой воспроизводимостью. Плазмоиды получают в результате высоковольтного разряда в воздухе, причем один электрод – твердый, другим электродом служит поверхность воды. Для

исследования времени жизни и электрических свойств плазмоидов создано измерительное оборудование. Получено несколько тысяч плазмоидов и установлено, что они живут до 0.7 с и несут эффективный электрический заряд около минус 10 нанокулон. Значительная часть заряда сконцентрирована на светящейся оболочке плазмоида.

А.Г. Орешко [29] сообщает об экспериментальном получении плазмоидов сферической формы. Ядро плазмоидов имеет избыточный отрицательный заряд, а внешний сферический слой имеет, наоборот, избыточный положительный заряд. Детали эксперимента не разглашаются, поскольку автор (А.Г. Орешко) намерен получить патент.

Для нас упомянутые экспериментальные работы интересны тем обстоятельством, что избыточный периферийный заряд плазмоидов может быть положительным или отрицательным в зависимости от организации эксперимента.

Обратимся теперь к математическому моделированию плазмоидов на основе методов нелокальной физики.

3. Обобщенные квантовые гидродинамические уравнения

Строгое рассмотрение приводит к следующей системе квантовых гидродинамических уравнений (КГУ), записанных в обобщенной форме Эйлера [1]:

Уравнение неразрывности для компонента α :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_\alpha - \tau_\alpha \left[\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \right] \right. \\ \left. + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right\} = R_\alpha, \quad (3.1)$$

уравнение неразрывности для смеси

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \right] \right. \\ \left. + \tilde{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right\} = 0. \quad (3.2)$$

Уравнение движения для компонента:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial \mathbf{p}_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} - \\
& - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \left[\rho_\alpha - \tau_\alpha \left(\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right) \right] - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial \mathbf{p}_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \mathbf{B} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_\alpha \tilde{\mathbf{I}} - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_\alpha \tilde{\mathbf{I}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha (\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \mathbf{v}_0 + \right. \right. \\
& \left. \left. + 2 \tilde{\mathbf{I}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (p_\alpha \mathbf{v}_0) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\tilde{\mathbf{I}} p_\alpha \mathbf{v}_0) - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \mathbf{v}_0 - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = \\
& = \int m_\alpha \mathbf{v}_\alpha J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \int m_\alpha \mathbf{v}_\alpha J_\alpha^{st,incl} d\mathbf{v}_\alpha.
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Уравнение движения для смеси

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial \mathbf{p}_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} - \\
& - \sum_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \left[\rho_\alpha - \tau_\alpha \left(\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right) \right] - \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \left\{ \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\partial \mathbf{p}_\alpha}{\partial \mathbf{r}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \mathbf{B} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p \tilde{\mathbf{I}} - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_\alpha \tilde{\mathbf{I}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha (\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \mathbf{v}_0 + \right. \right. \\
& \left. \left. + 2 \tilde{\mathbf{I}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (p_\alpha \mathbf{v}_0) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\tilde{\mathbf{I}} p_\alpha \mathbf{v}_0) - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 - \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \mathbf{v}_0 - \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = 0.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Уравнение энергии для компонента

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_\alpha + \varepsilon_\alpha n_\alpha - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_\alpha + \varepsilon_\alpha n_\alpha \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) - \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \right] \right\} + \\
& + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \right) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{7}{2} p_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} p_\alpha v_0^2 \tilde{\mathbf{I}} + \frac{5}{2} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \tilde{\mathbf{I}} + \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \varepsilon_\alpha \frac{p_\alpha}{m_\alpha} \tilde{\mathbf{I}} \right) - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - p_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{I}} - \right. \right. \\
& \left. \left. - \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - \frac{3}{2} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} p_\alpha - \frac{\rho_\alpha v_0^2}{2} \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \frac{5}{2} p_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_\alpha n_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \right] \right\} - \\
& - \left\{ \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 - \tau_\alpha \left[\mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_\alpha \tilde{\mathbf{I}} - \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} - q_\alpha n_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right) \right] \right\} = \\
& = \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,incl} d\mathbf{v}_\alpha.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Здесь R_α есть массовая скорость образования компонента α , $\mathbf{F}_\alpha^{(1)}$ есть силы не магнитного происхождения, $\mathbf{B}$ – магнитная индукция, $\tilde{\mathbf{I}}$ – единичный тензор, q_α – заряд частицы компонента α , p_α – статическое давление компонента α , ε_α – внутренняя энергия частицы компонента α , $\mathbf{v}_0$ – гидродинамическая скорость смеси. Для расчета в самосогласованном электромагнитном поле должна быть добавлена еще система нелокальных уравнений Максвелла [12].

Структура зарядов в плазмоне

Рассмотрим в рамках гидродинамического описания систему зарядов, расположенную в ограниченной области пространства. Внутренняя энергия ε_α объекта и возможное влияние магнитного поля не рассматривается. Характерный линейный размер объекта определяется как результат самосогласованного решения обобщенных нелокальных квантовых гидродинамических уравнений (3.1) – (3.5). Предположим также, что упомянутый плазменный объект обладает сферической симметрией. В результате система уравнений (3.1) – (3.5) записывается в виде:

уравнение неразрывности для компонента α :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho_\alpha - \tau_\alpha \left[\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \rho_\alpha v_{0r})}{\partial r} \right] \right\} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left\{ \rho_\alpha v_{0r} - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_{0r}) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \rho_\alpha v_{0r}^2)}{\partial r} + n_\alpha q_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] \right\} \right\} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_\alpha r^2 \frac{\partial p_\alpha}{\partial r} \right) = R_\alpha, \quad (4.1)$$

(уравнение движения для смеси)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho v_{0r} - \sum \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_{0r}) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \rho_\alpha v_{0r}^2)}{\partial r} + \frac{\partial p_\alpha}{\partial r} + n_\alpha q_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] \right\} + \\ + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \sum_\alpha \left[n_\alpha q_\alpha - \tau_\alpha \left(q_\alpha \frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \frac{1}{r^2} q_\alpha \frac{\partial (r^2 n_\alpha v_{0r})}{\partial r} \right) \right] + \\ + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left\{ \rho v_{0r}^2 - \sum_\alpha \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_{0r}^2) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \rho_\alpha v_{0r}^3)}{\partial r} + 2 q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} v_{0r} \right] \right\} \right\} + \\ + \frac{\partial p}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial t} \sum_\alpha \left(\tau_\alpha \frac{\partial p_\alpha}{\partial r} \right) - 2 \frac{\partial}{\partial r} \sum_\alpha \left(\frac{\tau_\alpha}{r^2} \frac{\partial (r^2 p_\alpha v_{0r})}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2} \sum_\alpha \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_\alpha r^2 \frac{\partial (p_\alpha v_{0r})}{\partial r} \right) = 0. \quad (4.2)$$

(уравнение энергии для компонента α)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{3}{2} p_\alpha - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{3}{2} p_\alpha \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 v_{0r} \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{5}{2} p_\alpha \right) \right) + q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} v_{0r} \right] \right\} + \\ + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left\{ \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{5}{2} p_\alpha \right) v_{0r} - \tau_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{5}{2} p_\alpha \right) v_{0r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \left(\frac{1}{2} \rho_\alpha v_{0r}^2 + \frac{7}{2} p_\alpha \right) v_{0r}^2 \right) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} v_{0r}^2 + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left(\frac{1}{2} n_\alpha q_\alpha v_{0r}^2 + \frac{n_\alpha q_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{3}{2} p_\alpha \right) \right] \right\} \right\} + \left\{ q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} v_{0r} - \tau_\alpha \left[\frac{q_\alpha n_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho_\alpha v_{0r}) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_\alpha v_{0r}^2) + \frac{\partial p_\alpha}{\partial r} + q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \right] \right\} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_\alpha r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{2} p_\alpha v_{0r}^2 + \frac{5}{2} \frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \right) \right) - \\ - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \tau_\alpha p_\alpha \frac{q_\alpha n_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,incl} d\mathbf{v}_\alpha. \quad (4.3)$$

Предположим, что физическая система находится в покое, именно

$$v_{0r} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \equiv 0. \quad (4.4)$$

Иными словами, возникает проблема существования уединенного объекта типа солитона при указанных условиях. Покажем, что система уравнений (3.1) – (3.5) допускает указанный тип решений. Для указанного случая система уравнений (3.1) – (3.5) записывается в виде (см. также (4.1) – (4.3)):

Уравнение Пуассона

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = -4\pi [n_i - n_e], \quad (4.5)$$

Уравнение неразрывности для компонента α :

$$\frac{\partial p_\alpha}{\partial r} + n_\alpha q_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0. \quad (4.6)$$

Уравнение движения:

$$\sum_\alpha \left\{ \frac{\partial \varphi}{\partial r} n_\alpha q_\alpha + \frac{\partial p_\alpha}{\partial r} \right\} = 0. \quad (4.7)$$

Это уравнение удовлетворяется тождественно при условии (4.6). Уравнение энергии при условиях (4.4) принимает форму

$$- \frac{5}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\tau_\alpha r^2 \frac{n_\alpha q_\alpha}{\rho_\alpha} p_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] - \\ - \tau_\alpha \frac{q_\alpha n_\alpha}{\rho_\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial r} + q_\alpha n_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) - \\ - \frac{5}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\tau_\alpha r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \right) \right) = \\ = \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \\ + \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,incl} d\mathbf{v}_\alpha. \quad (4.8)$$

Используя уравнение (4.6) находим

$$\begin{aligned}
& -\frac{5}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[\tau_\alpha r^2 \left(\frac{n_\alpha q_\alpha}{\rho_\alpha} p_\alpha \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p_\alpha^2}{\rho_\alpha} \right) \right) \right] = \\
& = \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \\
& + \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,inel} d\mathbf{v}_\alpha.
\end{aligned} \quad (4.9)$$

и после повторного применения (4.6) имеем

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{r^2} \frac{5}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \tau_\alpha p_\alpha \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p_\alpha}{\rho_\alpha} \right) \right] = \\
& = \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,el} d\mathbf{v}_\alpha + \\
& + \int \left(\frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} + \varepsilon_\alpha \right) J_\alpha^{st,inel} d\mathbf{v}_\alpha,
\end{aligned} \quad (4.10)$$

где индекс $\alpha = e^-, i^+$ соответствует отрицательно и положительно заряженным компонентам. Локальные интегралы в правой части уравнения (4.10) могут быть записаны в релаксационной форме. В результате имеем

$$\frac{1}{r^2} \frac{5}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \tau_i p_i \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p_i}{\rho_i} \right) \right] = \frac{p_i - p_e}{\tau_{ei}}, \quad (4.11)$$

и

$$\frac{1}{r^2} \frac{5}{2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \tau_e p_e \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{p_e}{\rho_e} \right) \right] = \frac{p_e - p_i}{\tau_{ei}}. \quad (4.12)$$

Для нелокального параметра взаимодействия положительных и отрицательных частиц τ_{ei} используется соотношение

$$\frac{1}{\tau_{ei}} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_i}. \quad (4.13)$$

В этом случае параметр τ_{ei} есть время релаксации в процессе взаимодействия частиц различных сортов. Соотношения (4.13), (1.12), (1.13) при $H = \hbar$ приводят к согласованию [1, 14] с принципом неопределенности Гейзенберга. Параметры $\tau_e, \tau_i, \tau_{ei}$ обсуждать в отдельности не целесообразно, поскольку, как мы убедимся, они входят в уравнения в виде некоторой комбинации. Далее удобно использовать зависимые переменные $q_i = en_i, q_e = en_e$, (вместо введенных выше величин q_α как зарядов частиц компонента α), где e абсолютная величина заряда электрона, а n_i, n_e есть соответственно числовые плотности положительно и отрицательно заряженных компонентов смеси.

Запишем систему уравнений (4.5), (4.6), (4.11), (4.12) в безразмерном виде, безразмерные величины отмечаются знаком

тильда. Для масштабов $\rho_0, \varphi_0, r_0, p_0 = q_0 \varphi_0$ эти уравнения принимают форму:

$$A \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r}^2 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}} \right) = \tilde{r}^2 (\tilde{q}_e - \tilde{q}_i), \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{5}{2} \frac{e}{m_i} \tau_{ei} \frac{\varphi_0}{r_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\tilde{r}^2 \tilde{p}_i \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\tilde{p}_i}{\tilde{q}_i} \right) \right] = \\
& = \tilde{r}^2 (\tilde{p}_i - \tilde{p}_e),
\end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{5}{2} \frac{e}{m_e} \tau_{ei} \frac{\varphi_0}{r_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\tilde{r}^2 \tilde{p}_e \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\tilde{p}_e}{\tilde{q}_e} \right) \right] = \\
& = \tilde{r}^2 (\tilde{p}_e - \tilde{p}_i),
\end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial \tilde{p}_i}{\partial \tilde{r}} + \tilde{q}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}} = 0, \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial \tilde{p}_e}{\partial \tilde{r}} - \tilde{q}_e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}} = 0, \quad (4.18)$$

где

$$A = \varphi_0 / (4\pi q_0^2). \quad (4.19)$$

Введем нелокальные числа Рейнольдса в соответствии с определением

$$\text{Re}_i = LV_i / \nu_i, \quad (4.20)$$

где линейный размер $L = r_0$, характерная скорость $V_i = r_0 / \tau_i$ и кинематическая вязкость определяются в виде

$$\nu_i = \frac{5}{2} \frac{e}{m_i} \varphi_0 \tau_{ei} = \frac{5}{2} \frac{e}{m_i} \tau_{ei} \frac{p_0}{q_0} = \quad (4.21)$$

$$= \frac{5}{2} \frac{e}{m_i} \tau_{ei} \frac{p_0}{en_0} = \frac{5}{2} \tau_{ei} \frac{p_0}{m_i n_0}.$$

В этом случае

$$\frac{1}{\text{Re}_i} = \frac{5}{2} \frac{e}{m_i} \tau_i \tau_{ei} \frac{\varphi_0}{r_0^2}. \quad (4.22)$$

Аналогично

$$\nu_e = \frac{5}{2} \tau_{ei} \frac{p_0}{m_e n_0} \quad (4.23)$$

$$\frac{1}{\text{Re}_e} = \frac{5}{2} \frac{e}{m_e} \tau_e \tau_{ei} \frac{\varphi_0}{r_0^2}. \quad (4.24)$$

Окончательно уравнения (4.15), (4.16) принимают вид

$$\frac{1}{\text{Re}_i} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\tilde{r}^2 \tilde{p}_i \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\tilde{p}_i}{\tilde{q}_i} \right) \right] = \tilde{r}^2 (\tilde{p}_i - \tilde{p}_e). \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{\text{Re}_e} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left[\tilde{r}^2 \tilde{p}_e \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\tilde{p}_e}{\tilde{q}_e} \right) \right] = \tilde{r}^2 (\tilde{p}_e - \tilde{p}_i). \quad (4.26)$$

Некоторые выводы из развитой теории:

1. Базовая система уравнений (4.14) – (4.18) содержит критерии подобия Re_i, Re_e и A , определяющие взаимосвязь масштабов сил гидростатического и электростатического происхождения.

2. Нелокальное описание носит принципиальный характер. Из системы уравнений (4.14) – (4.18) следуют только тривиальные решения равновесной плазмы, если параметры

нелокальности τ_i , τ_e обращаются в нуль. А именно $\tilde{p}_i = \tilde{p}_e$, $\tilde{q}_i = \tilde{q}_e$, $\tilde{\varphi} = \text{const}$.

3. Следовательно, теория плазмоидов (шаровой молнии) может быть построена только в рамках нелокальной физики.

4. Вариации критериев Re_i , Re_e , A , условий Коши и возможного химического состава плазмоидов приводят к обширному классу возможных решений.

Учтем приведенные замечания и продемонстрируем характерные особенности решений уравнений (4.14) – (4.18) для случая $A = \text{Re}_e = \text{Re}_i = 1$. Результаты математического моделирования получены с помощью пакета прикладных программ Maple (могут быть использованы версии Maple 9 или старшие версии). Система обобщенных гидродинамических уравнений (4.14) – (4.18) обладает широкими возможностями при математическом моделировании в результате изменения восьми условий Коши, определяющих характерные особенности первичных возмущений в физической системе, приводящих к формированию плазмоида. На последующих рисунках используются обозначения Maple, а именно: $r - \tilde{q}_i$ (безразмерная плотность заряда положительно заряженных частиц); $s - \tilde{q}_e$ (абсолютная безразмерная величина заряда отрицательно заряженных частиц); $p - \tilde{p}_i$; $q - \tilde{p}_e$ и $v - \tilde{\varphi}$. Объяснения помещены под каждым рисунком, при этом используются обозначения программ Maple – например, выражение $D(v)(0) = 0$ означает в обычных обозначениях $\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}}(0) = 0$, независимая переменная t соответствует $\tilde{r}$.

Мы начнем с исследования проблемы принципиального значения – возможно ли после первичного возмущения, определяемого условиями Коши, получить объект типа солитона, расположенного в ограниченной области пространства и являющегося продуктом самоорганизации ионизованной материи? С этой целью введем систему следующих первичных возмущений (Вариант 1): $p(0)=0.9$, $q(0)=1$, $v(0)=1$, $r(0)=1$, $s(0)=1$, $D(p)(0)=0$, $D(q)(0)=0$, $D(v)(0)=0$, $D(r)(0)=0$, $D(s)(0)=0$; $A = \text{Re}_e = \text{Re}_i = 1$.

Рис. 1 – 3 отражают результаты решений уравнений (4.14) – (4.18) для варианта 1.

Рис. 4 – 6 соответствуют первичным возмущениям (Вариант 2): $p(0)=1$, $q(0)=0.9$, $v(0)=1$, $r(0)=1$, $s(0)=1$, $D(p)(0)=0$, $D(q)(0)=0$, $D(v)(0)=0$, $D(r)(0)=0$, $D(s)(0)=0$; $A = \text{Re}_e = \text{Re}_i = 1$.

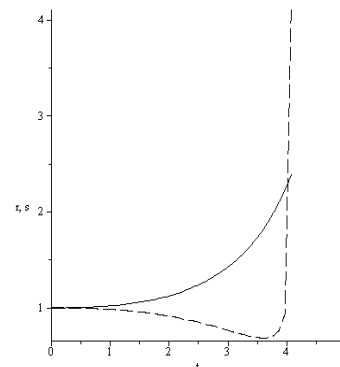


Рис. 1. $r - \tilde{q}_i(\tilde{r})$ и $s - \tilde{q}_e(\tilde{r})$, вариант 1.
(s – пунктирная линия).

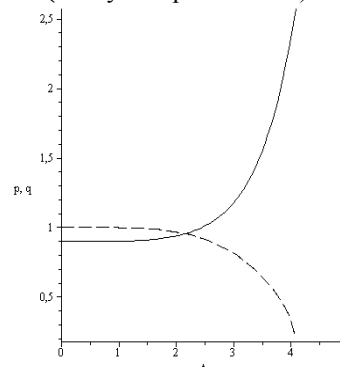


Рис. 2. $p - \tilde{p}_i(\tilde{r})$ и $q - \tilde{p}_e(\tilde{r})$, вариант 1.
(q – пунктирная линия).

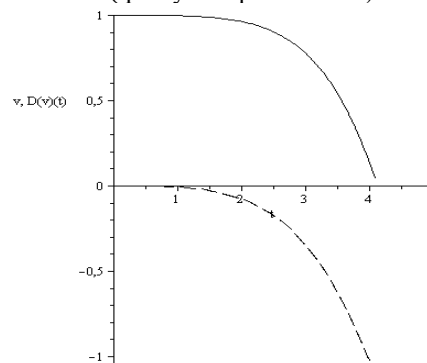


Рис. 3. $v - \tilde{\varphi}_i(\tilde{r})$ и $D(v)(t) - \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}}(\tilde{r})$, вариант 1.
($D(v)(t)$ – пунктирная линия).

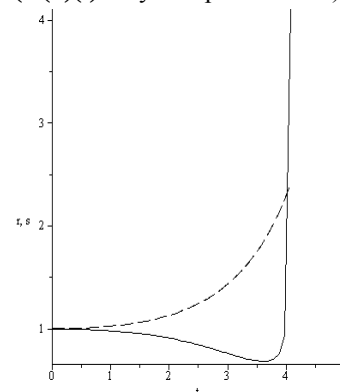


Рис. 4. $r - \tilde{q}_i(\tilde{r})$ и $s - \tilde{q}_e(\tilde{r})$, вариант 2.
(s – пунктирная линия).

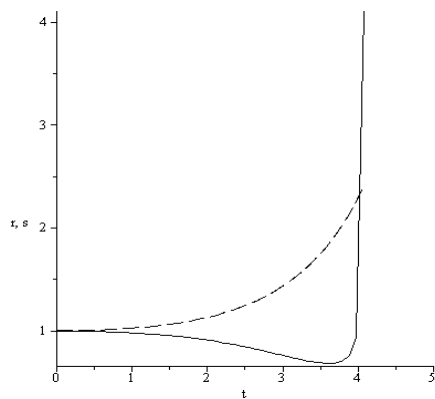


Рис. 5. $r - \tilde{q}_i(\tilde{r})$ и $s - \tilde{q}_e(\tilde{r})$, вариант 2.
(s – пунктирная линия).

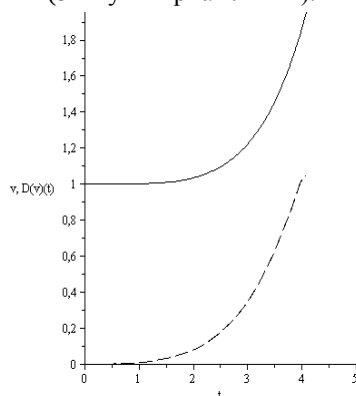


Рис. 6. $v - \tilde{\varphi}_i(\tilde{r})$ и $D(v)(t) - \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{r}}(\tilde{r})$, вариант 2.
($D(v)(t)$ – пунктирная линия).

5. Плазмод – это неравновесный продукт самоорганизации ионизованной материи, расположенной в ограниченной области пространства. Неравновесный объект обладает избыточным (по отношению к равновесной конфигурации) зарядом одного знака и недостатком зарядов другого знака вдоль радиального направления. Рисунки 1 и 4 демонстрируют существование двух сферических слоев существенно различных линейных размеров. Одна из областей имеет избыточный положительный заряд вблизи ядра (вариант 1), в то время как избыточный отрицательный заряд уходит на периферию. Устойчивость плазменного объекта достигается как результат равновесия самосогласованных сил электростатического происхождения и газокINETического давления нелокального происхождения. При этом внешний сферический электрический слой может нести отрицательный заряд, если $\tilde{p}_i(0) < \tilde{p}_e(0)$ или положительный заряд, если $\tilde{p}_i(0) > \tilde{p}_e(0)$. Как следует из приведенных экспериментальных данных [28, 29] оба эти случая реализуются на практике и определяются конкретными особенностями организации эксперимента.

6. Математическое моделирование, реализованное в рамках нелокальной физики, приводит к существованию стабильного плазменного объекта даже в отсутствие магнитного поля.

7. В рассматриваемой теории нет необходимости в использовании внешних граничных условий. Радиальный размер плазмоды вырабатывается «автоматически» в процессе решения задачи Коши как области существования решения. Упомянутый радиальный размер практически не зависит от выбора численного метода. Для рассмотренных вариантов 1 и 2 безразмерный радиус $\tilde{r}_{BL}$ плазмоды один и тот же, $\tilde{r}_{BL} \sim 4.09$.

Отметим еще раз как заключительный вывод, что теория плазмодов (шаровых молний) не может быть построена в рамках локальной физики, а сама теория является глубоким частным случаем нелокальной физики.

5. Об одной версии гибели Ю.А. Гагарина и В.С. Серегина

Гибель 27 марта 1968 года первого космонавта планеты Ю.А. Гагарина и летчика В.С. Серегина была воспринята народом как трагедия национального масштаба. В СССР был объявлен общенациональный траур. Это был первый случай в истории СССР, когда день траура был объявлен в связи со смертью человека, не являвшегося на момент смерти действующим главой государства. Для расследования катастрофы была создана Государственная комиссия, но даже после многомесячной работы сотен специалистов комиссия не смогла однозначно объяснить причины трагедии. В результате отчет комиссии был засекречен. К 50-летию юбилею полета Гагарина в космос были раскритикованы выводы госкомиссии о возможных причинах его гибели, [30].

Прежде чем перейти к версии автора статьи относительно гибели экипажа самолета УТИ МИГ-15 необходимо дать некоторые пояснения личного плана. Автор настоящей статьи окончил аэромеханический факультет Московского физико-технического института в 1961 году. Диплом, кандидатскую и докторскую диссертации выполнял в Вычислительном Центре АН СССР под руководством директора ВЦ АН СССР академика А.А. Дородницына, который руководил также Восьмой лабораторией Центрального аэрогидродинамического института (ЦАГИ). В диссертациях рассматривались проблемы гиперзвукового пограничного слоя, входа головных частей ракет дальнего действия в атмосферу, кинетической теории газов и плазмы. В 1967 году монография автора статьи «Пограничный слой с химическими реакциями» была переведена в США. Есть еще несколько обстоятельств личного плана:

1. Светлой памяти родственник автора статьи профессор Александр Александрович Кобзарев работал в то время первым заместителем министра авиационной промышленности СССР и по распределению обязанностей курировал новую авиационную технику. До

назначения на должность заместителя министра он работал директором ЛИИ имени Громова. Естественно, в узком кругу обсуждались технические аспекты произошедшей трагедии.

2. Замечательный человек первый ректор МФТИ генерал-лейтенант И.Ф. Петров, как бывший летчик, считал, что выпускники аэромеханического факультета МФТИ должны иметь личный летный опыт. В результате автор получил опыт полетов на самолете Як 18 и опыт высшего пилотажа. К сказанному следует добавить альпинистский опыт высокогорных восхождений автора статьи, например, на Эльбрус.

Теперь мы можем обратиться к официальной версии гибели экипажа, а также к некоторым другим существующим версиям. Будем далее почти дословно следовать официальным документам и даже доступным ныне в Интернете некоторым разумным версиям, комментируя и интерпретируя их, (см., например, [30–36]).

Итак, факты таковы. 27 марта 1968 года в 10:18 Гагарин и Серёгин взлетели с подмосковного аэродрома Чкаловский в Щёлково. На момент взлёта условия видимости были нормальными – нижняя кромка облаков была в 900 м над землёй. Выполнение задания в пилотажной зоне должно было занять не менее 20 минут, но уже через четыре минуты (в 10:30) Гагарин сообщил на землю об окончании задания, запросил разрешения развернуться и лететь на базу. После этого связь с самолётом прервалась. Когда стало ясно, что у самолёта уже должно было закончиться топливо, в зоне полётов начались поиски, которые продолжались более 3 часов. В 14:50 одному из вертолётчиков удалось обнаружить обломки самолёта УТИ МИГ-15 примерно в 65 км от аэродрома, в районе деревни Новосёлово, в 18 км от города Киржач Владимирской области.

Созданная для расследования причин катастрофы Государственная комиссия состояла из трёх подкомиссий:

1. По изучению лётной подготовки экипажа, проверке организации и обеспечения полётов 27 марта 1968 года (лётная подкомиссия);
2. По изучению и анализу материальной части самолёта УТИ МИГ-15 (инженерная подкомиссия);
3. По оценке состояния лётчиков до и во время полёта, официального опознания погибших (медицинская подкомиссия).
4. Отдельно работала комиссия КГБ, выяснявшая «по своей линии», не была ли катастрофа результатом заговора, теракта или злого умысла.

Были собраны 95 % обломков самолёта и оборудования. С телами пилотов было сложнее – их разметало от удара машины о землю, в результате которого образовалась воронка диа-

метром 6 м и глубиной 2,7 м. Опознание обоих лётчиков было произведено по отдельным фрагментам тел. Анализ отпечатков стрелок кабинных и наручных часов Гагарина показал, что катастрофа произошла в 10:31, то есть через 50 – 70 секунд после последнего радиообмена с Гагариным.

Официальные выводы комиссии были таковы: экипаж из-за изменившейся в полёте воздушной обстановки совершил резкий манёвр и сорвался в штопор. Пытаясь вывести машину в горизонтальный полёт, пилоты столкнулись с землёй и погибли. Химический анализ останков и крови лётчиков посторонних веществ не выявил.

По данным комиссии, примерно за минуту до столкновения Гагарин пребывал в совершенно нормальном состоянии: речь его была спокойной, размеренной. Ему предстояло сделать разворот со снижением, при отсутствии видимости естественного горизонта. Далее произошло какое-то неожиданное событие, которое привело к тому, что самолёт оказался на закритическом режиме в положении крутого пикирования. Комиссия не смогла установить, какое именно событие привело к необходимости резкого маневра уклонения от препятствия и последующему срыву в штопор. В дальнейшем в качестве вероятных событий рассматривались следующие обстоятельства:

1. Уклонение от другого самолёта или спутной струи другого самолета.
2. Уклонение от метеорологического шара-зонда.
3. Уклонение от стаи птиц.
4. Попадание в восходящий вертикальный поток воздуха или даже горизонтальный порыв ветра.
5. Плохое самочувствие экипажа и, прежде всего, В.С. Серегина.
6. Разгерметизация кабины пилотов
7. Ошибка пилотирования.

Дадим краткую оценку каждой из этих версий.

О версии 1:

Действительно, в зоне пилотирования мог оказаться другой самолет. Более того известный летчик-испытатель М.О. Толбоев проводил специальные исследования влияния спутной струи на управление самолетом. Оказывается, самолет просто выбрасывается в сторону из зоны струи без катастрофического нарушения управляемости. Проводились даже экстремальные испытания – два самолета одновременно входили в зону струи на параллельных курсах. В результате оба самолета отбрасывались из зоны струи в противоположные стороны. Версия 1 не может быть существенной, с этим выводом согласен и летчик-испытатель С.А. Микоян. С.А. Микоян указывал [34], что после катастрофы проводились специальные испытания аналогичного УТИ МИГ-15 (то есть с подвесными

топливными баками), которые показали, что падение этого самолёта в «струю» не приводит к сваливанию в штопор.

О версии 2:

Метеорологи действительно могли запустить шар-зонд без согласования с аэродромной службой. Однако остатков зонда, недавнего (относительно даты аварии) происхождения, не было обнаружено [35], а предпринятое расследование комиссией КГБ не принесло сведений о каких-либо запусках зондов в этот временной отрезок в этом районе.

О версии 3:

Резкий маневр произошёл на высоте ~ 4200 метров. Птичьи стаи на таких высотах не летают. Признаков столкновения с птичьей стаей при исследовании обломков самолета не обнаружено, [34].

О версии 4 и версии 7:

В.С. Серегин был исключительно опытным пилотом, летчиком-испытателем первого класса. Более того, именно он являлся ведущим летчиком-испытателем самолета МИГ-15 и знал его досконально. Даже если самолет сорвался в штопор, то вывод из штопора (есть нюансы, зависящие от конструкции самолета) хорошо известен даже рядовому летчику. Необходимо отклонить педаль полностью против вращения самолета и, после замедления вращения, отдать ручку управления по тангажу от себя. При этом запаздывание выхода из штопора составляет до 2 витков. Представить немыслимо, что Гагарин и Серегин не имели этого навыка, которым владели даже мы – студенты Физтеха; выход из штопора входил в программу обучения.

О версии 5:

Гагарин и Серегин были физически прекрасно подготовлены. Некоторые факты из биографии Гагарина, иллюстрирующие его физическую и психологическую подготовку, [36]. Как известно, старт корабля «Восток-1» был произведён 12 апреля 1961 года в 09:07 по московскому времени с космодрома Байконур, ракета-носитель Восток проработала без замечаний. В конструкции корабля Восток-1 отсутствовала дублирующая тормозная установка. При запуске корабля на низкую 180–200 километровую орбиту, он в любом случае в течение 10 суток сошёл бы с неё вследствие естественного торможения о верхние слои атмосферы и вернулся бы на Землю. На эти же 10 суток рассчитывались и системы жизнеобеспечения. Однако система радиуправления, отключающая двигатели третьей ступени, не сработала вовремя, и отключение произошло по таймеру. При этом корабль оказался на высоте, примерно, на 100 км выше расчетной. Сход с такой орбиты при естественном аэродинамическом торможении из-за разреженности ионосферы мог бы занять до 50 дней. В конце полёта тормозная двигательная установка конструк-

тора А.М. Исаева проработала успешно, но с некоторым недобором импульса, так что автоматика выдала запрет на штатное разделение отсеков. В результате, в течение 10 минут перед входом в атмосферу корабль беспорядочно кувыркался со скоростью 1 оборот в секунду. Гагарин сообщил о нештатной ситуации на борту корабля. Когда корабль вошёл в более плотные слои атмосферы, то соединяющие отсеков поступила уже от термодатчиков, так что спускаемый аппарат, наконец, отделился от приборно-двигательного отсека. Спуск происходил по баллистической траектории, то есть с 8-10 кратными перегрузками, к которым Гагарин был готов. Сложнее было пережить психологические нагрузки – после входа капсулы в атмосферу загорелась обшивка корабля (температура снаружи при спуске достигает 3-5 тысяч градусов), по стёклам иллюминаторов потекли струйки жидкого металла, а сама кабина начала потрескивать. На высоте 7 км в соответствии с планом полёта Гагарин катапультировался, после чего капсула и космонавт стали спускаться на парашютах отдельно (по такой же схеме происходила посадка и остальных 5 кораблей из серии Восток). После катапультирования и отсоединения воздухопровода спускаемого аппарата, в герметичном скафандре Гагарина не сразу открылся клапан, через который должен поступать наружный воздух, так что Гагарин чуть не задохнулся. Последней проблемой в этом полёте оказалось место посадки – Гагарин мог опуститься на парашюте в ледяную воду Волги. Юрию помогла хорошая предполётная подготовка – управляя стропами, он увёл парашют от реки и приземлился в 1.5 – 2 километрах от берега.

Эти факты следует расценивать как героическое поведение высокоорганизованного, прекрасно подготовленного человека. Перед полётом в космос Гагарин составил прощальное письмо – на случай, если погибнет. Это письмо вручили жене после его гибели под Киржачом.

Не удивительно, что по данным комиссии погибший на УТИ МИГ-15 экипаж находился в работоспособном состоянии, позы обоих лётчиков до конца были рабочими. Так, Гагарин левой рукой держался за ручку управления двигателем, ноги у того и другого лётчика были на педалях. В течение нескольких секунд Гагарин и Серегин, сохраняя чёткость согласованных действий, самым активным образом боролись за жизнь, хотя и находились под воздействием больших перегрузок. По имеющимся сведениям компьютерное моделирование показало, что наиболее реалистичная картина последней минуты полёта получается при предположении, что самолёт вошёл в штопор и сделал 3 – 5 витков. Самолет УТИ МИГ-15 эксплуатировался с подвешенными

баками. В этом случае допустимые перегрузки самолёта уменьшались с 8-кратных до 3-х кратных. В противном случае самолет разрушился бы в воздухе еще до удара о землю. Существует также мнение, что вывод самолёта из пикирования проводился практически при максимально возможных для самолёта перегрузках. Указывается, что лишь при 12-кратной перегрузке у МИГ-15 могли сломаться крылья. Однако для самолета с подвесными баками такая перегрузка без разрушения, по моему убеждению, невозможна. Но даже такого уровня перегрузки, как видим, выдерживались Гагариным.

О версии 6:

Даже полная разгерметизация кабины не могла на предельной высоте полета в 4200 метров привести к потере сознания экипажем. Автор статьи в молодости совершил траверс Эльбруса, который является двувершинным седловидным конусом вулкана. Западная вершина имеет высоту 5642 м, восточная – 5621 м. Никаких признаков кислородного голодания я не испытал. На самом деле ситуация еще проще. В «приэльбрусье» существует «Приют одиннадцати» – гостиница для альпинистов на высоте 4130 метров над уровнем моря. Это самая высокогорная гостиница России. Располагается на юго-восточном склоне горы Эльбрус. Название было дано по предложению председателя Кавказского горного общества Р. Лейцингера, переночевавшего в этом месте с группой школьников в 1909 году. Высота полета Гагарина и Серегина как раз и соответствовала высоте этой гостиницы, где ночевали школьники.

Итак, версии 1 – 7 неудовлетворительны. Что же произошло? Как уже упоминалось, по данным комиссии, примерно за минуту до столкновения Гагарин пребывал в совершенно нормальном состоянии. Далее произошло какое-то неожиданное событие, которое привело к тому, что самолёт оказался на закритическом режиме в положении крутого пикирования. Обратим внимание на следующие обстоятельства:

1. Резко ухудшились погодные условия. Облачность в этот день была необычной: нижний край почти сплошных облаков был уже на высоте примерно 600 метров над землёй. Затем до высоты 4 тысяч метров облачность

была плотная, с небольшими разрежениями. Над верхним краем никаких облаков: чистое небо и очень хорошая видимость. Последнее сообщение с борта самолёта Гагарина было о том, что они вместе с Серёгиным закончили выполнение лётного задания, которым они занимались над верхним краем облачности, то есть на высоте более 4 тысяч метров. Следовательно, после выхода из заключительной фигуры, на небольшой скорости в спокойном полёте, находясь ещё на достаточно большой высоте, экипаж вошел в облачный слой.

2. После резкого маневра при уклонении от внезапно возникшего объекта самолет вошел в штопор. Летчики ориентировались по показаниям приборов, в частности, высотомера и были убеждены, что через пару витков они выйдут из штопора. Комиссия пришла к выводу, что попытка катапультироваться лётчиками не предпринималась.

3. Комиссия установила, что оборудование самолета вышло из строя, высотомер работал не правильно. Как свидетельствует С.А. Микоян [34], на месте катастрофы было собрано только 2/3 остекления кабины. Стрелка прибора, показывающего разницу между давлением внутри кабины и снаружи, остановилась на отметке – 0.01 атмосферы, что говорит о нарушении герметичности кабины ещё до столкновения самолёта с землей. Это означает, что оборудование самолета вышло из строя после взаимодействия с объектом. Перед вылетом отказов или неисправностей техники обнаружено не было.

4. М.О. Толбоев рассказывал на телевидении (например, 7 января 2013 года) о случае на испытательном полигоне ВВС в Ахтубе. Летчик сообщил о наблюдении странного объекта и получил приказ вернуться на аэродром. Однако любопытствующий летчик постарался приблизиться к объекту. Результат – вышло из строя все электронное оборудование самолета. Самолет совершил благополучную посадку только благодаря высокой квалификации пилота.

Вывод: существует лишь одно непротиворечивое объяснение катастрофы – самолет УТИ МИГ-15 встретился с атмосферным плазмойдом. Подчеркну еще раз, что все указанные выше сведения соответствуют документальным открытым источникам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics. L.: Elsevier, 2004. 368 p.
2. Алексеев Б.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. Saarbrücken: Lambert, 2011. 499 p.
3. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. Saarbrücken: Lambert, 2011. 406 p.
4. Alexeev B.V. To the theory of galaxies rotation and the Hubble expansion in the frame of non-local physics // J. Modern Physics. 2012. V. 3. № 29 A. P. 1103–1122.
5. Alexeev B.V. Application of generalized non-local quantum hydrodynamics to the calculation of the charge inner structures for proton and electron // J. Modern Physics. 2012. V. 3. P. 1895–1906.
6. Алексеев Б.В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.

7. Alexeev B.V. The generalized Boltzmann equation, generalized hydrodynamic equations and their applications // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 1994. V. 349. P. 417–443.
8. Alexeev B.V. The generalized Boltzmann equation // Physica A. 1995. V. 216. P. 459–468.
9. Климонтович Ю.Л. О возможности и необходимости объединенного описания гидродинамических процессов // Теор. и матем. физика. 1992. Т. 92. № 2. С. 312–330.
10. Алексеев Б.В. Обобщенная бальцмановская физическая кинетика. Обзор // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 1. С. 129–146.
11. Алексеев Б.В. Физические основы обобщенной бальцмановской кинетической теории газов // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 6. С. 649–679.
12. Алексеев Б.В. Физические принципы обобщенной бальцмановской кинетической теории ионизованных газов // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 2. С. 145–174.
13. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: ИЛ, 1960. 510 с.
14. Alexeev B.V. Generalized quantum hydrodynamics and principles of non-local physics // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. V. 3. 143–158.
15. Alexeev B.V. Application of generalized quantum hydrodynamics in the theory of quantum soliton's evolution // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. V. 3. P. 316–328.
16. Alexeev B.V. Generalized theory of Landau damping // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. V. 4. P. 186–199.
17. Alexeev B.V. Generalized theory of Landau damping in collisional media // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2009. V. 4. P. 379–393.
18. Bell J.S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox // Physics. 1964. V. 1. P. 195–200.
19. Aspect A., Dalibard J., Roger G. Experimental test of Bell's inequalities using time-varying analyzers // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1804–1807.
20. Madelung E. Quantum theory in hydrodynamical form // Zeit. f. Phys. 1927. V. 40. P. 322–325.
21. Смирнов Б.М. Наблюдательные свойства шаровой молнии // Успехи физических наук. 1992. Т. 162. № 8. С. 43–81.
22. Стаханов И.П. Физическая природа шаровой молнии. М.: Атомиздат, 1979. 240 с.
23. Стаханов И.П. О физической природе шаровой молнии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 208 с.
24. Brand W. Der Kugelblitz. Hamburg: Henri Grand Verlag, 1923. 170 p.
25. Roth J.R. Ball lightning: What nature is trying to tell the plasma research community // Fusion Technology. 1995. V. 27. P. 255–270.
26. http://ru.wikipedia.org/wiki/Шаровая_молния#
27. Klimov A.I. Analysis and modeling of new reports on plasmoid observation in atmosphere and under sea water surface // Int. J. Unconventional Electromagnetics and Plasmas (UEP). 2011. V. 3. № 1-2. P. 55–60.
28. Егоров А.И., Степанов С.И. Долгоживущие плазмиды – аналоги шаровой молнии, возникающие во влажном воздухе // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. № 12. С. 102–104
29. Oreshko A.G. Experimental research of a ball lightning in the field of it's origin // Proc. XVIII Int. Conf. on Gas Discharge and Their Applications. Germany, Greifswald, 5-10 September 2010. Greifswald, 2010. P. 526–529.
30. http://ria.ru/gagarin_news/20110408/362309350.html#ixzz2NwO1pBuJ
31. Микоян С.А., Пушкин А.И., Петров С.В., Титов Г.С., Леонов А.А., Белоцерковский С.М., Майоров А.В., Сигов П.Г., Сосунов А.М. Заключение специалистов о причинах гибели Гагарина и Серёгина // Гражданская авиация. 1987. № 7.
32. www.oprossni.com/270312.htm
33. <http://diary-news.com/intresting/33042-taynu-gibeli-gagarina-ne-uznayut-nikogda.html>
34. http://militera.lib.ru/memo/russian/mikoyan_sa/23.html
35. <http://sobesednik.ru/cosmos/taina-gibeli-gagarina-byla-rassekrechena-tri-goda-nazad>
36. <http://ru.wikipedia.org/wiki>

APPLICATION OF NON-LOCAL PHYSICAL KINETICS IN THE THEORY OF PLASMOIDS. VERSION OF GAGARIN AIR CATASTROPHE

B.V. Alexeev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: Boris.Vlad.Alexeev@gmail.com

The existence of solitary plasma objects in a bounded region is established by the methods of non-local physics. The unified generalized non-local theory is applied for mathematical modeling of quantum solitons. Ball lightings are quantum solitons – plasmoids which reach stability as a result of equalizing of corresponding quantum pressures of the non-local origin and the solitary electric forces. The delivered theory demonstrates the great possibilities of the generalized quantum hydrodynamics in the investigation of quantum solitons. The theory leads to solitons as typical formations in the generalized quantum hydrodynamics. The explanation of Gagarin catastrophe is explained as the result of the interaction of MIG 15 UTI with a plasmoid.

Key words: foundations of the theory of transport processes, generalized hydrodynamic equations, the theory of plasmoids, foundations of non-local physics, Gagarin air catastrophe

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ЧАСТИЧНО СВЯЗАННЫМИ ТЕПЛОВЫМИ И МАТЕРИАЛЬНЫМИ ПОТОКАМИ В ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСИ МЕТИЛАЦЕТАТ – ХЛОРОФОРМ

Е.А. Анохина, доцент, *Е.Л. Шлейникова, инженер,
А.В. Тимошенко, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*ООО «Сапр-нефтехим», Москва, 125993 Россия

e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Рассмотрена экстрактивная ректификация смеси метилацетат – хлороформ с применением трех разделяющих агентов (диметилформамида, этиленгликоля и диметилсульфоксида) в двухколонной схеме и в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Проведена оптимизация данных схем по критерию минимума энергетических затрат в кипятильниках колонн. Установлено, что энергозатраты на разделение в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП) ниже по сравнению с энергозатратами в кипятильниках колонн двухколонной схемы на 32.1%, при экстрактивной ректификации с диметилформамидом, на 11.7 % – при экстрактивной ректификации с этиленгликолем, на 1% – при экстрактивной ректификации с диметилсульфоксидом. Выявлено, что энергоэффективность комплексов с ЧСТМП в процессе экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ зависит от флегмового числа в колонне регенерации традиционной схемы (относительной летучести пары хлороформ–экстрактивный агент).

Ключевые слова: экстрактивная ректификация, метилацетат, хлороформ, комплекс с частично связанными тепловыми и материальными потоками, энергосбережение.

Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из методов, применяемых для разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с малой относительной летучестью. В его основе лежит принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения [1] за счет добавления к исходной (базовой) смеси специально подобранного вещества – экстрактивного агента (ЭА), который увеличивает относительную летучесть компонентов базовой смеси и, тем самым, способствует их разделению. Традиционно ЭР бинарных смесей осуществляется в комплексе, состоящем из двух колонн, – экстрактивной и колонны регенерации ЭА. В случае многокомпонентных смесей данный комплекс является одним из элементов более сложной схемы разделения. Несмотря на то, что в ряде случаев энергетические затраты на ЭР меньше, чем на разделение другими методами, например, основанными на варьировании давления [2, 3], исследователи и технологи продолжают искать способы их снижения, в частности, за счет выбора эффективного разделяющего агента и оптимальных условий проведения процесса.

Относительно новое направление энергосбережения в технологиях ЭР заключается в применении комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП), которые в случае разделения бинарной смеси представляют собой одну сложную

колонну с боковой укрепляющей секцией [4-8]. При этом экономия энергии может составлять от 4 до 32%. В [8] выдвинуто предположение, что причина столь значительного отличия данного показателя для процессов экстрактивной ректификации смесей разной природы связана с тем, насколько уменьшается флегмовое число в боковой секции (БС) комплекса с ЧСТМП по сравнению с флегмовым числом в колонне регенерации ЭА. Данная работа является частью исследования, направленного на проверку данной гипотезы.

В качестве объекта выбрана бинарная смесь метилацетат (МА) – хлороформ (ХЛФР), которая имеет азеотроп с максимальной температурой кипения при концентрации МА 25.58% масс. [9]. Для её разделения в [9] на основе анализа коэффициентов активности компонентов при бесконечном разбавлении было предложено использовать диметилформамид (ДМФА). В данной работе мы рассмотрели возможность применения для этой цели и других разделяющих агентов – этиленгликоля (ЭГ) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Задача исследования заключается в сопоставлении по критерию энергозатрат в кипятильниках колонн традиционного комплекса экстрактивной ректификации смеси МА–ХЛФР с различными экстрактивными агентами и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками, а также в выявлении

причин различной энергоэффективности последних в зависимости от применяемого ЭА.

Все расчеты проводили на 1000 кг/ч исходной смеси азеотропного состава, поступающей в колонну при температуре кипения. Качество продуктовых потоков задавали равным для метилацетата – 99.5% масс., для хлороформа и разделяющих агентов – 99.9% масс. Давление в колоннах при ЭР с ДМФА и ЭГ составляло 101.3 кПа, а при ЭР с ДМСО – 25 кПа. В последнем случае проведение разделения под вакуумом обусловлено необходимостью поддержания температуры в кубах колонн не выше 150°C, чтобы предотвратить термическое разложение ДМСО [10].

Для описания фазового равновесия в тройных смесях МА – ХЛФР – ЭА применяли модель NRTL, причем для бинарных пар МА – ХЛФР и ХЛФР – ДМСО использовали параметры из базы данных PRO-II, для пары ХЛФР – ДМФА – параметры из [11], а для остальных бинарных составляющих оценку параметров модели NRTL проводили с привлечением псевдоэкспериментальных данных, полученных по уравнению UNIFAC, поскольку для них параметры модели NRTL в базе данных отсутствуют, а экспериментальных данных по парожидкостному равновесию найти не удалось.

На рис.1 представлен ход α -линии в тройных смесях МА – ХЛФР – ЭА. Видно, что все ЭА обладают достаточной селективностью, причём она уменьшается в ряду ДМСО – ДМФА – ЭГ. Поскольку рассматриваемые разделяющие агенты увеличивают летучесть МА по отношению к хлороформу, то структура традиционной двухколонной схемы ЭР во всех трех случаях будет одинакова: метилацетат будет выделяться в дистилляте экстрактивной колонны, а хлороформ – в дистилляте колонны регенерации (рис. 2а).

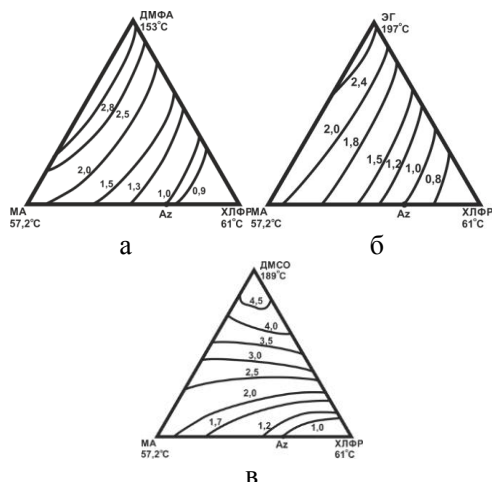


Рис. 1. Ход α -линий в тройных смесях МА – ХЛФР – ЭА: а) экстрактивный агент – ДМФА, $P = 101.3$ кПа; б) экстрактивный агент – ЭГ, $P = 101.3$ кПа; в) экстрактивный агент – ДМСО, $P = 25$ кПа.

С использованием метода трансформации графов схем ректификации [12] из двухколонной схемы ЭР нами был получен комплекс с ЧСТМП, который представляет собой сложную колонну с боковой укрепляющей секцией, где МА является дистиллятом основной колонны, а хлороформ – дистиллятом боковой секции (рис. 2б).

Поскольку корректное сопоставление вариантов разделения возможно только при оптимальных для каждого из них значениях режимных параметров, нами была проведена оптимизация по критерию минимума энергетических затрат в кипятильниках колонн традиционной схемы экстрактивной ректификации и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками.

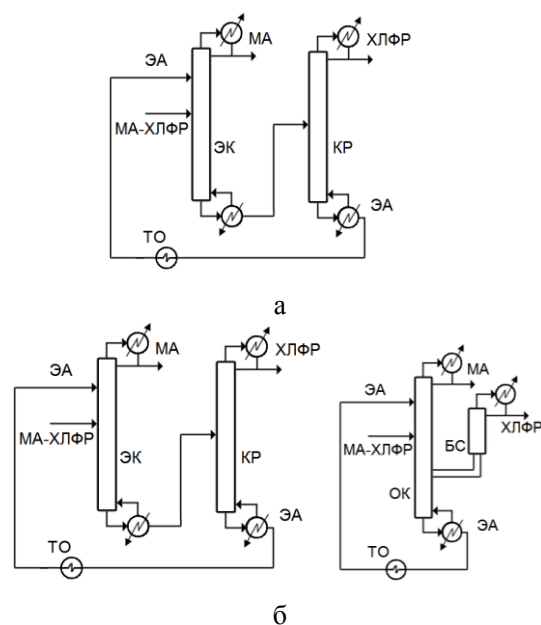


Рис. 2. Комплексы ЭР смеси МА–ХЛФР: а) классический двухколонный, б) с частично связанными тепловыми и материальными потоками.

Первоначально мы выполнили оптимизацию двухколонной схемы, в ходе которой варьировали число тарелок (N) в колоннах ЭР и регенерации, температуру и расход ЭА, положение тарелок подачи в колонны исходной смеси и экстрактивного агента (для колонны ЭР). Определение оптимальной совокупности перечисленных выше параметров – итерационная и достаточно трудоёмкая процедура, которую мы, с целью сокращения количества расчетов, несколько упростили.

Первое упрощение заключается в том, что определение оптимального числа тарелок в колоннах ЭР и регенерации ЭА осуществлялось при фиксированных температуре ЭА и соотношении $F:ЭА$, при этом для каждого заданного N были найдены оптимальные тарелки подачи питания и ЭА. Результаты представлены на рис. 3–5:

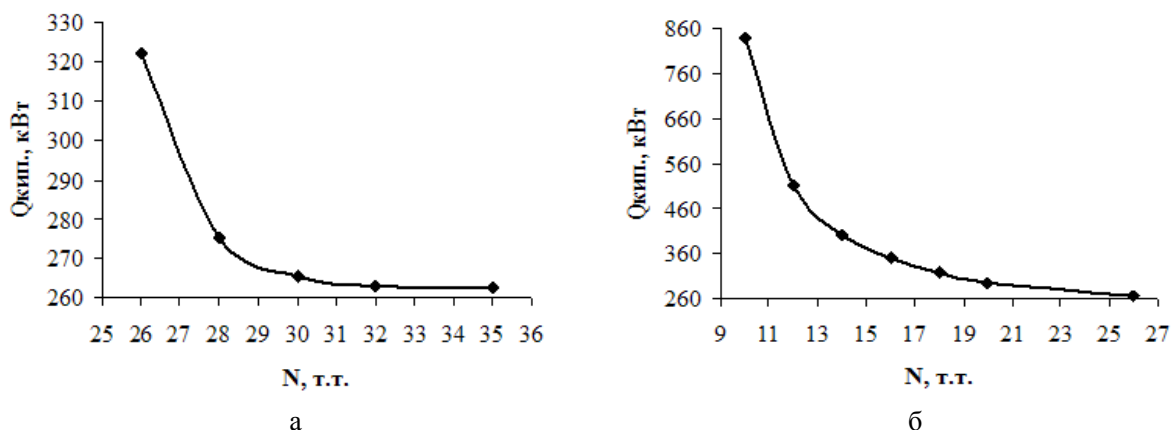


Рис. 3. Зависимость энергозатрат в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР смеси МА–ХЛФР с ДМФА от числа тарелок в них: а – колонна ЭР, б – колонна регенерации; $T_{\text{ДМФА}} = 60^{\circ}\text{C}$, $F:\text{ДМФА} = 1:4$.

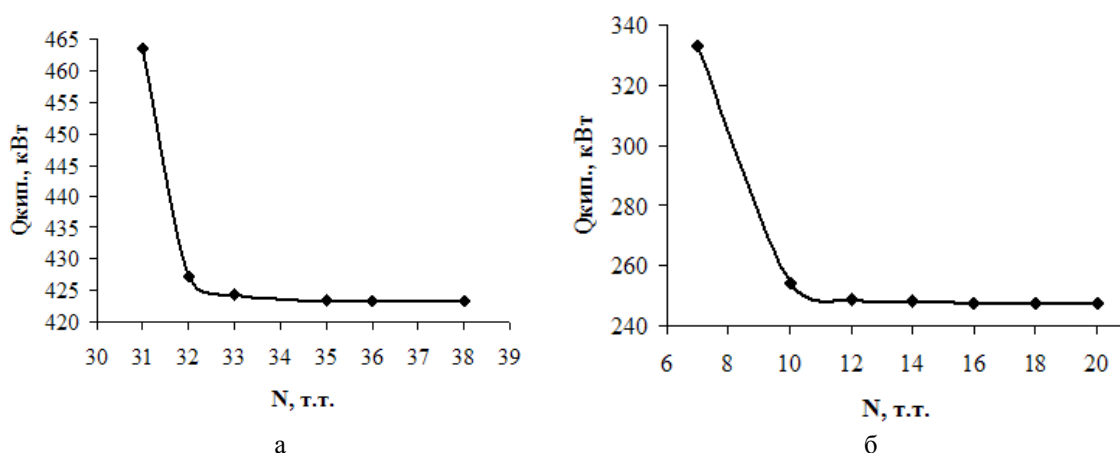


Рис. 4. Зависимость энергозатрат в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР смеси МА–ХЛФР с ЭГ от числа тарелок в них: а – колонна ЭР, б – колонна регенерации; $T_{\text{ЭГ}} = 60^{\circ}\text{C}$, $F:\text{ЭГ} = 1:5$.

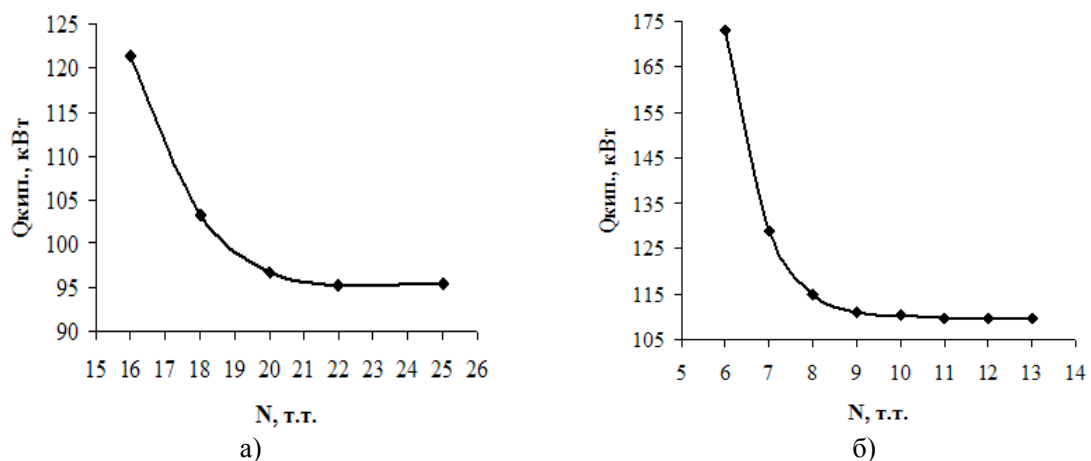


Рис. 5. Зависимость энергозатрат в кипятильниках колонн традиционной схемы ЭР смеси МА–ХЛФР с ДМСО от числа тарелок в них: а – колонна ЭР, б – колонна регенерации; $P = 25 \text{ кПа}$, $T_{\text{ДМСО}} = 20^{\circ}\text{C}$, $F:\text{ДМСО} = 1:1.5$.

Исходя из полученных зависимостей, при проведении всех дальнейших расчетов число тарелок в колонне ЭР было принято равным 30 т.т. при применении ДМФА, 35 т.т. – при применении ЭГ и 22 т.т. – при применении ДМСО, а в колонне регенерации ЭА – 15 т.т., 12 т.т. и 9 т.т., соответственно.

Второе упрощение состоит в том, что на следующем этапе мы исследовали влияние температуры ЭА на флегмовое число и энергозатраты в колонне ЭР при найденном (см. выше) числе тарелок в ней и фиксированном соотношении $F:ЭА$, при этом для каждого значения температуры определялись оптимальные тарелки подачи питания и ЭА. Результаты представлены на рис. 6.

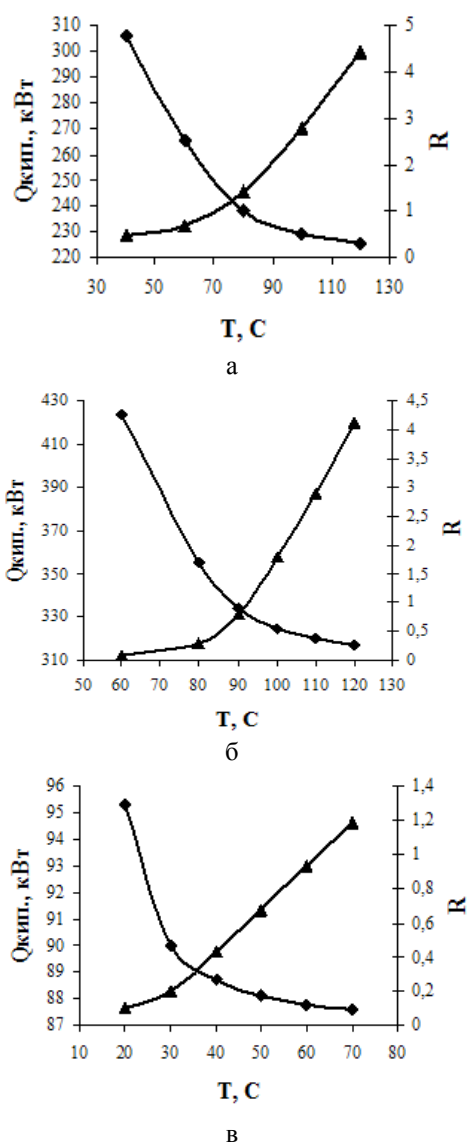


Рис. 6. Зависимость флегмового числа (1) и энергозатрат в кипятильнике ЭК (2) от температуры ЭА: а) ЭР с ДМФА, $F:\text{ДМФА}=1:4$; б) ЭР с ЭГ, $F:\text{ЭГ}=1:5$; в) ЭР с ДМСО, $F:\text{ДМСО}=1:1.5$.

Видно, что во всех рассматриваемых случаях с ростом температуры ЭА энергозатраты в

кипятильнике экстрактивной колонны снижаются, а флегмовые числа и, соответственно, тепловые нагрузки на конденсатор увеличиваются. На данном этапе исследования в качестве оптимальных были приняты следующие значения температуры подачи ЭА в колонну ЭР: для ДМФА – 80 °C, для ЭГ – 90 °C, для ДМСО – 30 °C. При этом мы не учитывали количество тепла, которое можно получить за счет охлаждения потока ЭА. С учетом этого показателя оптимальные значения температуры могут измениться.

Третье упрощение процедуры оптимизации двухколонного комплекса ЭР касается определения оптимального положения тарелки питания в колонне регенерации ЭА. Как известно, оптимальное положение тарелки питания зависит от состава исходной смеси, поступающей в колонну. Питанием колонны регенерации является кубовый поток экстрактивной колонны. Поскольку мы проводили расчеты в проектно-проверочном варианте и задавали в ЭК концентрацию основного компонента в дистилляте и соотношение концентраций компонентов базовой смеси в нижнем продукте, то состав кубового потока этой колонны практически не зависит от уровня подачи в неё питания и ЭА, а определяется расходом последнего. Таким образом, перед оптимизацией схемы в целом можно найти оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации в зависимости от расхода ЭА в некотором интервале его варьирования, а затем использовать полученные значения в последующих расчетах.

Определение интервала варьирования расхода ЭА осуществляли следующим образом. В колонне экстрактивной ректификации для нескольких наборов $N_{ЭА}/N_F^{\text{ЭК}}$ рассчитывали оптимальный по критерию минимума энергозатрат в кипятильнике этой колонны и минимальный расход экстрактивного агента (под минимальным понимается расход ЭА, при котором ещё возможно получение продуктов заданного качества). Наименьшее значение минимального расхода принимали за нижнюю границу интервала варьирования. Верхней границей являлась величина несколько большая максимального значения оптимального расхода. Далее при нескольких значениях расхода ЭА из этого интервала проводили расчет схемы и определяли оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации. При ЭР с ДМФА интервал варьирования расхода составлял 3400–4500 кг/ч, при ЭР с ЭГ – 4250–5000 кг/ч, при ЭР с ДМСО – 750–1500 кг/ч. Расчеты показали, что оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации в указанных диапазонах расхода практически не изменяется, поскольку концентрация экстрактивного агента в потоке питания этой колонны намного больше

концентрации поступающего вместе с ним компонента базовой смеси, и это соотношение концентраций мало изменяется при варьировании расхода ЭА. При ЭР с ДМФА и ЭГ оптимальной тарелкой питания в КР является 5 т.т., а при ЭР с ДМСО – 4 т.т.

Дальнейшая процедура оптимизации двух-колонного комплекса экстрактивной ректификации состояла в следующем:

1. Задаем расход ЭА.
2. Задаем оптимальное положение тарелки питания в колонне регенерации, предварительно найденное для заданной величины расхода ЭА, как описано выше.
3. Задаем положение тарелки подачи экстрактивного агента в экстрактивную колонну ($N_{ЭА}$).
4. Задаем положение тарелки подачи питания в экстрактивную колонну ($N_F^{ЭК}$).

5. Определяем величину критерия оптимизации $Q_{кин}^{\Sigma}$.

6. Возвращаемся на п.4, задаем новое значение $N_F^{ЭК}$, выполняем п.5. Варьируем $N_F^{ЭК}$ до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{\Sigma}$.

7. Возвращаемся на п.3, задаем новое значение $N_{ЭА}$, выполняем п.4–6. Варьируем $N_{ЭА}$ до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{\Sigma}$.

8. Возвращаемся на п.1, задаем новое значение расхода ЭА, выполняем п.2–7. Варьируем расход ЭА до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{\Sigma}$.

Оптимальные параметры двухколонных комплексов ЭР с применением различных ЭА приведены в табл. 1.

Таблица 1. Оптимальные конструктивные и рабочие параметры традиционных схем экстрактивной ректификации с различными разделяющими агентами

Параметр	ЭР с ДМФА		ЭР с ЭГ		ЭР с ДМСО	
	ЭК	КР	ЭК	КР	ЭК	КР
Давление, кПа	101.3	101.3	101.3	101.3	25.3	25.3
Число тарелок	30	15	35	12	22	9
Диаметр, м	0.7	0.8	0.7	0.6	0.55	0.5
Соотношение F:ЭА	1:3.45	-	1:4.5	-	1:0.9	-
$T_{ЭА}$, °C	80	-	90	-	30	-
Тарелки питания	4/12	5	3/14	5	3/11	4
Флегмовое число	2.6	5.0	2.0	0.8	1.04	0.12
Энергозатраты в кипятильниках, кВт	246.8	327.1	330.0	238.6	89.8	92.7
Суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн, кВт	573.9		568.6		182.5	

Из табл. 1 видно, что наименьшими капитальными (число тарелок и диаметры колонн) и энергетическими затратами характеризуется схема с применением в качестве экстрактивного агента ДМСО. Оптимальный удельный расход ЭА уменьшается в ряду ЭГ, ДМФА, ДМСО, что согласуется с ходом α -линий в системах МА–ХЛФР–ЭА (рис. 1). Протяженность экстрактивной секции колонны относительно невелика (8 – 11 т.т.), что связано с высокой селективностью применяемых разделяющих агентов.

Флегмовые числа в колонне ЭР уменьшаются в ряду ДМФА, ЭГ, ДМСО. Аналогичная картина наблюдается и в колонне регенерации ЭА. Последнее связано с относительной летучестью бинарной пары ХЛФР – ЭА: для смеси ХЛФР – ДМФА значения α находятся в диапазоне 5.5 – 17.5, для смеси ХЛФР – ЭГ $\alpha = 50$ – 350, а для смеси ХЛФР – ДМСО $\alpha = 32$ – 880.

На следующем этапе была проведена оптимизация комплексов с ЧСТМП, в ходе которой варьировали температуру и расход экстрактивного агента, положение тарелок

питания и отбора в боковую секцию, а также величину бокового отбора. Давление в колоннах, температуру, количество и состав питания, качество продуктовых потоков задавали такими же, как и для двухколонных схем. При ЭР с ДМФА число тарелок в основной колонне составляло 40 т.т., в боковой секции – 5 т.т., при ЭР с ЭГ – 42 т.т. и 5 т.т., соответственно, при ЭР с ДМСО – 27 т.т. и 4 т.т., соответственно.

С целью снижения размерности задачи оптимизации, первоначально мы исследовали влияние на энергозатраты в кипятильнике СК с БС температуры экстрактивного агента при фиксированных соотношении F:ЭА и количестве отбора в боковую секцию, при этом для каждого значения температуры определялось оптимальное положение тарелок подачи питания и ЭА, а также тарелки отбора в БС. Было установлено, что с ростом температуры ЭА энергозатраты в кипятильнике комплекса с ЧСТМП уменьшаются, а флегмовое число в основной колонне – увеличивается. Аналогичная зависимость наблюдалась и для экстрак-

тивной колонны традиционной схемы (рис. 6), поэтому исходя из тех же соображений, что и ранее, мы приняли температуру подачи ЭА в комплекс с ЧСТМП равной 80°C при ЭР с ДМФА, 90°C – при ЭР с ЭГ, 30°C – при ЭР с ДМСО.

Далее оптимизация комплекса с ЧСТМП выполнялась следующим образом:

1. Задаем расход ЭА.
2. Задаем количество отбора в боковую секцию (БО).
3. Задаем положение тарелки подачи экстрактивного агента в основную колонну ($N_{ЭА}$).
4. Задаем положение тарелки подачи питания в основную колонну (N_F).
5. Задаем положение тарелки отбора в БС ($N_{БС}$).
6. Определяем величину критерия оптимизации ($Q_{кин}^{СК}$).
7. Возвращаемся на п.5, задаем новое значение $N_{БС}$, выполняем п.6. Варьируем $N_{БС}$ до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{СК}$.

8. Возвращаемся на п.4, задаем новое значение N_F , выполняем п.5-7. Варьируем N_F до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{СК}$.

9. Возвращаемся на п.3, задаем новое значение $N_{ЭА}$, выполняем п.4-8. Варьируем $N_{ЭА}$ до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{СК}$.

10. Возвращаемся на п.2, задаем новое значение БО, выполняем п.3-9. Варьируем количество бокового отбора до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{СК}$.

11. Возвращаемся на п.1, задаем новое значение расхода ЭА, выполняем п.2-10. Варьируем расход ЭА до тех пор, пока не достигнем минимума $Q_{кин}^{СК}$.

Результаты оптимизации комплексов ЭР с ЧСТМП приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что наименьшими энергетическими и капитальными (число тарелок и диаметры колонн) затратами обладает комплекс с ЧСТМП при экстрактивной ректификации с ДМСО. Удельный расход ЭА имеет наибольшее значение для ЭГ и наименьшее – для ДМСО.

Таблица 2. Оптимальные конструктивные и рабочие параметры комплексов экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками с различными разделяющими агентами

Параметр	ЭР с ДМФА	ЭР с ЭГ	ЭР с ДМСО
Давление, кПа	101.3	101.3	25.3
Число тарелок в основной колонне, т.т.	40	42	27
Число тарелок в БС, т.т.	5	5	4
Диаметр основной колонны, м	0.7	0.6	0.6
Диаметр БС, м	0.4	0.4	0.4
Соотношение F:ЭА	1:3.67	1:4.18	1:0.8
$T_{ЭА}$, °C	80	90	30
$N_{ЭА} / N_F$	4/11	3/15	3/11
$N_{БС}$	29	38	23
Величина отбора в БС, кг/ч	1150	770	750
Флегмовое число в основной колонне	2.67	1.62	1.30
Флегмовое число в боковой секции	1.18	0.22	0.06
Энергозатраты в кипятильнике колонны, кВт	389.6	501.9	180.7
ΔQ^* , %	32.1	11.7	1.0

$$^* \Delta Q = \frac{Q_{кин}^{\Sigma} - Q_{кин}^{СК}}{Q_{кин}^{\Sigma}} \cdot 100\%$$

Аналогичные результаты были получены нами и для двухколонных схем.

Из табл. 1 и 2 видно, что оптимальные значения режимных параметров для традиционного комплекса ЭР и комплекса с ЧСТМП для каждого из экстрактивных агентов имеют близкие значения. Оптимальная тарелка подачи питания и ЭА для обеих схем отличаются мало. Удельный расход ЭА в комплексе с ЧСТМП и в

традиционной схеме также практически совпадает. Флегмовые числа в основной колонне комплекса с ЧСТМП и в экстрактивной колонне традиционной схемы также имеют близкие значения, а в боковой секции и колонне регенерации существенно отличаются. Последнее связано с тем, что в колонну регенерации поступает смесь с низким содержанием хлороформа (20–50 % масс.), а в боковую секцию –

с существенно более высоким (80–99 %масс). При этом при ЭР с ДМФА флегмовое число в БС уменьшается в 4.2 раза по сравнению с его значением в колонне регенерации, при ЭР с ЭГ – в 3.6 раза, а при ЭР с ДМСО – в 2 раза.

Из таблиц видно, что энергопотребление в кубе СК с БС меньше, чем суммарные затраты энергии в кипятильниках колонн традиционной схемы. При этом максимальное снижение энергозатрат наблюдается при ЭР с ДМФА и составляет 32.1 %. Для экстрактивной ректификации с ЭГ этот показатель равен 11.7 %, а для экстрактивной ректификации с ДМСО – всего 1 %. Таким образом, несмотря на примерно одинаковое уменьшение флегмовых чисел в БС по сравнению с колонной регенерации для процессов с ДМФА и ЭГ, энергоэффективность комплексов с ЧСТМП для этих разделяющих агентов разная. Здесь необходимо отметить, что флегмовые числа в колонне регенерации традиционной схемы ЭР с ЭГ и ДМСО имеют очень низкие значения вследствие высокой относительной летучести пары хлороформ-ЭА. Следовательно, нужно уточнить вывод, сделанный в работе [8] относительно причин неодинаковой энергетической эффективности комплексов с ЧСТМП в различных процессах экстрактивной ректификации: эффективность применения комплексов с ЧСТМП

зависит не только от того, во сколько раз уменьшается флегмовое число в БС по сравнению с флегмовым числом в колонне регенерации традиционной схемы, но и от значения последнего, которое определяется, в том числе и относительной летучестью разделяемых в КР компонентов. Если относительная летучесть указанных компонентов высокая (флегмовые числа в колонне регенерации низкие), то и энергосбережение за счет проведения ЭР в комплексе с ЧСТМП будет незначительным.

Таким образом, рассмотрена экстрактивная ректификация смеси метилацетат – хлороформ с применением трех разделяющих агентов (ДМФА, ЭГ и ДМСО) в двухколонной схеме и в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками. Для обоих вариантов разделения определены оптимальные по критерию энергетических затрат в кипятильниках колонн режимные параметры. Показано, что применение комплексов с ЧСТМП обеспечивает снижение энергозатрат на экстрактивную ректификацию с ДМФА на 32.1%, с ЭГ – на 11.7 %, с ДМСО – на 1%. Установлено, что энергоэффективность комплексов с ЧСТМП в процессе ЭР смеси МА – ХЛФР зависит от флегмового числа в колонне регенерации традиционной схемы (относительной летучести пары ХЛФР – ЭА).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Фролова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
2. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone-methanol separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 2696–2707.
3. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // Separation & Purification Technology. 2006. V. 50. P. 175–183.
4. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Способ разделения смеси ацетон хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией: пат. № 2207896 РФ. № 2002107039; заявл. 21.03.2002; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19. 4 с.
5. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C₄ by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V. 85. P. 379–386.
6. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией в экстрактивной ректификации смеси ацетон – метанол различного исходного состава // Хим. пром. сегодня. 2009. № 3. С. 44–49.
7. San-Jang Wang, Hsiao-Ping Huang, Cheng-Ching Yu. Plantwide design of transesterification reactive distillation to co-generate ethyl acetate and n-butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 750–760.
8. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат с диметилформамидом // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 10. С. 627–634.
9. Пирог Л.А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией: дис. ... канд. техн. наук. М., 1987. 204 с.
10. Оаз С. Химия органических соединений серы: пер. с япон. / Под ред. Е.Н. Прилежаевой. М.: Химия, 1975. 512 с.
11. Хасиба Бенюнес. Закономерности разделения азеотропных смесей в присутствии селективных разделяющих агентов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2002. 185 с.
12. Тимошенко А.В., Иванова Л.В., Анохина Е.А. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 5. С. 491–498.

ENERGY EFFICIENCY OF COMPLEXES WITH PARTIALLY COUPLED THERMALLY AND MATERIAL FLOWS FOR EXTRACTIVE DISTILLATION OF METHYL ACETATE – CHLOROFORM MIXTURE

E.A. Anokhina[@], E.L. Shleynikova, A.V. Timoshenko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding authore-mail: anokhina.ea@mail.ru

The extractive distillation of methyl acetate – chloroform mixture was studied with the application of three extracting agents (dimethyl formamide, ethylene glycol and dimethyl sulfoxide) in the two-column flowsheet and in the complex with the partially coupled heat and material flows (PCHMF). Optimization of the researched flowsheets was carried out according to the criterion of the boilers minimum energy consumption.

It was established that the energy consumption by the separation in the complex with PCHMF decreases as compared to two-column flowsheets up to 32.1%, for the extractive distillation with dimethyl formamide, up to 11.7% with the ethylene glycol and up to 1% with dimethyl sulfoxide.

It was found that energy efficiency of extractive distillation complexes with PCHMF for methyl acetate – chloroform mixture separation depends on the reflux ratio in the regeneration column of the traditional two-column flowsheet (relative volatility of chloroform – extracting agent).

Key words: *extractive distillation, methyl acetate, chloroform, partially thermally coupled flow sheets, energy saving.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ: α,γ -ДИХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА– α -МОНОХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА–ГЛИЦЕРИН– ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД–ВОДА

С.М. Занавескина, аспирант, Ю.А. Писаренко, профессор,

*Г.С. Дмитриев, научный сотрудник, *Л.Н. Занавескин, научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

**ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, 105064 Россия*

e-mail: svzanaveskina@mail.ru

С помощью программного комплекса ASPEN One[®] получена модель парожидкостного равновесия для пятикомпонентной промышленной системы α,γ -дихлоргидрин глицерина– α -моноклоргидрин глицерина–глицерин–хлористый водород–вода.

Ключевые слова: моделирование, бинарная система, парожидкостное равновесие, растворы электролитов, азеотропия, фазовые диаграммы, метод ELECNRTL.

Процессы разделения многокомпонентных смесей органических продуктов являются одними из самых сложных и энергоёмких процессов в химической и нефтехимической технологии. Образующиеся в реакционных узлах многокомпонентные смеси, как правило, представляют собой соединения веществ различных классов, которые обладают существенно отличающимися физико-химическими свойствами. Как известно, соединения, принадлежащие к разным гомологическим рядам, склонны к образованию азеотропов, содержащих различное число компонентов [1]. Для разработки эффективного способа разделения реакционной смеси, вне зависимости от используемого метода, необходима исчерпывающая информация о свойствах разделяемой смеси, о наличии и свойствах азеотропов.

Задачей настоящего исследования является получение надёжных данных о парожидкостном равновесии (ПЖР) и азеотропии в пятикомпонентной реакционной системе процесса получения α,γ -дихлоргидрин глицерина. Поставленную задачу можно решить, сопоставляя натурный и вычислительный эксперимент при помощи методов математического моделирования.

Метод математического моделирования связан с проблемой выбора адекватной модели и оценки надёжности её параметров, которые позволят нам качественно и количественно описать термодинамическое поведение многокомпонентной системы.

Адекватность методов моделирования ПЖР, оценивают на основе сопоставления экспериментальных и расчётных данных. Наилучшим является метод, обеспечивающий минимальную погрешность описания экспериментальных данных. Поэтому этап выбора адекватных расчётных методов предполагает сбор информации о

ПЖР, о наличии азеотропии, о взаимной растворимости компонентов, а также проверку термодинамической согласованности имеющихся данных.

В литературных источниках представлены данные о парожидкостном равновесии в бинарных системах. Они являются пригодными для решения поставленной нами задачи, поскольку все используемые для расчёта парожидкостного равновесия методы включают в себя параметры, характеризующие энергетику бинарных взаимодействий.

Отбор литературных данных по фазовому равновесию бинарных смесей проводили таким образом, чтобы расхождения по температуре (ΔT , °C), давлению (ΔP , кПа) и составу пара (Δu , м.д.) между расчётными и экспериментальными данными были наименьшими. Учитывая, что азеотропия является существенным ограничением для процесса разделения, при выполнении работы было уделено особое внимание точности описания характеристик бинарных азеотропов.

Изучаемая реакционная система является электролитической в связи с присутствием в ней хлористого водорода, растворённого в воде. Моделирование многокомпонентных электролитических систем представляет не только научный, но и промышленный интерес. Оно широко применяется в нефтехимической промышленности (очистка кислых сточных вод), химической и газовой промышленности (удаление кислых газов), ядерно-химической промышленности (сепарация азотной кислотой), горнодобывающей промышленности (переработка троны), биохимической промышленности (разделение органических солей и двухфазных водных систем полимеров) и др.

Среди всех представленных в научной литературе моделей для электролитов наиболее

широко применяются модель Питцера (Pitzer) [2], модель NRTL для электролитов (eNRTL) и модель Зейматиса (Zeimaitis) [3]. В настоящем исследовании проводить моделирование ПЖР в бинарных составляющих реакционной смеси будем с помощью модели NRTL для электролитов.

Первоначально, для описания водных растворов электролитов, была предложена Ченом и сотр. модель NRTL для электролитов (Electrolyte NRTL) [4–6]. В том случае, когда концентрация электролита становится равной нулю, модель упрощается до известной модели NRTL (Non-Random Two-Liquid, модель Ренона и Праузница, 1969). Позднее модель Electrolyte NRTL для описания водных растворов, была расширена до модели, которая используется для описания смешанных растворов электролитов. [7, 8]. В научных трудах 1993, 1996 годов Ченом и сотр. модель была модифицирована для использования её при описании полимерных растворов и растворов неионных поверхностно-активных веществ [9, 10]. Вплоть до настоящего времени проводится активная научная работа по модификации существующих и созданию новых моделей для описания электролитических систем [11].

Модель и её описание

Модель NRTL для электролитов основана на концепции локальных составов. В этой концепции рассматривается молекула компонента и её ближайшее окружение. Полагают, что при различии энергий взаимодействия одинаковых и разных молекул их мольные доли в окружении центральной молекулы должны отличаться от мольных долей в растворе. Помимо молекул в моделях также могут участвовать другие частицы, например, фрагменты молекул или ионы. Всего лишь с двумя параметрами модель даёт удовлетворительное описание физических взаимодействий частиц в водном и смешанном растворе электролитов в широком диапазоне концентраций и температур.

На основании данной модели при заданной температуре, давлении и составе фаз могут быть рассчитаны следующие термодинамические свойства: коэффициенты активности, энтальпия и энергия Гиббса. Эти величины необходимы для представления фазового, химического равновесия, расчёта энергетического и материального балансов. Расчёт коэффициентов активности представляет особый интерес, поскольку они определяют такие показатели процесса, как количества, составы и стабильность фаз.

Модель NRTL для электролитов основана на следующих допущениях:

1. Одноименно заряженные частицы отталкиваются чрезвычайно сильно. Т. е. в локальном окружении катиона/аниона не будут присутствовать частицы с одноимённым зарядом (катионы/анионы).

2. Допущение о локальной электронейтральности означает, что распределение катионов и анионов вокруг центральной молекулы организовано таким образом, что суммарный локальный заряд равен нулю.

Выражение для избыточной энергии Гиббса содержит три составляющие: первая описывает вклад дальнедействующих взаимодействий между ионами, вторая – локальные взаимодействия, которые имеют место в непосредственной близости от центральной частицы, третья составляющая Борна соответствует переносу ионов из смешанного растворителя в воду.

В обобщенной модели NRTL [12] для электролитов избыточная энергия имеет следующий вид:

$$\frac{G^{\text{ex}}}{RT} = \frac{G_{\text{lc}}^{\text{ex}}}{RT} + \frac{G_{\text{PDH}}^{\text{ex}}}{RT} + \frac{G_{\text{Born}}^{\text{ex}}}{RT}, \quad (1)$$

где $G_{\text{lc}}^{\text{ex}}$ – вклад близкодействующих сил, аналогичный таковому в модели NRTL, $G_{\text{PDH}}^{\text{ex}}$ – вклад Питцера-Дебая-Хюккеля (кулоновское взаимодействие между ионами), $G_{\text{Born}}^{\text{ex}}$ – борновский вклад.

Аналогичным образом можно представить выражение для коэффициента активности:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{lc}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}} + \ln \gamma_i^{\text{Born}}. \quad (2)$$

Формула, выражающая дальнедействующие взаимодействия, записывается для энергии Гиббса (3) и коэффициента активности (4) следующим образом:

$$\frac{G_{\text{PDH}}^{\text{ex}}}{RT} = - \sum_k x_k \left(\frac{10^3}{M_s} \right)^{0.5} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{0.5}), \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \cdot \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right], \quad (4)$$

где A_ϕ – параметр Дебая-Хюккеля,

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{10^3} \right)^{0.5} \left(\frac{q_e^2}{\epsilon_s kT} \right)^{1.5}, \quad (5)$$

где x_k – мольная доля компонента k ; M_s – молекулярная масса растворителя; N_A – число Авогадро; d_s – плотность смешанного растворителя; q_e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; $I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$ – ионная сила; ρ – параметр модели; z_i – заряд i -ой частицы.

Уравнение Борна для энергии Гиббса (6) и коэффициента активности (7) имеют вид:

$$\frac{G_{Born}^{ex}}{RT} = \frac{q_e^2}{(2kT)} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} \cdot 10^{-2}. \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^{Born} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2}, \quad (7)$$

где ε_s – абсолютная диэлектрическая проницаемость смешанного растворителя; ε_w – абсолютная диэлектрическая проницаемость воды; r_i – радиус иона.

Вклад локальных взаимодействий рассчитывают с помощью модели NRTL. Выражение для энергии Гиббса (8) записывается следующим образом:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \left[\frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \right], \quad (8)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}). \quad (9)$$

Энергетические параметры τ_{ji} ($\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$)

можно представить выражением

$$\tau_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} / RT), \quad (10)$$

где α_{ji} – параметр упорядоченности для бинарной системы из компонентов i и j ; i, j, k – могут быть молекулами растворителя (B), катионами (c) или анионами (a).

Уравнение NRTL для коэффициента активности (11):

$$\ln^L \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_k \frac{x_k G_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right). \quad (11)$$

В настоящей работе моделирование парожидкостного равновесия в бинарных системах проводили при помощи программного комплекса Aspen One[®] методом ELECNRTL. В рамках данного метода используется модель NRTL для электролитов, которая позволяет рассчитать коэффициенты активности как для ионов, так и для молекул в водных электролитических системах и в системах со смешанными растворителями. Представим энергетические параметры бинарного взаимодействия модели NRTL для электролитов (12) в виде температурной зависимости

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T, \quad (12)$$

где A, B, F и G – бинарные параметры межмолекулярного взаимодействия.

Парные параметры взаимодействия электролит – молекула можно получить путём операции регрессии данных для электролитической системы (13), (14):

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right], \quad (13)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right], \quad (14)$$

где C, D, E – парные параметры взаимодействия электролит–молекула модели NRTL для электролитов, $T^{ref} = 298.15$ K.

Парные параметры взаимодействия электролит–электролит необходимы только для смешанных электролитов с одинаковым ионом. Параметры могут быть получены путём регрессии данных по растворимости компонентов электролитической системы. Выражение для температурной зависимости энергетического параметра выглядит следующим образом (15, 16):

$$\tau_{c'a,c'a} = C_{c'a,c'a} + \frac{D_{c'a,c'a}}{T} + E_{c'a,c'a} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right], \quad (15)$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right]. \quad (16)$$

Параметры модели NRTL для электролитов, соответствующие бинарным составляющим пятикомпонентной системы, определены на основе представленных в литературе экспериментальных данных, а также с использованием псевдоэкспериментальных данных (модель UNIFAC) с применением программного комплекса Aspen One[®] (табл. 5). В настоящей работе проведена оценка параметров межмолекулярного взаимодействия. При минимальном наборе параметров ($A_{ij}, A_{ji}; B_{ij}, B_{ji}; \alpha_{ij}$) получены удовлетворительные результаты расчёта фазового равновесия с минимальной погрешностью их определения. В данном случае одним из параметров является фактор упорядоченности – α_{ij} , стандартное значение которого принимается равным 0.3. Фактор упорядоченности слабо зависит от температуры, а значение его увеличивается с ростом ассоциации между молекулами. Параметры оценки взаимодействия молекула–электролит и электролит–электролит ($C_{ij}, C_{ji}; D_{ij}, D_{ji}; E_{ij}, E_{ji}; \alpha_{ij}$) представлены в банке данных программы. Порядок оценки параметров для конкретных бинарных составляющих приведён ниже в соответствующих разделах работы. Некоторые данные о свойствах индивидуальных веществ рассматриваемой пятикомпонентной системы представлены в табл. 1 [13–15].

Таблица 1. Физико-химические свойства индивидуальных веществ системы

Название вещества	α, γ -ДХГ	α -МХГ	глицерин	хлористый водород	вода
Химическая формула	$\alpha\gamma\text{-C}_3\text{H}_6\text{OCl}_2$	$\alpha\text{-C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	HCl	H_2O
Молекулярная масса, [г/моль]	128.98	110.54	92.094	36.46	18
Температура кипения, [°C]	174.5	218.6	289.8	-85.08	100
Растворимость в воде при $T=20^\circ\text{C}$, [г/л]	162	хорошо растворимы в воде		823	—
Растворимость в воде при $T=100^\circ\text{C}$, [г/л]	288			561	—

Последовательно рассмотрим фазовое поведение бинарных составляющих системы α, γ -ДХГ– α -МХГ–глицерин–хлористый водород–вода.

1. Бинарная система вода– α, γ -ДХГ является расслаивающейся, азеотропной смесью. Состав азеотропа 0.04 мол.д. ДХГ с температурой кипения $T=99^\circ\text{C}$ [13]. Для бинарной составляющей вода– α, γ -ДХГ опубликованы в литературе только экспериментальные данные по ПЖР при $T=100^\circ\text{C}$ [16]. В литературе отсутствует какая-либо информация о величине погрешности их определения. В связи с этим появилась необходимость провести проверку на наличие несистематических погрешностей путём построения и визуальной оценки диаграммы P – T – x – y при $T = \text{const}$ и графика зависимости коэффициента относительной летучести от состава жидкой фазы. Кроме того, используя тест на термодинамическую согласованность, была проведена оценка экспериментальных данных на наличие систематических ошибок.

В табл. 2 представлены полученные при оценке параметров модели NRTL для электро-

литов средние относительные погрешности описания экспериментальных данных.

Анализ данных табл. 2 показывает, что модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные по ПЖР и азеотропию в системе вода(1)– α, γ -ДХГ(2).

В системе присутствует азеотроп с концентрацией α, γ -ДХГ 0.035 мол.д. и температурой 99.65°C . В табл. 3 представлена сравнительная характеристика состава и температуры азеотропа в системе вода(1)– α, γ -ДХГ(2), полученные расчётным методом и экспериментально.

На рис. 1 приведены фазовые диаграммы системы вода(1)– α, γ -ДХГ(2), полученные с помощью модели NRTL для электролитов – зависимость $P = f(x_1, y_1)$ и $y_1 = f(x_1)$.

Из рис. 1,а видно, что данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную азеотропную бинарную систему с минимальной погрешностью.

Таблица 2. Описание ПЖР в системах вода(1) – дихлоргидрин(2), хлористый водород(1) – вода(2), вода(1) – моноклоргидрин(2), вода(1) – глицерин(2) моделью NRTL для электролитов

Относительные погрешности описания экспериментальных данных ПЖР (среднее отклонение)							
Система вода(1) дихлоргидрин(2)		Система хлористый водород(1) – вода(2)		Система вода(1) – моноклоргидрин(2)		Система вода(1) – глицерин(2)	
ΔP , кПа	Δy_1 , м.д.	ΔT , °C	Δy_1 , м.д.	ΔP , кПа	Δy_1 , м.д.	ΔT , °C	Δy_1 , м.д.
0.0009	0.008	0.0017	0.099	0.0006	0.0006	0.0072	—

Таблица 3. Характеристики экспериментальных и расчётных данных по азеотропии в системе вода(1)– α, γ -ДХГ(2)

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчётные данные
Содержание α, γ -ДХГ, мол.д.	0.04	0.035
$T_{\text{кип.}}$, °C	99	99.65

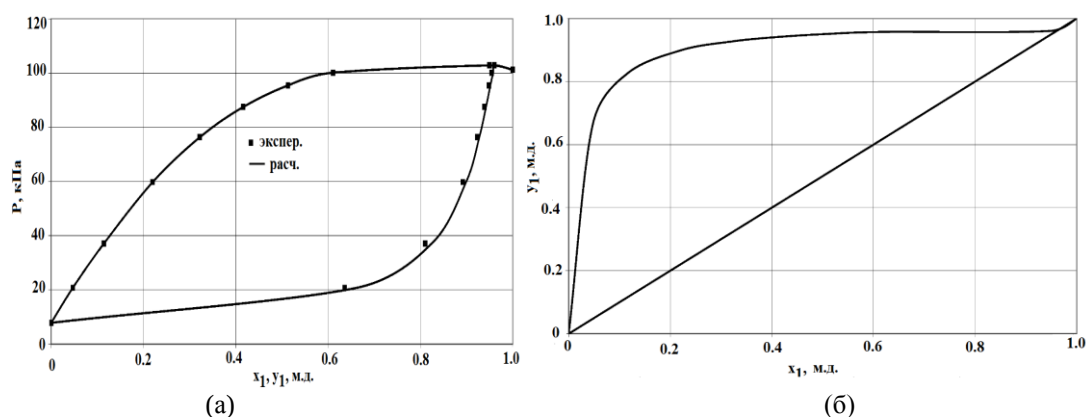


Рис. 1. Зависимость $P = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1)– α,γ -ДХГ(2) при $T = 100^\circ\text{C}$.

2. Бинарная система хлористый водород–вода

Для проведения математического моделирования ПЖР в рассматриваемой бинарной системе принимаем, что паровая фаза является идеальной, а хлористый водород диссоциировал в жидкой фазе полностью. С водой хлористый водород образует азеотропную смесь, кипящую при $T=110^\circ\text{C}$ и содержащую 0.11 мол.д. хлористого водорода [15].

Нами изучены экспериментальные изобарические и изотермические данные по ПЖР, представленные в литературе [17–22]. Проведена проверка на наличие случайных и система-

тических ошибок. Выбранные экспериментальные данные для системы хлористый водород(1)–вода(2) [20], а также азеотропия удовлетворительно описываются моделью NRTL для электролитов. Получены следующие характеристики азеотропа: 0.113 м.д. HCl и $T=108.99^\circ\text{C}$ и сравнение их с литературными данными представлено в табл. 4. Погрешности описания экспериментальных данных для системы хлористый водород(1)–вода(2) представлены в табл. 2.

На рис. 2 приведены зависимости $T = f(x_1, y_1)$, $y_1 = f(x_1)$ для данной системы полученные с помощью модели NRTL для электролитов.

Таблица 4. Характеристики экспериментальных и расчётных данных по азеотропии в системе хлористый водород(1)–вода(2)

Характеристики азеотропа	Литературные данные	Расчётные данные
Содержание хлористого водорода, мол.д.	0.11	0.113
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	110	108.99

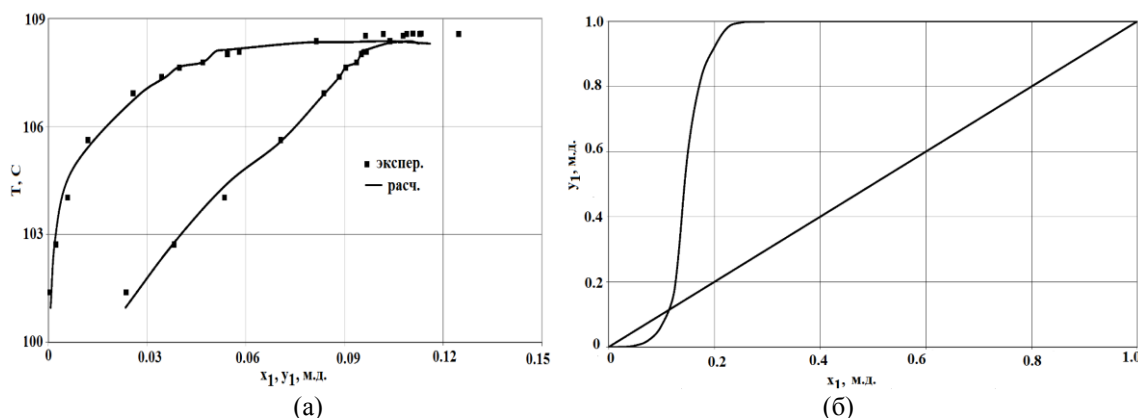


Рис. 2. Зависимость $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы хлористый водород (1) – вода(2) при $P = 101.32$ кПа.

На рис. 2,а представлена зависимость $T=f(x_1, y_1)$ для экспериментальных данных и данных, полученных расчётным методом с помощью модели NRTL для электролитов. Данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью.

Погрешность описания экспериментальных данных моделью представлена в табл. 2.

3. Бинарная система вода– α -МХГ

Компоненты системы вода– α -МХГ смешиваются во всех отношениях как при 20°C , так и при нормальных температурах кипения. Данная смесь является эотропной. Для бинарной составляющей вода– α -МХГ в литературе предс-

тавлены только два набора изобарических экспериментальных данных при $T = 50$ и 100°C [15]. Для описания экспериментальных данных по ПЖР была использована модель NRTL для электролитов.

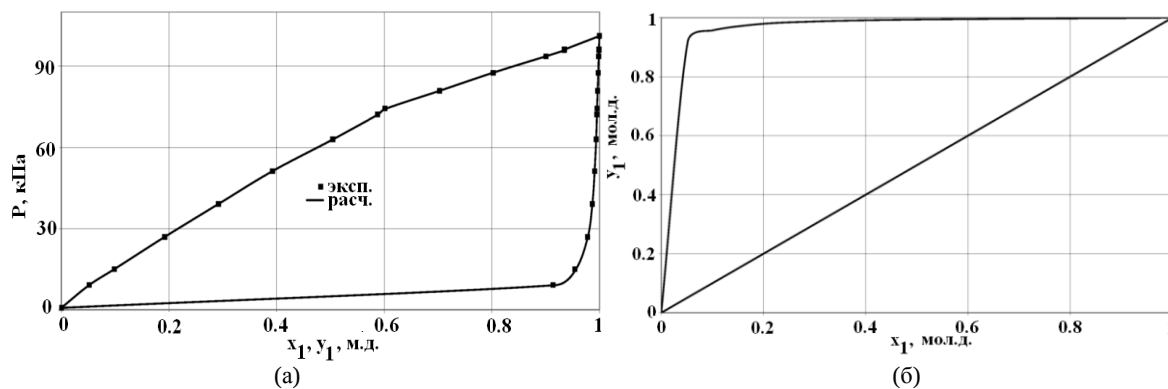


Рис. 3. Зависимость $P = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1)– α -МХГ(2) при $T = 100^\circ\text{C}$.

Из рис. 3, а следует, что данные по ПЖР, полученные расчётным методом, близки к экспериментальным, т.е. модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью (табл. 2).

4. Бинарная система вода–глицерин

Компоненты смеси вода–глицерин полностью растворимы друг в друге как при 20°C , так и при нормальных температурах кипения. Для данной бинарной системы

Полученные зависимости $P = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода– α -МХГ представлены на рис. 3 и свидетельствуют об удовлетворительном описании экспериментальных данных с помощью модели NRTL для электролитов.

найжены экспериментальные данные [17, 23–29], которые были проверены на наличие систематических и несистематических ошибок. Выбранные изобарические экспериментальные данные [25] при $P = 101.32$ кПа были обработаны с помощью модели NRTL для электролитов. Полученная нами зависимость $T = f(x_1, y_1)$ для бинарной системы вода(1)–глицерин(2) представлены на рис. 4.

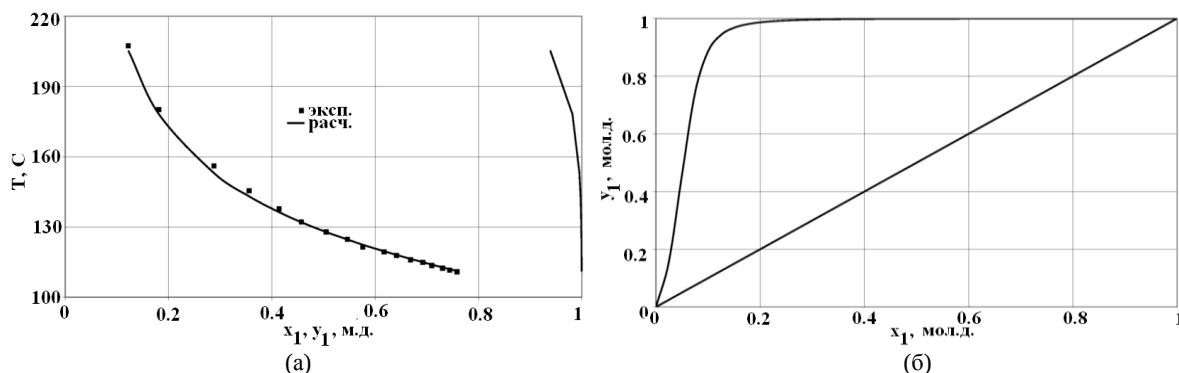


Рис.4. Зависимость $T = f(x_1, y_1)$ (а), $y_1 = f(x_1)$ (б) для системы вода(1)–глицерин(2) при $P = 101.32$ кПа.

Из рис. 4,а видно, что модель адекватно описывает данную бинарную систему с минимальной погрешностью (табл. 2).

Для оставшихся шести бинарных систем: α, γ -ДХГ–хлористый водород, α -МХГ–хлористый водород, глицерин–хлористый водород, α -МХГ–глицерин, α, γ -ДХГ–глицерин, α, γ -ДХГ– α -МХГ информация о парожидкостном равновесии в литературе отсутствует, поэтому нами использованы псевдоэкспериментальные данные (метод UNIFAC) для оценки параметров модели NRTL для электролитов.

Параметры расширенного уравнения Антуана (15) для компонентов рассматриваемой системы α, γ -ДХГ– α -МХГ–глицерин–хлористый водород–вода представлены в базе данных физических свойств чистых компонентов Aspen One[®] (табл. 6). Параметры расширенного уравнения Антуана наряду с параметрами модели NRTL для электролитов используются для моделирования ПЖР в рассматриваемой системе.

$$\ln P_i^l = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad \text{для } C_{i8} \leq T \leq C_{i9}. \quad (15)$$

Таблица 5. Параметры модели NRTL для электролитов

Компонент i	Компонент j	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij} , [C]	B_{ji} , [C]	α_{ij}
вода	α, γ -ДХГ	-23.773	6.517	10000	-2303.404	0.446
хлористый водород	вода	-1.955	-25.962	-188.26	-10000	0.599
вода	α -МХГ	-25.547	14.498	10000	-5351.79	1.238
вода	глицерин	-1.3648	0.554	479.127	-357.07	3.3
α, γ -ДХГ	хлористый водород	0	0	-573.507	344.295	0.3
α -МХГ	хлористый водород	0	0	2854.586	-1081.405	0.3
глицерин	хлористый водород	0	0	3080.36	-1113.86	0.3
α -МХГ	глицерин	0	0	105.86	-26.287	0.3
α, γ -ДХГ	глицерин	0	0	398.275	59.215	0.3
α, γ -ДХГ	α -МХГ	0	0	164.44	-30.407	0.3

Таблица 6. Параметры расширенного уравнения Антуана (15), T [C], P [кПа]

№	вода	α, γ -ДХГ	α -МХГ	глицерин	хлористый водород
C_{1i}	65.642	46.171	38.107	93.078	98.252
C_{2i}	-7206.7	-7310.6	-8881.6	-13808	-3748.4
C_{3i}	0	0	0	0	0
C_{4i}	0	0	0	0	0
C_{5i}	-7.138	-4.206	-2.481	10.088	-15.214
C_{6i}	4.046E-6	2.311E-6	5.282E-7	3.571E-19	0.0317
C_{7i}	2	2	2	6	1
C_{8i}	0.01	-4	-40	18.18	-114.18
C_{9i}	374.14	359.85	374.85	576.85	51.5

Проведённое нами исследование показало, что метод ELECNRTL даёт удовлетворительное описание парожидкостного равновесия и азеотропии в бинарных составляющих многокомпонентной системы, включающей электролиты, в наше случае, в системе, содержащей хлорис-

тый водород. Это даёт основание использовать данное уравнение для моделирования физико-химических свойств пятикомпонентной системы α, γ -дихлоргидрин глицерина (α, γ -ДХГ)– α -моноклоргидрин глицерина (α -МХГ)–глицерин–хлористый водород–вода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2003. 536 с.
2. Pitzer K.S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 268–277.
3. Bromley L.A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions // AIChE J. 1973. V. 19. № 2. P. 313–320.
4. Chen C.-C. Computer simulation of chemical process with electrolytes / Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of science of the Massachusetts Institute of Technology, 1980.
5. Chen C.-C., Britt H.I., Boston J.F., Evans L.B. Local composition model for excess gibbs energy of electrolyte systems: part i: single solvent, single completely dissociated electrolyte systems // AIChE J. 1982. V. 28. № 4. P. 588–596.
6. Chen C.-C., Evans L.B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems // AIChE J. 1986. V. 32. № 3. P. 444–459.
7. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. Phase equilibria in multiple-solvent electrolyte systems: A new thermodynamic model // Proceed. of the 1984 Summer Computer Simulation Conf. P. 558.
8. Mock B., Evans L.B., Chen C.-C. thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems // AIChE J. 1986. V. 32. № 10. P. 1655–1664.
9. Chen C.-C. A segment-based local composition model for the Gibbs energy of polymer solutions // Fluid Phase Equilibria. 1993. V. 83. P. 301–312.
10. Chen C.-C. Molecular thermodynamic model based on the polymer NRTL model for nonionic surfactant solutions // AIChE J. 1996. V. 42. P. 3231–3240.

11. Song Y., Chen C.-C. Symmetric electrolyte nonrandom two-liquid activity coefficient model // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 7788–7797.
12. Aspen Documentation®, Aspen Physical Property System, Physical Property Methods and Models, 11.1.
13. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин. Методы получения, физические и химические свойства, технология производства. М.: Химия, 2003. 200 с.
14. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – John Wiley (4th ed.), 2001. V. 6. P. 70–78.
15. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985. 160 с.
16. Wilding W.V., Wilson L.C. Experimental results for DIPPR 1990-91 projects on phase equilibria and pure component properties, vapor–liquid and liquid–liquid equilibrium measurements on five binary mixtures // *DIPPR Data Series*. 1994. № 2. P. 46–62.
17. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром: в 2-х кн. Кн. 1. М.–Л.: Наука, 1966. 1426 с.
18. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богломольный А.М. Равновесие жидкость – пар: справочное пособие. Л.: Химия, 1987. 336 с.
19. Othmer D.F. Composition of vapors from boiling binary solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1928. № 20. P. 743–746.
20. Sako T., Hakuta T., Yoshitome H.J. Salt effects on vapor–liquid water systems equilibria for volatile strong electrolyte // *Chem. Eng. Jpn.* 1984. V. 17 (4). P. 381–388.
21. Lu X. H., Wang Y.R., Shi J. Vapor equilibrium of hydrochloride-water binary system // *J. Chem. Eng. of China Universities*. 1987. V. 2(2). P. 1–12.
22. Fritz J.J., Fuget C.R. Vapor pressures of aqueous hydrogen chloride solutions, 0 to 50°C // *Chem. Eng. Data Ser.* 1956. V. 1. P. 10–12.
23. Coelho R., dos Santos P.G., Mafra M.R., Cardozo-Filho L., Corazza M.L. (Vapor+liquid) equilibrium for the binary systems {water+glycerol} and {ethanol+glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low temperatures // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. V. 43. P. 1870–1876.
24. Gruen A., Wirth T. Determination of glycerol and of the water content of glycerols from the specific weight and the boiling point // *Angew. Chem.* 1919. V. 32. P. 59–62.
25. Chen D.H.T., Thompson A.R. Isobaric vapor–liquid equilibria for the systems glycerol–water and glycerol–water saturated with sodium chloride // *J. Chem. Eng. Data*. 1970. V. 15. P. 471–474.
26. Vargaftik, N.B., Stepanov, V.G., Tarlakov, Yu.V. Vapour pressure of aqueous glycerol solutions // *Rus. J. Phys. Chem.* 1970. V. 44. P. 1516.
27. Sokolov, N.M., Tsygankova, L.N., Zhavoronkov, N.M. The isolation of glycerine from products of the hydrogenolysis of saccharose // *Khim. Prom-st.* 1972. V. 48. P. 96.
28. Oliveria M.B., Teles A.R.R., Queimada A.J., Coutinho J.A.P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state // *Fluid Phase Equilib.* 2009. V. 280. P. 22–29.
29. Soujanya J., Satyavathi B., Vittal Prasad T.E. Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures // *J. Chem. Thermodyn.* 2010. V. 42. P. 621–624.

SIMULATION OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM IN SYSTEM: α,γ -DICHLOROHYDRIN–A-MONOCHLOROHYDRIN–GLYCEROL– HYDROGEN CHLORIDE–WATER

S.M. Zanareskina[@], Yu.A. Pisarenko, G.S. Dmitriev*, L.N. Zanareskin*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

** Karpov Scientific Research Institute of Physics and Chemistry, Moscow, 105064 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: svzanareskina@mail.ru

Simulation of vapor-liquid equilibrium in a five-component system: α,γ -dichlorohydrin– α -monochlorohydrin–glycerol–hydrogen chloride–water was obtained with the help of bundled software ASPEN One®. Both the experimental LLE and VLE data were compared with the correlated values obtained by means of the NRTL equation. Satisfactory agreement between the calculated values and experimental data was achieved.

Key words: *simulation, binary system, vapor-liquid equilibrium, electrolytic solution, azeotropy, phase diagram, ELEC-NRTL method.*

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РАЗДЕЛЕНИЯ И ЗАТРАТ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИИ

М.К. Захаров, профессор, Моханд Аббаси, аспирант, Е.Н. Зверева, магистр

кафедра Процессы и аппараты химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: lenazvereva724@gmail.com

Проведено сравнение различных критериев количественной оценки качества разделения бинарных смесей при ректификации. Выбран наилучший критерий для бинарных смесей. Найдены удельные затраты теплоты в случае ректификации бинарных смесей при различных разделяемостях и составах исходной смеси.

Ключевые слова: ректификация, затраты теплоты, флегмовое число, качество разделения, критерий разделения.

Процессы перегонки при разделении жидких смесей являются одними из самых энергоемких разделительных процессов, поэтому предлагают [1–3] различные способы энергосбережения при организации таких процессов. Среди процессов перегонки наибольшей эффективностью использования энергии отличается процесс ректификации. Очевидно, что энергозатраты на разделение смеси зависят и от качества получаемых продуктов. Поэтому при разработке приемов, направленных на энергосбережение в процессе ректификации, необходимо владеть количественными способами оценки качества разделения бинарной смеси. В качестве количественной оценки можно использовать разные критерии, характеризующие качество разделения. В научной литературе [4, 5] предлагают два технологических критерия: E_T (иногда его обозначают E_N – в честь Ньютона) и E_R (критерий Ричардса). Сравнительный анализ критериев, характеризующих качество разделения жидких бинарных смесей, дает возможность выбрать наилучший для дальнейшей оценки энергозатрат при ректификации.

Рассмотрим более подробно каждый из названных критериев при разделении исходной бинарной смеси с концентрацией в ней низкокипящего компонента (НKK) x_1 в ректификационной колонне на два продукта: дистиллат, содержащий преимущественно НKK (его концентрация – x_2) и кубовый остаток, содержащий, преимущественно, высококипящий компонент (ВKK) (при этом концентрация НKK маленькая – x_0).

Технологический критерий разделения Ньютона E_T

Технологический критерий разделения E_T [4] связан с чистотой и выходом продуктовых потоков и представляет собой разность выходов целевого компонента и примеси в продуктах

разделения. Выведем формулу для его расчета на примере верхнего продукта.

При разделении бинарной смеси получают верхний продукт в количестве Π с содержанием в нем НKK – x_2 и нижний продукт в количестве L_0 , который содержит незначительное количество НKK – x_0 . Из материальных балансов установки разделения

$$L_1 - \Pi - L_0 = 0$$

$$L_1 x_1 - \Pi x_2 - L_0 x_0 = 0$$

получаем:

$$L_1 x_1 - L_1 x_0 = \Pi x_2 + \Pi x_0$$

$$\Pi = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}.$$

В верхнем продукте количество НKK составляет Πx_2 , а его выход по отношению к исходному составу $L_1 x_1$ равен:

$$\frac{\Pi x_2}{L_1 x_1} = \frac{x_2 (x_1 - x_0)}{x_1 (x_2 - x_0)}. \quad (1)$$

А выход примеси в верхнем продукте составляет:

$$\frac{\Pi (1 - x_2)}{L (1 - x_1)} = \frac{(1 - x_2) (x_1 - x_0)}{(1 - x_1) (x_2 - x_0)}.$$

Исходя из определения технологического критерия разделения E_T получаем:

$$E_T = \frac{x_2 (x_1 - x_0)}{x_1 (x_2 - x_0)} - \frac{(1 - x_2) (x_1 - x_0)}{(1 - x_1) (x_2 - x_0)} = \frac{(x_1 - x_0) \left(\frac{x_2}{x_1} - \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \right)}{(x_2 - x_0)} = \frac{(x_1 - x_0) (x_2 - x_1)}{x_1 (1 - x_1) (x_2 - x_0)}.$$

Таким образом, формула для расчета технологического критерия разделения имеет вид

$$E_T = \frac{(x_1 - x_0) (x_2 - x_1)}{x_1 (1 - x_1) (x_2 - x_0)}. \quad (2)$$

Технологический критерий разделения E_T зависит только от концентрации низкокипящего компонента (НKK) в исходной смеси и продуктах разделения. Возрастанию критерия E_T соответствует повышение качества разделения.

Технологический критерий Ричардса E_R

Критерий Ричардса E_R [5] представляет собой произведение выхода целевого компонента в верхнем продукте на выход целевого компонента в нижнем продукте. Это определение основано на предположении, что суммарная скорость выделения обоих компонентов должна иметь большее значение при лучшем разделении.

Выход НКК по отношению к исходному составу L_1x_1 в верхнем продукте характеризуется выражением (1).

Найдем выражение для выхода ВКК в нижнем продукте (также по отношению к исходному составу):

$$\frac{L_0(1-x_0)}{L_1(1-x_1)} = \frac{(x_2-x_1)(1-x_0)}{(x_2-x_0)(1-x_1)}.$$

Исходя из определения технологического критерия разделения E_R получаем:

$$E_R = \frac{x_2(x_1-x_0)(x_2-x_1)(1-x_0)}{x_1(x_2-x_0)(x_2-x_0)(1-x_1)} = \frac{(1-x_0)(x_2-x_1)x_2(x_1-x_0)}{(1-x_1)(x_2-x_0)^2x_1}.$$

Таким образом, формула для расчета технологического критерия разделения имеет вид:

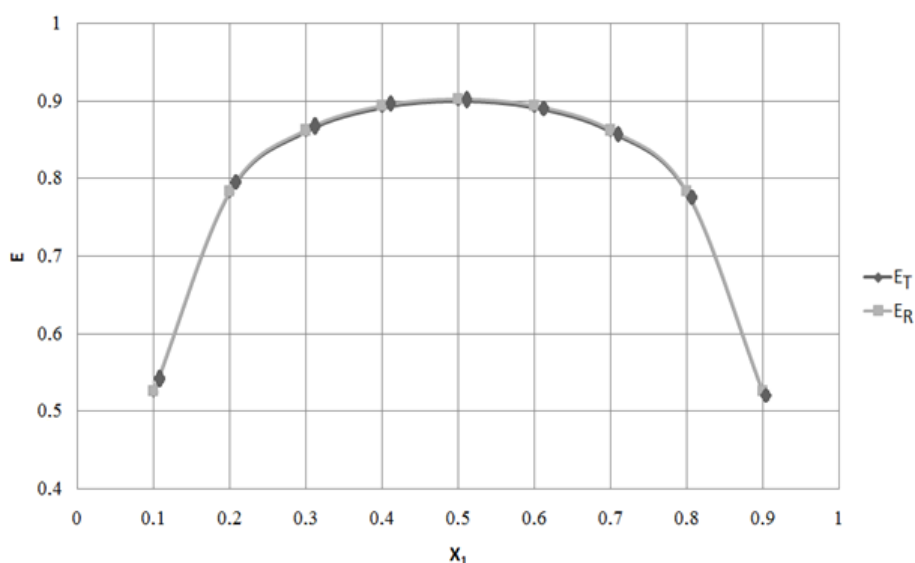
$$E_R = \frac{(1-x_0)(x_2-x_1)x_2(x_1-x_0)}{(1-x_1)(x_2-x_0)^2x_1} \quad (3)$$

Сравнение технологических критериев разделения жидких бинарных смесей

По формулам (2), (3), были рассчитаны критерии разделения при различных составах исходной смеси x_1 и фиксированных концентрациях НКК в дистиллате x_2 и в кубе x_0 ($x_2 = 0.95$; $x_0 = 0.05$). Результаты расчетов приведены в табл. 1. Видно, что значения критериев разделения E_T и E_R практически совпадают во всем диапазоне концентраций x_1 . Кривые зависимостей критериев разделения E_T и E_R представлены на рис. 1.

Таблица 1. Значения критериев разделения при различных составах исходной смеси x_1

x_1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
E_T	0.5247	0.7813	0.8598	0.8912	0.9	0.8912	0.8598	0.7813	0.5247
E_R	0.5261	0.7834	0.8622	0.8937	0.9025	0.8937	0.8622	0.7834	0.5261

Рис. 1. Зависимости технологических критериев Ньютона E_T и Ричардса E_R от состава исходной смеси x_1 .

Представленные на рис. 1 кривые зависимостей E_T и E_R от концентрации НКК x_1 практически совпадают и на рисунке представлены одной линией.

Сравнение технологических критериев качества разделения жидких бинарных смесей показывает преимущества технологического критерия E_T по сравнению с E_R , а именно: значение технологического критерия E_T при $x_1=0.5$ и симметричном разделении (когда $(x_2-x_1) = (x_1-x_0)$)

точно совпадает с разностью (x_2-x_0) , в то время, как значения критерия Ричардса E_R всегда немного отличаются от значения этой разности (x_2-x_0) .

Из всего выше сказанного можно сделать вывод, что для количественной оценки качества разделения двухкомпонентных смесей лучше других подходит технологический критерий разделения E_T . Поэтому в дальнейшем при анализе затрат теплоты в процессах ректификации

будем использовать технологический критерий разделения E_T .

Затраты теплоты при ректификации бинарной смеси

Затраты теплоты в кипятильнике ректификационной колонны Q_k связаны с отводом теплоты в конденсаторе $Q_{конд}$ уравнением теплового баланса [4]:

$$Q_e = Q_{e\dot{r}\dot{a}} + \dot{I} c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1. \quad (4)$$

$$Q_{конд} = D r_2 = \Pi(R+1)r_2. \quad (5)$$

Так как тепловые потоки, входящие с исходной смесью ($L_1 c_1 t_1$) и выходящие с продуктами ($\Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$), примерно одинаковы (при условии подачи исходной смеси при температуре кипения, что и реализуется в большинстве случаев), то можно принять тепловую нагрузку в кипятильнике Q_k равной тепловой нагрузке в конденсаторе $Q_{конд}$. Фактически это означает, что поток флегмы, возвращаемый в колонну, целиком испаряется в кипятильнике. Благодаря этому допущению можно считать, что затраты теплоты в режиме работы колонны с минимальным флегмовым числом R_{min} равны:

$$Q_k = \Pi(R_{min} + 1)r_2. \quad (6)$$

Наиболее экономичные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы [6]. Для теоретической оценки затрат теплоты на ректификацию прием, что смесь является идеальной и подчиняется закону Рауля [4].

Как известно, коэффициент относительной летучести компонентов разделяемой смеси α изменяется от 1 (разделение невозможно) до ∞ (когда тяжелокипящий компонент является практически нелетучим). Но, на наш взгляд, более удобной является другая характеристика, называемая разделяемостью смеси методом испарения:

$$P = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}. \quad (7)$$

Она изменяется в пределах от 0 (при $\alpha = 1$) до 1 (при $\alpha = \infty$).

При минимальном флегмовом числе

$$R_{min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}. \quad (8)$$

и с учетом (4) и (8) получаем [7] выражение следующего вида для минимальных удельных затрат теплоты в кипятильнике (в расчете на 1 кмоль исходной смеси):

$$q_k^{min} = \frac{q_k^{min}}{L_1} = E r_2 \left(x_1 + \frac{(1-P)}{2P} \right). \quad (9)$$

Из выражения (9) отчетливо видна прямо-пропорциональная зависимость удельных затрат теплоты q_k^{min} от критерия разделения E и теплоты парообразования r_2 верхнего продукта. На величину q_k^{min} также влияет состав x_1 и разделяемость P исходной смеси. Приведем выражение (9) к виду

$$\frac{q_k^{min}}{E} = r_2 \left(x_1 + \frac{(1-P)}{2P} \right), \quad (10)$$

характеризующему минимальные удельные (на 1 кмоль исходной смеси) затраты теплоты, необходимые для полного разделения смеси.

В частном случае, принимая концентрацию НКК в исходной смеси x_1 равной 0.5, получаем:

$$\frac{q_k^{min}}{E} = r_2 \left(\frac{1}{2} + \frac{(1-P)}{2P} \right) = \frac{r_2}{2P}, \quad (11)$$

то есть величина удельных затрат в этом случае обратно пропорциональна разделяемости смеси P .

Результаты расчета относительных удельных затрат теплоты, считая на полное разделение смеси, приведены в табл. 2. Относительные удельные затраты теплоты на разделение бинарной смеси – это безразмерные числа, показывающие относительное увеличение (уменьшение) затрат теплоты по сравнению с теплотой испарения исходной смеси.

Таблица 2. Значения относительных удельных затрат теплоты $\frac{q_k^{min}}{E r_2}$ при различных значениях разделяемости P и концентрации x_1

x_1	P											
	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
0.1	∞	9.6	4.6	2.1	1.267	0.85	0.6	0.433	0.314	0.225	0.156	0.1
0.2	∞	9.7	4.7	2.2	1.367	0.95	0.7	0.533	0.414	0.325	0.256	0.2
0.3	∞	9.8	4.8	2.3	1.467	1.05	0.8	0.6333	0.514	0.425	0.356	0.3
0.4	∞	9.9	4.9	2.4	1.567	1.15	0.9	0.733	0.614	0.525	0.456	0.4
0.5	∞	10	5	2.5	1.667	1.25	1	0.833	0.714	0.625	0.556	0.5
0.6	∞	10.1	5.1	2.6	1.767	1.35	1.1	0.933	0.814	0.725	0.656	0.6
0.7	∞	10.2	5.2	2.7	1.867	1.45	1.2	1.033	0.914	0.825	0.756	0.7
0.8	∞	10.3	5.3	2.8	1.967	1.55	1.3	1.133	1.014	0.925	0.856	0.8
0.9	∞	10.4	5.4	2.9	2.067	1.65	1.4	1.233	1.114	1.025	0.956	0.9

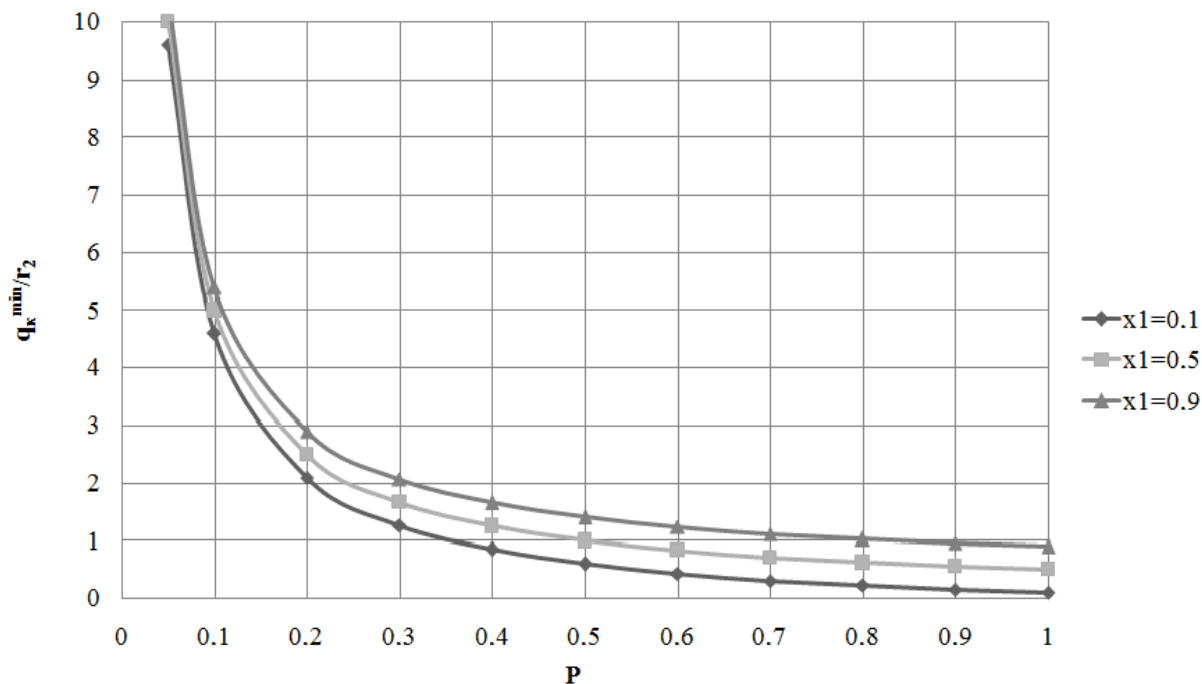


Рис. 2. Зависимость относительных удельных затрат теплоты $\frac{q_k^{\min}}{Er_2}$ от разделяемости P смеси

при $x_1=0.1$, $x_1=0.5$, $x_1=0.9$.

Зависимости относительных удельных затрат теплоты $\frac{q_k^{\min}}{Er_2}$ от разделяемости P при некоторых составах исходной смеси представлены на рис. 2.

Для легкоразделяемых смесей ($P \rightarrow 1$) удельный расход теплоты можно определить как:

$$\frac{q_k^{\min}}{E} = r_2 x_1. \quad (12)$$

Данное выражение удобно использовать для расчета удельных расходов теплоты при выпаривании растворов солей. Разделяемость подобных бинарных смесей равна единице, что соответствует коэффициенту относительной летучести растворителя к соли $\alpha = \infty$.

В этом случае относительные затраты теплоты $\frac{q_k^{\min}}{Er_2}$ численно точно совпадают со значением концентрации НКК в исходной смеси x_1 и увеличиваются в 9 раз при изменении x_1 от 0.1 до 0.9 кмоль НКК/кмоль смеси.

При малых значениях P уменьшается вклад x_1 в конечный результат расчета по (10) минимальных удельных затрат теплоты. При $P < 0.1$ (коэффициент относительной летучести $\alpha < 1.2$) величиной x_1 можно пренебречь с несущественной погрешностью. Тогда выражение для минимальных удельных затрат теплоты примет такой же вид, как и в случае $x_1 = 0.5$:

$$\frac{q_k^{\min}}{E} = \frac{r_2}{2P}. \quad (13)$$

При маленьких разделяемостях смеси P (0.05 – 0.1) затраты теплоты на разделение увеличиваются в несколько раз. Чем меньше разделяемость смеси P , тем больше удельный расход теплоты $\frac{q_k^{\min}}{Er_2}$ на единицу разделения

при ректификации. Так, в случае $x_1 = 0.5$ при разделяемости $P = 0.1$ минимальные затраты на ректификацию увеличиваются ровно в 10 раз по сравнению с затратами на разделение смеси с разделяемостью $P = 1$ (относительная летучесть компонентов $\alpha = \infty$). Увеличение затрат теплоты на ректификацию при уменьшении разделяемости смеси связано с увеличением минимального (и рабочего) флегмовых чисел и, соответственно, ростом потока флегмы, которую необходимо испарять в кубе колонны.

При небольших концентрациях x_1 влияние разделяемости смеси P на затраты теплоты усиливается. Так, при $x_1 = 0.1$ с уменьшением разделяемости P от 1 до 0.1 минимальные затраты увеличиваются в 46 раз. А при $x_1 = 0.9$ с уменьшением разделяемости смеси P от 1 до 0.1 затраты теплоты увеличиваются уже не так значительно (лишь в 6 раз).

Практически одинаковые затраты на разделение смеси с изменением x_1 от 0.1 до 0.9 кмоль НКК/кмоль смеси при малых разделяемостях смесей P объясняются большим внутренним энергосбережением процесса ректификации [6].

При средней разделяемости смеси ($0.4 \leq P \leq 0.6$), что соответствует смеси бензол-толуол при атмосферном давлении, и концентрациях НКК в

исходной смеси, близких к 0.5 кмоль НКК/кмоль смеси, относительные удельные затраты соизмеримы со скрытой теплотой парообразования смеси. Важно отметить, что этих затрат теплоты в кипятильнике достаточно для разделения исходной смеси на практически чистые компоненты. Для получения чистых компонентов требуется, естественно, большее число тарелок в колонне. Чем больше число тарелок в колонне и флегмовое число, с которым работает колонна, тем больше внутреннее энергосбережение в процессе ректификации [7]. Этим и объясняется тот факт, что для практически полного разделения смеси часто достаточно затрачивать в кипятильнике

колонны лишь одну теплоту парообразования исходной смеси [7].

В заключение отметим, что расчетный эксперимент, выполненный с помощью программных обеспечений PRO-II ver. 7.1 и HYSYS ver. 3.2, показал [8], что суммарные затраты теплоты при разделении трехкомпонентной исходной смеси бензол-толуол-ксилол в равных долях (0.333; 0.333 и 0.334) на практически чистые компоненты (содержание целевого компонента в продуктах разделения равно 98%) составляют около двух теплот испарения исходной смеси, то есть по одной теплоте испарения в каждой колонне.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Halvorsen I.J., Skogestad S. Energy efficient distillation // J. Nat. Gas Sci. & Eng. 2011. V. 3(4). P. 571–580.
2. Lucia A., McCallum B.R. Energy targeting and minimum energy distillation column sequences // Comp. & Chem. Eng. 2010. V. 34. P. 931–942.
3. Серафимов Л.А., Хахин Л.А., Мавлеткулова П.О. Сравнительный анализ универсальных критериев оптимизации процесса ректификации // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 634–640.
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
5. Kohei Ogawa. Chemical Engineering: A New Perspective. – Netherlands: Elsevier, 2007. P. 81–94.
6. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
7. Захаров М.К. Энергозатраты и энергосбережение при разделении жидких смесей методом перегонки // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 60–63.
8. Захаров М.К., Довбиш А.А. Энергозатраты и энергосбережение при ректификации бинарных и трехкомпонентных смесей // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 9–12.

ESTIMATION OF SEPARATION QUALITY AND COSTS OF HEAT IN RECTIFICATION PROCESSES

M.K. Zakharov, Mohand Abbasy, E.N. Zvereva[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding authore-mail: lenazvereva724@gmail.com

Different criteria for the quantification of the quality of binary mixtures separation by rectification were compared. The best criterion for the binary mixtures was selected. The unit energy costs in the case of rectification of binary mixtures with different separabilities and the compositions of the initial mixture were found. It is shown that due to the internal energy saving in the processes of rectification the average separability of mixtures (40 to 60%) the unit cost of heat in the reboiler is close to the latent heat of vaporization of the mixtures. In this case the purity of shared components is 98%.

Key words: *rectification, energy consumption, reflux ratio, separation quality, criterion of separation.*

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТЕЙ СОСТАВ – СВОЙСТВО БИНАРНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Л.А. Серафимов, профессор, В.М. Раева, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina@gmail.com

Рассмотрены возможные преобразования зависимостей состав – свойство бинарных гомогенных смесей. Преобразования первой кратности, приводящие к появлению внутренней особой точки, сопровождаются изменением типов граничных точек: топологический минимум становится топологическим максимумом (и наоборот). Преобразования второй кратности связаны с существованием внутренних сложных особых точек, являющихся точками перегиба зависимостей состав – свойство бинарных смесей.

Ключевые слова: зависимость состав – свойство, бинарная смесь, граничная и внутренняя особые точки, сложная особая точка, индекс особой точки, точка перегиба, аналитический экстремум, топологический экстремум.

Множество диаграмм состав – скалярное свойство σ бинарных гомогенных смесей состоит из подмножеств, отличающихся числом внутренних особых точек, число которых, согласно анализу экспериментальных данных,

меняется от 0 до 3 [1–3] (рис. 1). При изменении внешних параметров возможны преобразования концентрационных зависимостей скалярных свойств $\sigma(x)$, приводящие к появлению (исчезновению) внутренних особых точек.



Рис. 1. Взаимные переходы подмножеств диаграмм состав – свойство бинарных смесей.

Взаимные преобразования зависимостей $\sigma(x)$ подмножеств I и II представлены на рис. 2. При топографическом представлении зависимости состав – свойство бинарной смеси ее внутренние особые точки являются эллиптическими (впадинами $\mathcal{E}_2^-$ или вершинами $\mathcal{E}_2^+$). Нижний индекс в обозначении особой точки – ее компонентность.

В барицентрических координатах для одномерного пространства выбор оси абсцисс в общем случае произволен. Но поскольку градиент свойства направлен в сторону

возрастания поля, производная $\frac{\partial \sigma}{\partial x_i}$ должна быть положительна. При движении от σ_1^0 к σ_2^0 имеем $\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} > 0$, для различных областей составов относительно внутренней особой точки используем производные по концентрациям разных компонентов: $\frac{\partial \sigma}{\partial x_1} > 0$ и $\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} > 0$.

Точки чистых компонентов σ_1^0 и σ_2^0 являются топологическими экстремумами:

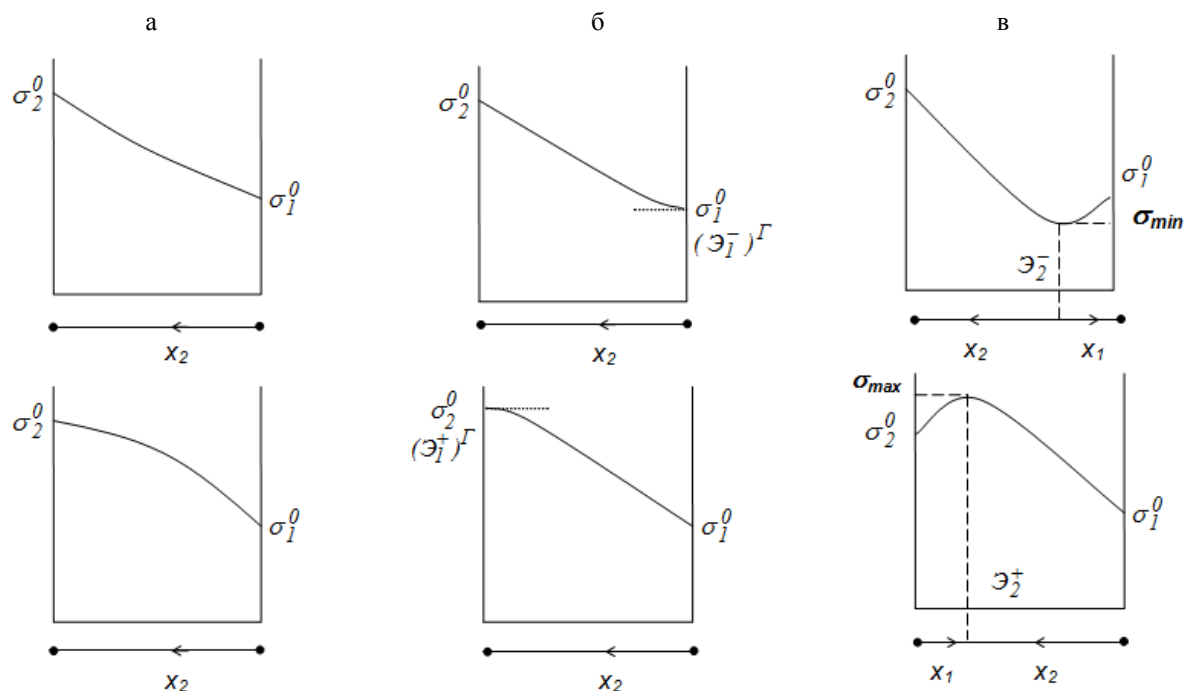


Рис. 2. Взаимные преобразования диаграмм состав – свойство бинарных смесей:
а) диаграммы подмножества I; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества II.

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial x_j} \neq 0, \quad (1)$$

В их бесконечно малой окрестности одна из частных производных по составу $\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} = 0$, т.к. движение вдоль траектории отсутствует в силу $\sigma_i^0 = \text{const}$ (рис. 2а).

При изменении внешних параметров точка чистого компонента σ_i^0 становится сложной граничной особой точкой минимума $(\mathfrak{Z}_1^-)^{\Gamma}$ или максимума $(\mathfrak{Z}_1^+)^{\Gamma}$, бифуркационному состоянию соответствует аналитический экстремум (рис. 2б):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x_1} = \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} = 0. \quad (2)$$

и условие тангенциальности:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} = 0. \quad (3)$$

При дальнейшем изменении варьируемого параметра сложная особая точка распадается на точку σ_i^0 и внутреннюю особую точку $(\mathfrak{Z}_2^- \text{ или } \mathfrak{Z}_2^+)$, являющуюся аналитическим экстремумом (рис. 2в).

Для топологической интерпретации преобразований диаграмм состав – свойство бинарных систем можно использовать два метода [4–6]. Первый метод базируется на балансе индексов особых точек: индекс многообразия с краем равен сумме индексов внутренних особых точек, если на границе многообразия нет особых точек [5].

Рассмотрим в качестве примера образование минимума на кривой $\sigma(x)$, представленной на рис. 2. Будем исследовать поведение особых точек в области реальных и отрицательных концентраций. Многообразие с краем в случае бинарных смесей – отрезок AB , концы которого расположены в положительной и отрицательной областях концентраций (рис. 3а).

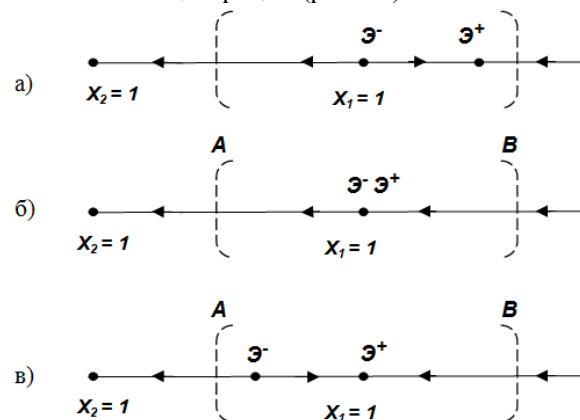


Рис. 3. Топологическая интерпретация преобразования зависимостей состав – свойство:
а) особые точки исходной диаграммы;
б) бифуркационное состояние;
в) особые точки конечной диаграммы.

Особая точка $\mathfrak{Z}^-$ имеет координаты $x_1=1$, $x_2=0$, а $\mathfrak{Z}^+$ расположена в области $x_1>1$, $x_2<0$ ($x_1+x_2=1$). При изменении внешнего параметра особая точка $\mathfrak{Z}^+$ перемещается к неподвижной точке $\mathfrak{Z}^-$, при их слиянии образуется сложная особая точка $\mathfrak{Z}^-\mathfrak{Z}^+$ (рис. 3б). Сложная особая точка $\mathfrak{Z}^-\mathfrak{Z}^+$ получается слиянием точек с противоположными индексами:

$$\begin{array}{c} \leftarrow \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \rightarrow + \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \leftarrow \leftrightarrow \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \leftarrow \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \rightarrow \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \leftarrow \textcircled{\ominus} \textcircled{\ominus} \rightarrow \\ i \leftarrow +1 \quad i \leftarrow -1 \quad i \leftarrow 0 \end{array} \quad (4)$$

При дальнейшем изменении внешнего параметра неподвижная точка с координатами $x_1=1$, $x_2=0$ меняет индекс и становится точкой $\mathcal{E}^+$. После бифуркации $\mathcal{E}^-$ – внутренняя особая точка диаграммы (рис. 3в).

Таким образом, после бифуркации происходит изменение типа граничных точек зависимостей $\sigma(x)$ бинарных смесей: топологический минимум становится топологическим максимумом (рис. 2), и наоборот.

Второй метод топологической интерпретации преобразований зависимостей состав – свойство, рассматривающий отображение концентрационного отрезка на одномерную сферу, также подтверждает этот вывод. Любая точка, лежащая внутри отрезка, отображается на две полусферы, а граничные точки А и В – на экватор (рис. 4а).

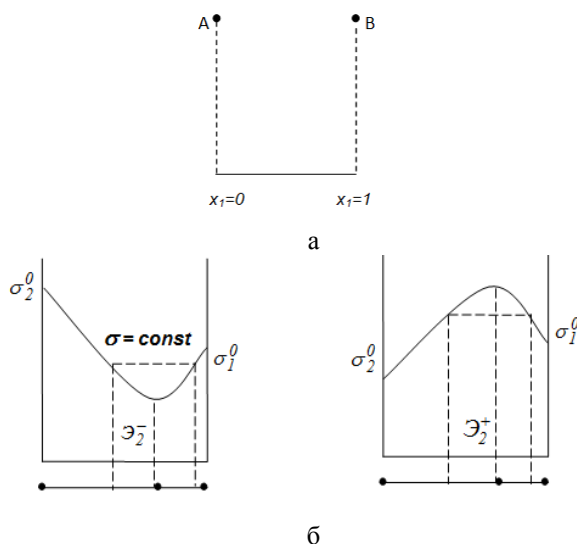


Рис. 4. Топологическая интерпретация преобразования зависимостей состав – свойство: а) отображение концентрационного отрезка на одномерную сферу; б) изоплеты нулевой размерности.

В этом случае алгебраическая сумма индексов особых точек равна характеристике Эйлера [6]:

$$\sum_n i = \mathcal{E} = (1 - R) \left(1 + (-1)^{n-1} \right) \quad (5)$$

где R – род, n – число компонентов, $(n-1)$ – размерность замкнутой поверхности. Для сферы $R=0$, поэтому для бинарной смеси $\mathcal{E}=0$. В трехкомпонентных смесях эллиптические точки окружены изоплетами с постоянными значениями σ . В одномерном случае бинарных смесей каждая изоплета – две точки по разные стороны от внутренней особой точки (рис. 4б), т.к. размерность изоплеты на единицу меньше

размерности концентрационного симплекса. Для изоплет имеем:

$$2\mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_1 = 0. \quad (6)$$

При преобразованиях должен соблюдаться баланс индексов особых точек (6) в целом для диаграмм (в первом методе он выполнялся локально). Снова рассмотрим в качестве примера образование минимума на кривой $\sigma(x)$, представленной на рис. 2. Исходная диаграмма имеет две граничные особые точки (рис. 2а): топологический максимум ($i = -1$) соответствует чистому компоненту 2 и топологический минимум ($i = +1$) – компоненту 1. Алгебраическая сумма индексов особых точек (6): $-1 + 1 = 0$. При изменении внешнего параметра топологический экстремум становится аналитическим, граничная особая точка уже является сложной точкой с индексом 0 (рис. 2 б). Характеристические корни λ_i и индекс i сложной особой граничной точки связаны известным соотношением $\text{sign } i = \text{sign } \prod \lambda_i$ [7]; $\text{sign } i = 0$, т.к. один из характеристических корней имеет нулевое значение.

При дальнейшем изменении внешнего параметра внутрь симплекса продвигается внутренняя особая точка $\mathcal{E}_2^-$ (рис. 2в), а граничная особая точка меняет свой знак на -1 . И в этом случае выполняется условие (6): $2(+1) + (-1) + (-1) = 0$. В результате преобразования топологический минимум становится топологическим максимумом. На рис. 5 показано изменение характеристических корней при варьировании внешнего параметра.

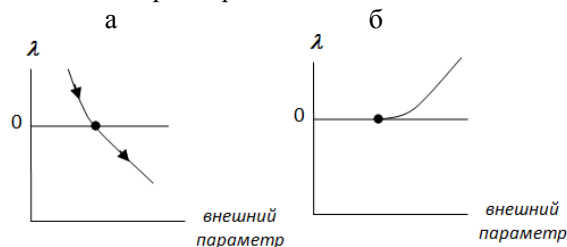


Рис. 5. Изменение характеристических корней особых точек: а) граничных; б) внутренних.

Аналогичный механизм появления внутренних эллиптических точек через стадию образования граничной сложной эллиптической точки реализуется при переходах зависимостей $\sigma(x)$ между подмножествами II и III (рис. 6) и подмножествами III и IV (рис. 7). В первом случае одна из особых точек ($\mathcal{E}_2^-$ или $\mathcal{E}_2^+$) присутствует в рассмотренном диапазоне внешнего параметра, другая ($\mathcal{E}_2^+$ или $\mathcal{E}_2^-$) появляется в смеси через стадию образования сложной граничной особой точки. При переходах III→IV две внутренние особые точки не принимают участие в преобразованиях (рис. 7).

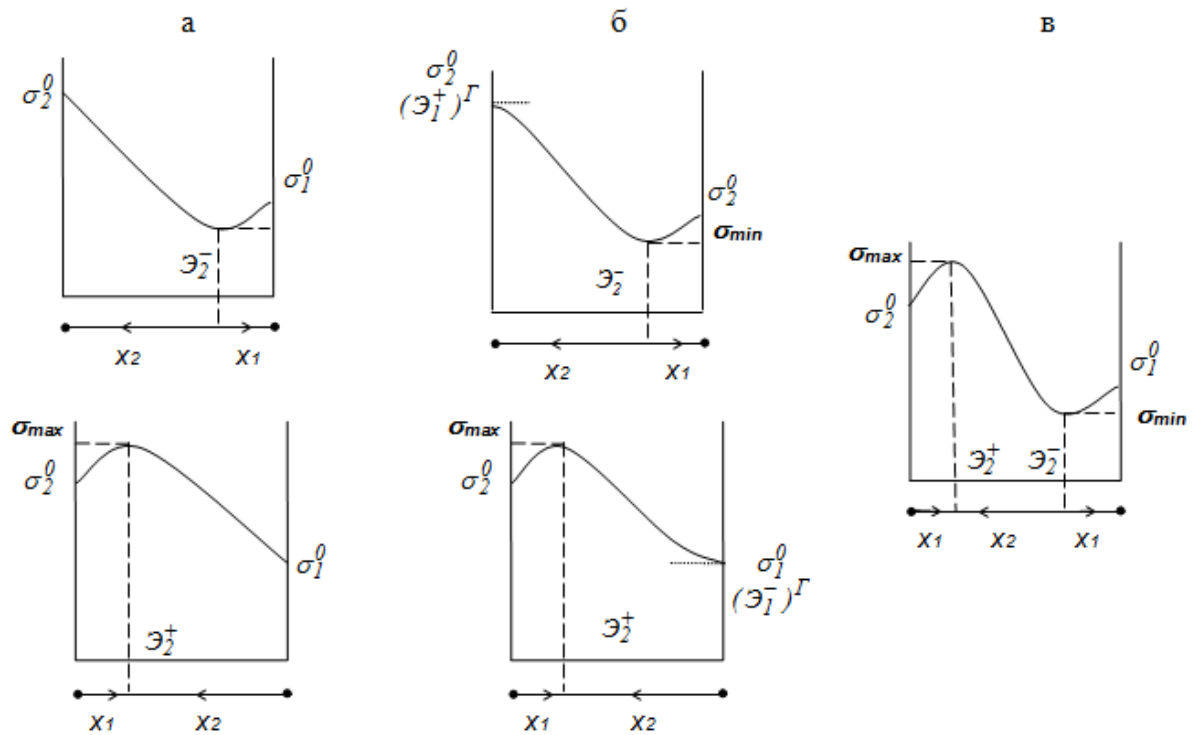


Рис. 6. Преобразования зависимостей состав – свойство, приводящие к появлению (исчезновению) второй внутренней особой точки: а) диаграммы подмножества II; б) бифуркационные состояния; в) диаграмма подмножества III.

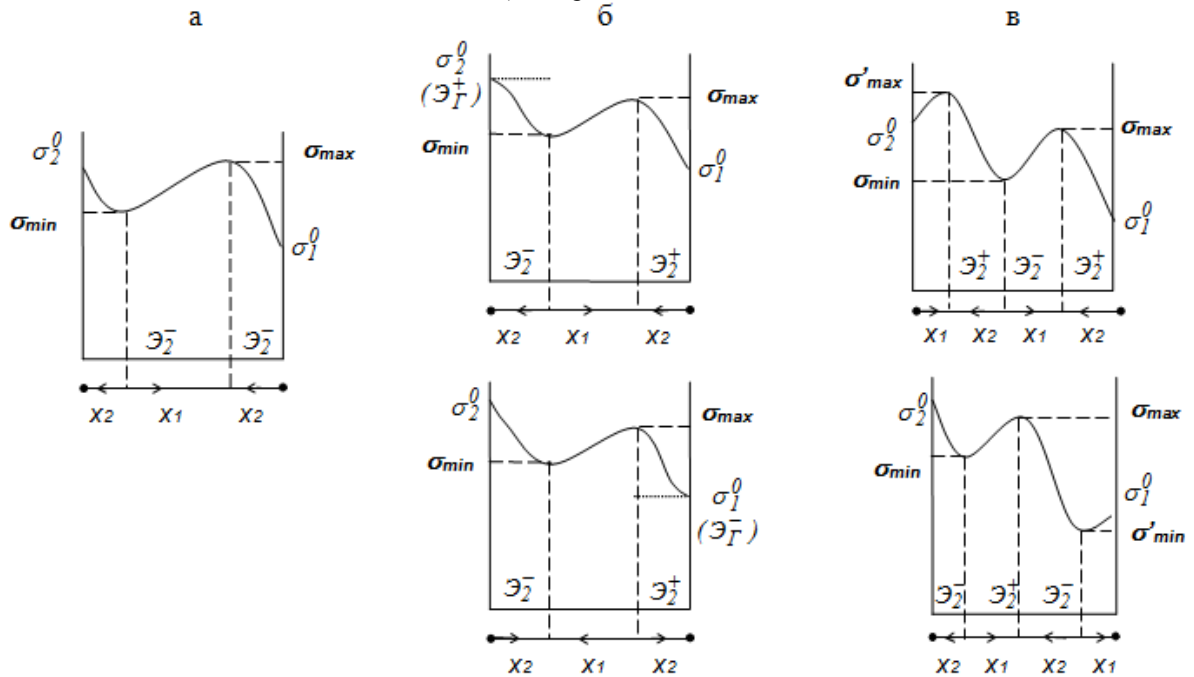


Рис. 7. Преобразования зависимостей состав – свойство между подмножествами III и IV: а) исходная диаграмма подмножества III; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества IV.

Таким образом, преобразование зависимостей $\sigma(x)$ через стадию образования граничной сложной эллиптической точки сопровождается выполнением одного из условий:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} > 0, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} = 0, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} < 0, \quad (7a)$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} < 0, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} = 0, \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} > 0. \quad (7б)$$

Очередность реализации условий (7a) или (7б) зависит от характера влияния внешнего параметра на величину σ . Рассмотренные выше преобразования имеют первую кратность. Кратность преобразования определяется разностью размерности элементов концентрационного симплекса, на которых расположены участвующие в преобразовании особые точки.

Преобразования второй кратности связаны с существованием сложных особых внутренних точек [4].

Они имеют место при переходах между подмножествами I и III (рис. 8), II и IV (рис. 9) при наличии на зависимостях $\sigma(x)$ точек перегиба. Точка перегиба является сложной особой точкой $\mathfrak{E}^+\mathfrak{E}^-$, в которой выполняются условия аналитического экстремума (2) и

тангенциальности (3): $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} = 0, \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} = 0$ (рис. 8б,

9б). Особая точка $\mathfrak{E}^+\mathfrak{E}^-$ в дальнейшем распадается на две внутренние особые точки, являющиеся аналитическими экстремумами:

$\mathfrak{E}_2^+$, в которой $\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} = 0, \frac{\partial \sigma^2}{\partial x_2^2} < 0$ и $\mathfrak{E}_2^-$, где

$\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} = 0, \frac{\partial \sigma^2}{\partial x_2^2} > 0$ (рис. 8в, 9в).

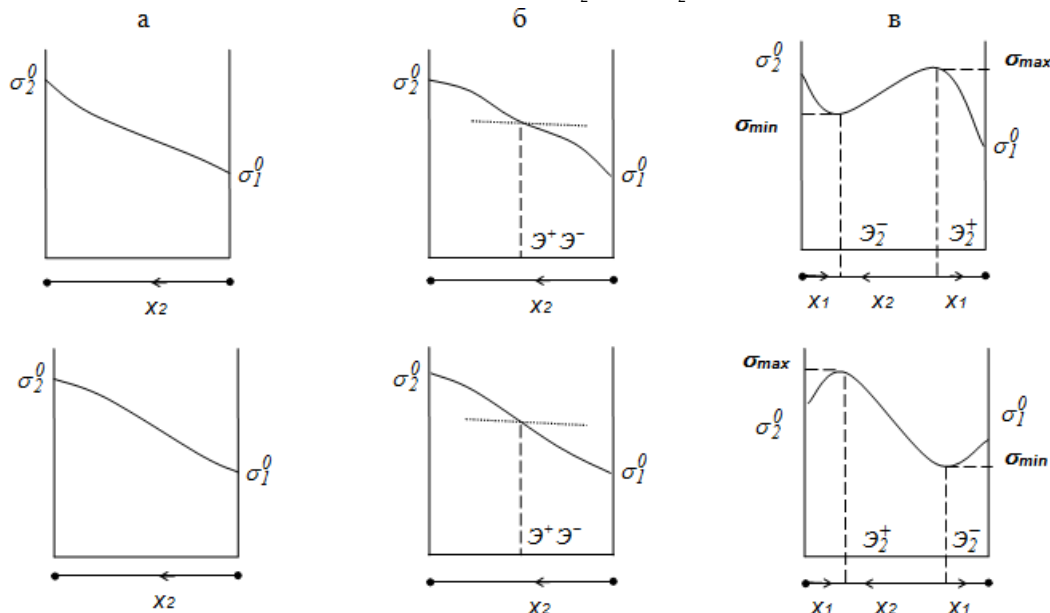


Рис. 8. Преобразования зависимостей состав – свойство, приводящие к одновременному появлению (исчезновению) двух внутренних особых точек:

а) диаграммы подмножества I; б) бифуркационное состояние; в) диаграммы подмножества III.

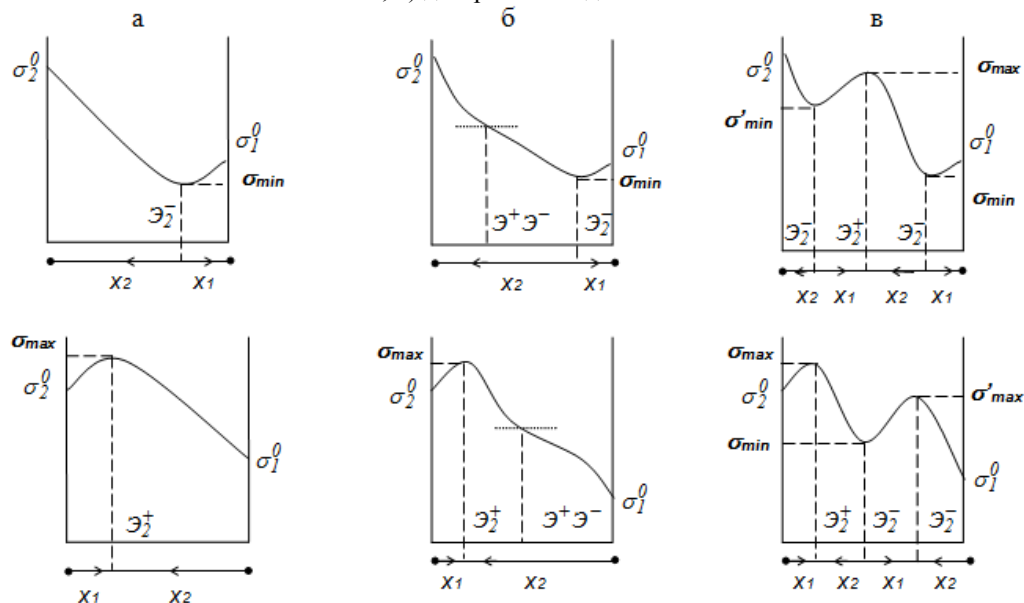


Рис. 9. Преобразования зависимостей состав – свойство между подмножествами II и IV:

а) диаграммы подмножества II; б) бифуркационные состояния; в) диаграммы подмножества IV.

Во всех рассмотренных выше примерах для наглядности были закреплены соотношения величин скалярных свойств чистых веществ

$\sigma_1^0 < \sigma_2^0$ при изменении внешнего параметра. Для реальных объектов возможны и другие варианты, например, инверсия величин σ_1^0 к σ_2^0

при изменении внешнего параметра. Однако это не влияет на механизмы преобразования концентрационных зависимостей состав – свойство, т.к. типы экстремальных точек при инверсии не меняются: максимум остается максимумом и минимум – минимумом. Минимумы на кривых $\sigma(x)$ появляются в областях составов, где $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} > 0$ (выпуклость вниз), максимумы – в случае $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x_2^2} < 0$ (выпуклость вверх) (рис. 2, 6–9).

Приведенные примеры исчерпывают возможные преобразования концентрационных за-

висимостей состав – свойство гомогенных смесей (рис. 1). Гетерогенные смеси требуют отдельного обсуждения, т.к. в области расслаивания жидкой фазы отсутствуют экстремальные точки концентрационных зависимостей скалярных свойств.

Хотя термодинамика и топология не накладывают ограничений на возможность наличия четырех внутренних особых точек в бинарных смесях и лимитирующие факторы другой природы также не известны, такие зависимости состав – свойство пока не рассмотрены. Это объясняется отсутствием соответствующих данных натурального эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
2. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав–свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.
3. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–612.
4. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. Х. Двукратно тангенциальные азеотропы // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 7. С. 1620–1625.
5. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1976. 240 с.
6. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
7. Красносельский М.П., Забрейко П.П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 512 с.

TRANSFORMATION COMPOSITION – PROPERTY DEPENDENCIES OF BINARY HOMOGENEOUS MIXTURES

L.A. Serafimov, V.M. Raeva[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: raevalentina@gmail.com

The possible transformations of composition – property dependencies of binary homogeneous mixtures are considered. Transformations of the first multiplicity leading to the emergence of internal singular points are followed by changes in the types of points: the topological minimum becomes topological maximum (and vice versa). Transformations of the second multiplicity are related to the existence of internal complex singular points, which are the inflection points of composition – property dependencies of binary mixtures.

Key words: composition – property dependence, binary mixture, boundary and internal singular points, complex singular point, the index of a singular point, a point of inflection, analytical extremum, topological extremum.

THE LOCALIZATION OF BOUNDARIES OF THE DISTILLATION REGIONS

*L.A. Toro, associate professor, O.O. Usol'tseva, postgraduate student,

*C.A. Cardona, professor, Yu.A. Pisarenko, professor

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

*Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Manizales, Colombia

*Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

*Universidad Autónoma de Manizales, Colombia

e-mail: latoroc@unal.edu.co

The problem of constructing the boundary lines of distillation are solved using the method of constructing the separatrix line.

Key words: distillation boundary line, method of constructing the separatrix line, distillation diagrams, distillation regions, nonideal mixtures.

Distillation diagrams play an important role in creation of technological systems for separation of multicomponent nonideal mixtures by distillation. That diagram of distillation allows us to set the limit composition of product flows obtained in the distillation column, and on this basis to go to the synthesis of process flowsheet [1–3].

This diagram represents a phase portrait for corresponding dynamical system of distillation process. The structure of the phase portrait is defined by the type of singular points (pure components and azeotropes) and by the character of their location in the concentration simplex. Thus in the concentration simplex appear distillation areas, filled with single beam of paths – set of trajectories with common starting and ending point of the special type – unstable and stable nodes. The distillation lines that make up the beam can be divided into two classes: those that have a neighborhood that is fully owned by this beam, called the internal distillation lines, the rest – the boundary distillation lines. The set of boundary lines of the beam are the boundary of distillation region.

In the case of ternary mixtures each of the distillation boundary line is the boundary of the region of distillation. In concentration spaces with more higher dimensional, the set of these lines form the separation surface of the distillation region.

The problem of constructing the boundary lines of distillation is relevant and, in this regard, a number of papers have been proposed numerical procedures for the localization of areas of distillation [4–8]. However, these procedures are very cumbersome, requires a large amount of calculation, and at the same time, the justice provisions, on which they are based, are not strictly proved. In return for the construction of distillation boundaries, we offer a simpler and more reliable way.

To solve this problem we use the method of constructing the separatrix line represented in [9].

A merit of the method is that the dynamical system of equilibrium distillation process, carried out at constant pressure ($P = const.$)

$$d\bar{X}/d\tau = \bar{Y} - \bar{X}, \quad (1)$$

where $\bar{X} = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ – composition of the liquid, mol fractions; $\bar{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_N)$ – composition of the vapor; N – the number of substances that form a mixture; $\tau = \ln M$, M – the number of moles of liquid phase, linearized in the neighborhood of the singular point $X_S = (x_{1,S}, x_{2,S}, \dots, x_{N,S})$, which is in accordance with the V. T. Zharov theorem [1], can be either a node or a saddle, we get a system of linear differential equations

$$d\bar{\xi}/d\tau = B_D \bar{\xi}, \quad (2)$$

where $\bar{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$, $\xi_i = x_i - x_{i,S}$,

$B_D = \|b_{ij}\|$, $b_{ij} = (\partial(y_i - x_i)/\partial x_j)_{P=const}$ – the coefficient matrix of the linearized system.

Let's consider the local geometry of the phase trajectories are of course common in the neighborhood of stationary points $\det(B_D) \neq 0$, where B_D – matrix of coefficients of the linearized in the neighborhood of stationary point of a dynamical system of distillation. Since this is a dynamical system of distillation, the stationary point can be either a node or a saddle.

Obviously, in a dynamic system, which has a fixed point X_S , all the trajectories (in the case of a node) or separatrix (in the case of the saddle) are adjacent to X_S and, as supplemented by a stationary point, are tangent in certain directions.

For greater clarity, we consider a dynamical system of second order. In this case, at any regular point X at time t is the slope of the tangent will be equal to

$$\Psi = (dx_i/dx_j)_D, \quad (3)$$

and in stationary point

$$\Psi = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} (dx_i/dx_j)_D. \quad (4)$$

It is possible to show that directions (4) coincide with the eigenvectors of the Jacobian matrix of the right sides of the dynamical system.

If we consider the matrix B_D , as the matrix of the corresponding linear operator realizing the

transformation of a linear space, the eigenvector of B_D is a vector $\vec{v} \neq 0$ which satisfies the equation

$$B_D \vec{v} = \lambda \vec{v}, \quad (5)$$

where λ – eigenvalue of B_D .

As can be seen from equation (5), an eigenvector $\vec{v}$ under the action of the matrix does not change direction, and experiences only tensile or compressive.

Column vector of coordinates of the eigenvector (the origin moved to a point X_S),

$\vec{\xi}^{(i)} = [\xi_1^{(i)}, \xi_2^{(i)}, \dots, \xi_N^{(i)}]^T$ corresponding to the eigenvalue λ_i in the general case of N -dimensional phase space can be found solving the system of homogeneous linear equations

$$(B_D - \lambda_i E) \vec{\xi}^{(i)} = 0. \quad (6)$$

We denote $B - \lambda_i E = A^{(i)}$, and then the system of N homogeneous linear equations with N variables can be written as

$$\sum_{k=1}^N a_{jk}^{(i)} \xi_k^{(i)} = 0, \quad j = 1, \dots, N. \quad (7)$$

This system has a nontrivial solution if and only if $\det(A^{(i)}) = 0$. In this case, the equation system (7) is linearly dependent. Denote $r = \text{rank} A^{(i)}$. In the particular case $r = N - 1$. Let the first $N - 1$ equations of (7) are linearly independent, then system (5) can be replaced by an equivalent system

$$\sum_{k=1}^N a_{jk}^{(i)} \xi_k^{(i)} = 0, \quad j = 1, \dots, N - 1. \quad (8)$$

We denote the coefficient matrix of these system $\tilde{A}^{(i)}$. The matrix $\tilde{A}^{(i)}$ is obtained from matrix $A^{(i)}$ by deleting from it the last line.

Then the solution of this system (8) can be written as

$$\xi_{1i} = (-1)^{i+1} M_1^{(i)} c, \quad \xi_{2i} = (-1)^{2+i} M_2^{(i)} c, \quad \dots, \quad \xi_{Ni} = (-1)^{N+i} M_N^{(i)} c, \quad (9)$$

where $M_j^{(i)}$ – is the minor obtained by deleting from the matrix $\tilde{A}^{(i)}$ of the j -th column; c – arbitrary constant.

Thus uniquely determined only by the relationship

$$\begin{aligned} \Psi_{jk}^{(i)} &= \xi_j^{(i)} / \xi_k^{(i)} = \\ &(-1)^{j+1} M_j^{(i)} / (-1)^{k+1} M_k^{(i)} = \\ &(-1)^{j-k} M_j^{(i)} / M_k^{(i)}, \end{aligned} \quad (10)$$

As an example, consider a two-dimensional case $N = 2$, corresponding to a ternary mixture. In this case, the system of equations (7) takes the form

$$\begin{aligned} (b_{11} - \lambda_i) \xi_1^{(i)} + b_{12} \xi_2^{(i)} &= 0, \\ b_{21} \xi_1^{(i)} + (b_{22} - \lambda_i) \xi_2^{(i)} &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

The corresponding matrix $A^{(i)}$

$$A^{(i)} = \begin{bmatrix} b_{11} - \lambda_i & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} - \lambda_i \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Analogue of the system of equations (8) in this case is a single equation

$$(b_{11} - \lambda_i) \xi_1^{(i)} + b_{12} \xi_2^{(i)} = 0. \quad (13)$$

For the system (13), consisting of a single equation, the matrix $\tilde{A}^{(i)}$ has the form

$$\tilde{A}^{(i)} = \|b_{11} - \lambda_i \quad b_{12}\|. \quad (14)$$

From the expression (14)

$$M_1^{(i)} = b_{12}, \quad M_2^{(i)} = b_{11} - \lambda_i. \quad (15)$$

The solution of equation (13), taking into account the relations (15) and (9), can be written as

$$\begin{aligned} \xi_1^{(i)} &= (-1)^{1+1} M_1^{(i)} c = b_{12} c, \\ \xi_2^{(i)} &= (-1)^{1+2} M_2^{(i)} c = -(b_{11} - \lambda_i) c. \end{aligned} \quad (16)$$

So in the special case where $N = 2$ we can use formula (16) to determine the slopes of the eigenvectors (eigenvalues directions):

$$\begin{aligned} \Psi_{21}^{(1)} &= \xi_2^{(1)} / \xi_1^{(1)} = -(b_{11} - \lambda_1) / b_{12} = \\ &(\lambda_1 - b_{11}) / b_{12}, \\ \Psi_{21}^{(2)} &= \xi_2^{(2)} / \xi_1^{(2)} = -(b_{11} - \lambda_2) / b_{12} = \\ &(\lambda_2 - b_{11}) / b_{12}. \end{aligned} \quad (17)$$

For a saddle singular point equations (15) establish the directions in which the separatrix pairs tend to it or leave it.

Information about eigenvalues directions in the singular saddle point allows us to construct the separatrix without iterations and with sufficient accuracy. To do this, take the initial point X_0 in a small neighborhood of the saddle X_C along direction of the eigenvector. In view of the relations which are valid in the neighborhood of the stationary point of X_S

$$\xi_i = (x_k - x_k^S); \quad \xi_k^S = 0; \quad i = 1, \dots, N \quad (18)$$

and equations (17) we have:

$$x_{k0}^{(i)} = x_{kC}^{(i)} + \Psi_{kj}^{(i)} (x_{j0}^{(i)} - x_{jC}^{(i)}). \quad (19)$$

The distance between X_0 and X_C should be chosen so as to satisfy the condition

$$\sqrt{\sum_{k=1}^N (x_{k0}^{(i)} - x_{kC}^{(i)})^2} \leq 0.01 \text{ mol.frac.} \quad (20)$$

Constructing the separatrix (separation manifold) is carried out by numerical integration from the saddle points along their eigenvectors in the direction of adjacent stable or unstable node.

Now consider the more expressions for the derivatives, which are elements of the matrix B_D . It is known that at low pressures (≤ 1.5 at) and in the absence of vapor phase chemical reactions and molecular association can be considered ideal mixture. In this case in the conditions of phase equilibrium the relation

$$Py_i = P_i^0(T) \gamma_i x_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (21)$$

will be true.

From equation (21) it follows

$$y_i = \frac{P_i^0(T) \gamma_i x_i}{P}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (22)$$

Taken in to account this fact, the system of equations (1) we can be rewritten in the form

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{d\tau} &= y_i - x_i = \\ \frac{1}{P} \left[P_i^0(T) \gamma_i(T, \bar{X}) - P \right] x_i &= \\ \frac{1}{P} f_i \left(P_i^0(T), \gamma_i(T, \bar{X}), x_i \right), & i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (23)$$

As the external pressure P is constant, the elements of the matrix B_D can be written as

$$\begin{aligned} b_{ij} &= \frac{1}{P} \left\{ x_i \left[\gamma_i(T, \bar{X}) \frac{\partial P_i^0(T)}{\partial T} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + P_i^0(T) \frac{\gamma_i(T, \bar{X})}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{P, \bar{X}} + \\ &\quad + \delta_{ij} \left[P_i^0(T) \gamma_i(T, \bar{X}) - P \right] + \\ &\quad \left. x_i P_i^0(T) \frac{\gamma_i(T, \bar{X})}{\partial x_j} \right|_{P, T, x_{k \neq j}} \Bigg\}, \\ i, j &= 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (24)$$

where δ_{ij} – Kronecker delta:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} \delta_{ij} = 1, & \text{if } i = j, \\ \delta_{ij} = 0, & \text{if } i \neq j. \end{cases}$$

To calculate the derivative $\frac{\partial P_i^0(T)}{\partial T}$ using extended

Antoine equation in the form

$$P_i^0(T) = \exp \left[\frac{A_i + B_i / (C_i + T)}{D_i \ln T + E_i T^{F_i}} \right] [\text{kPa}], \quad (25)$$

In this paper, the calculation of the activity coefficients of the components of the liquid phase was carried out using the equation *NRTL*

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \\ &+ \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^N \tau_{mj} x_m G_{mj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right), \\ \tau_{ji} &= a_{ij} + b_{ij} / T, [\text{K}]; G_{ij} = \exp(-c_{ij} \tau_{ji}). \end{aligned} \quad (26)$$

The derivatives $\left. \frac{\gamma_i(T, \bar{X})}{\partial T} \right|_{P, \bar{X}}$ and $\left. \frac{\gamma_i(T, \bar{X})}{\partial x_j} \right|_{P, T, x_{k \neq j}}$ may be

found from the equation (26).

The calculation of the derivative $\left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{P, x_{k \neq j}}$,

presented in the right side of equation (24), carry out, taking into account that the distillation pressure is constant:

$$P = \sum_{k=1}^N P_k^0(T) \gamma_k(T, \bar{X}) x_k = \text{const}. \quad (27)$$

From this relation it follows

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial P}{\partial x_j} \right|_{x_{m \neq j}} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{k=1}^N P_k^0(T) \gamma_k(T, \bar{X}) x_k \right) \left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{x_{m \neq j}} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\sum_{k=1}^N P_k^0(T) \gamma_k(T, \bar{X}) x_k \right) \Bigg|_{T, x_{m \neq j}} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Express the derivative $\left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{P, x_{k \neq j}}$ from the relation (28):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{P, x_{m \neq j}} &= - \frac{\sum_{k=1}^N P_k^0(T) \left(\delta_{kj} \gamma_k(T, \bar{X}) + x_k \left. \frac{\partial \gamma_k}{\partial x_j} \right|_{T, x_{m \neq j}} \right)}{\sum_{k=1}^N x_k \left(P_k^0(T) \frac{\partial \gamma_k(T, \bar{X})}{\partial T} \right) \Bigg|_{\bar{X}} + \gamma_k \frac{\partial P_k^0(T)}{\partial T}}. \end{aligned} \quad (29)$$

It should be noted that when taking the derivative of the activity coefficient and the temperature on the concentrations, the latter acting as the independent variables. However, concentrations expressed in mole or mass fractions, add up to one, hence independent of them can only be $(N - 1)$. We choose as independent variables the first $(N - 1)$ concentrations. In this case $x_N = x_N(x_1, x_2, \dots, x_{N-1})$. Taking into account the relation

$$\sum_{k=1}^N x_k = 1. \quad (30)$$

we shall have

$$\left(\frac{\partial x_N}{\partial x_j} \right)_{x_{k \neq N}} = -1. \quad (31)$$

Therefore, the derivatives can be written as

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, x_{k \neq j}} &= \\ \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, x_{k \neq j}} &+ \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_N} \right|_{T, x_{k \neq N}} \cdot \left. \frac{\partial x_N}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq N}} = \\ \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, x_{k \neq j}} &- \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_N} \right|_{T, x_{k \neq N}}. \end{aligned} \quad (32)$$

Similarly

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}} = \left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}} - \left. \frac{\partial T}{\partial x_N} \right|_{x_{k \neq N}}. \quad (33)$$

Now we explain the conditions under which the partial derivatives are taken. Subscript for the partial derivative $T, x_{k \neq j}$ indicates that the derivatives are taken at constant temperature and constant concentration of all substances, except substances with the number j . Subscript $T, \hat{x}_{k \neq j}$ denotes, that in addition to a constant temperature, the concentrations of first $(n - 1)$ substances remain constant, except the concentration of the substance to the number j .

Based on the considerations made by us, (32) and (33) can be conveniently written as

$$\left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, x_{m \neq j}} = \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T, x_{k \neq j}} - \left. \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_N} \right|_{T, x_{k \neq N}}, \quad (34)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{x_{m \neq j}} = \left. \frac{\partial T}{\partial x_j} \right|_{x_{k \neq j}} - \left. \frac{\partial T}{\partial x_N} \right|_{x_{k \neq N}}. \quad (35)$$

Where the index m changes from 1 to $(n-1)$ and appropriate to independent concentration the total number of which is equal to $(n-1)$. At the same time, the index k varies from 1 to N , and corresponds to the concentration of any of the substances, the total number of which is N .

The following is the algorithm used in this paper for localization and construction of separation manifolds of the distillation diagrams in ternary systems.

Background information: a mixture, the pressure, the *NRTL* and extended Antoine equation coefficients.

To find singular points. To do this, it is necessary to solve the nonlinear system

$$d\vec{X}/d\tau = \vec{Y} - \vec{X} = 0. \quad (36)$$

This is a nonlinear equation system of second order, which is solved using both equilibrium relation and the *NRTL* equation, means Newton method.

Linearization of the dynamical system given by Eq. (1) in each singular point. The linearized dynamical system is:

$$d\vec{\xi}/d\tau = B_D \vec{\xi}, \quad (37)$$

The elements of B_D , the Jacobian matrix of the system, are calculated analytically means both equilibrium relation (1) and the *NRTL* model given by equations (25)–(26). For each singular point, the Jacobian matrix is calculated (see equations (27)–(35)).

Once the dynamical system is linearized, the next step is to find the eigenvalues and eigenvectors for each singular point. To do this, for each singular point their eigenvalues ($i=1,2$) are calculated by solving the equation:

$$\det(B_D - \lambda) = 0. \quad (38)$$

Since the analyzed dynamical system is for a distillation process, the critical points can be either a node or a saddle [1]. **Case 1:** Both eigenvalues are positive. This is the point reached as τ tends to $-\infty$, and is where all residue curves in a given region terminate. Thus, it is the pure component or azeotrope with the highest boiling point in the region. This point is a stable node because it is like the low point of a valley, in which a rolling ball finds a stable position. **Case 2:** Both eigenvalues are negative. This is the point where all residue curves in a region originate, and is the pure component or azeotrope with the lowest boiling point in the region. This point is an unstable node because it is like the top of a mountain from which a ball rolls toward a stable position. **Case 3.** One eigenvalue is positive and one is negative. Residue curve maps within the triangle move toward and then away from such saddle point. For a given region, all pure components and azeotropes intermediate in boiling point between the stable node and the unstable node are saddles. The eigenvectors $\vec{\xi}^{(i)}$ ($i=1,2$) can

be found solving the system of homogeneous linear equations

$$(B_D - \lambda_i E) \vec{\xi}^{(i)} = 0, \quad (39)$$

where E is the identity matrix of second order.

For each saddle: (a) For every eigenvector corresponding to a positive eigenvalue, integrate Eq. (1) backward in τ from the saddle(i) in a direction along the eigenvector and (ii) in a direction opposite to the eigenvector, omitting directions in the integration that point outside the composition space; (b). For each eigenvector corresponding to negative eigenvalue repeat the previous step, but integrate forward in τ . The integration procedure is started for concentration value of the saddle point that is being considered and is stopped when the residue curve approaches any singular point (other than the one it started from) within a Euclidean distance given by Eq. (20). For each eigenvector direction of each saddle point the residue curve may connect a stable node or an unstable node, but no another saddle point (Peixoto's Theorem [10, 11]), except when the two saddle points are located in the vertices of concentration triangle (in this case the dimension of the space of concentration, which owns the separatrix, is unity). This kind of connection is a edge (of part of it) that is boundary of the adjoining distillation regions (separation manifolds) in which the concentration triangle is divided. If the saddle point is a binary azeotrope, one of its corresponding residue curve is a straight line that connects it with the nodes located in the vertices of the corresponding edge, that constitutes a boundary for the regions created by the saddle point, and this is because the direction of one of its eigenvectors coincides with the edge that connects the two singular points; the residue curve that corresponds to another eigenvector may connect either a stable or an unstable node. If the saddle point is a ternary azeotrope it may reach an unstable node that also is interior or unstable or stable nodes locate in triangle vertices or edges (binary azeotrope). If a binary azeotrope is a stable or unstable node, it is connected by a straight line to the adjacent vertices of the concentration triangle. These lines are boundaries of two adjacent separation manifolds. If an unstable node is interior to the triangle it is reached by at least a saddle point or by a stable node. If the saddle point is a vertex of the concentration triangle it is connected to other vertices by straight lines, because the directions of its eigenvectors coincide with the directions of the two sides. In this form, the concentration triangle is divided in finitely many of different separation manifolds perfectly located and defined by their respective boundaries. A separation manifold contains a stable node, and unstable node and at least a saddle point.

To construct the equilateral triangle of concentrations, display separation lines and boundary of triangle. These lines together form boundaries of distillation regions.

To construct some residue curve for each region means the usual procedure of integrating the dynamical system (1).

The algorithm previously described was used for writing down a Matlab[®] based program. This algorithm, and the program based on it was used to construct the boundaries of distillation 76 ternary

mixtures. Here we present results of a study of some diagrams, namely the system Acetone–Chloroform–Methanol, Dichloroethane–Trichloroethane–Propanol and Methyl ethyl ketone–Benzene–Isopropanol. Tables 1–4 show the parameters of the ternary mixtures needed to build the corresponding distillation diagrams.

Table 1. Parameters six parametric Antoine equation, see equation (25)

	AC	CLF	MET	DCLE	TCLE	PR	MEK	BNZ	IPR
A_i	71.3031	73.7058	59.8373	73.2566	93.2846	79.4625	73.6555	169.6500	83.6370
B_i	-5952.00	-6055.60	-6282.89	-6499.80	-7360.26	-8294.91	-6465.24	-10314.8	-8249.01
C_i	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D_i	-8.5313	-8.9189	-6.37873	-8.7177	-11.7913	-8.9096	-8.7920	-23.5895	-9.5452
E_i	7.82E-06	7.74E-06	47.6E-06	6.45E-06	9.08E-06	1.82E-06	6.90E-06	2.09E-05	2.00E-06
F_i	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

AC – Acetone; CLF – Chloroform; MET – Methanol; DCLE – Dichloroethane; TCLE – Trichloroethane; PR – Propanol; MEK – Methyl ethyl ketone; BNZ – Benzene; IPR – Isopropanol

Table 2. NRTL equation parameters for the system Acetone (1)–Chloroform (2)–Methanol (3)

	12	13	23
a_{ij}	0.00	0.00	0.00
a_{ji}	0.00	0.00	0.00
b_{ij}	151.9297	149.1131	-67.6285
b_{ji}	-327.7751	59.4353	686.8933
c_{ij}	0.3054	0.3003	0.2932
c_{ji}	0.3054	0.3003	0.2932

Table 3. NRTL equation parameters for system Dichloroethane (1)–Trichloroethane (2)–Propanol (3)

	12	13	23
a_{ij}	0.00	0.00	0.00
a_{ji}	0.00	0.00	0.00
b_{ij}	108.3451	132.8825	-28.1331
b_{ji}	12.1599	328.3886	632.7492
c_{ij}	0.3015	0.2971	0.2925
c_{ji}	0.3015	0.2971	0.2925

Table 4. NRTL equation parameters for system Methyl ethyl ketone (1)–Benzene (2)–Isopropanol (3)

	12	13	23
a_{ij}	0.00	0.00	0.00
a_{ji}	0.00	0.00	0.00
b_{ij}	184.3350	-12.9325	166.8225
b_{ji}	-99.8608	170.2266	392.1955
c_{ij}	0.3093	0.3017	0.2913
c_{ji}	0.3093	0.3017	0.2913

Tables 5–7 present the report about the number of the singular points and their characterization given by program for each system. The characterization consists of: (a) type of singular point (stable node, unstable

node and saddle point), (b) molar fraction of the singular point which indicates if the singular point is pure component, binary or ternary and (c) its temperature.

Table 5. Singular point report for system Acetone (1)–Chloroform (2)–Methanol (3), $P = 101.00$ kPa

№	$x_1, \text{mol.f.}$	$x_2, \text{mol.f.}$	$x_3, \text{mol.f.}$	$T, ^\circ\text{C}$	Point type
1	1.000	0.000	0.000	55.99	Saddle
2	0.421	0.579	0.000	63.88	Stable node
3	0.000	1.000	0.000	61.11	Saddle
4	0.790	0.000	0.210	55.15	Unstable node
5	0.368	0.162	0.469	56.87	Saddle
6	0.000	0.487	0.513	54.48	Unstable node
7	0.000	0.000	1.000	64.40	Stable node

Table 6. Singular point report for system Dichloroethane (1)–Trichloroethane (2)–Propanol (3), $P = 101.00$ kPa

№	$x_1, \text{mol.f.}$	$x_2, \text{mol.f.}$	$x_3, \text{mol.f.}$	$T, ^\circ\text{C}$	Point type
1	1.000	0.000	0.000	83.32	Stable node
2	0.680	0.320	0.000	82.20	Saddle
3	0.000	1.000	0.000	86.97	Stable node
4	0.543	0.221	0.236	80.65	Unstable node
5	0.742	0.000	0.258	81.20	Saddle
6	0.000	0.626	0.374	83.26	Saddle
7	0.000	0.000	1.000	97.09	Stable node

Table 7. Singular point report for system Methyl ethyl ketone(1)–Benzene(2)–Isopropanol (3), $P = 101.00$ kPa

№	$x_1, \text{mol.f.}$	$x_2, \text{mol.f.}$	$x_3, \text{mol.f.}$	$T, ^\circ\text{C}$	Point type
1	1.000	0.000	0.000	79.63	Stable node
2	0.461	0.539	0.000	77.77	Saddle
3	0.000	1.000	0.000	78.68	Stable node
4	0.626	0.000	0.374	78.04	Saddle
5	0.000	0.556	0.444	71.14	Unstable node
6	0.000	0.000	1.000	82.18	Stable node

Figure 1 (a, b, c) presents for each ternary system the separation manifolds with the respective

boundaries as they are predicted by step 5 of the proposed algorithm.

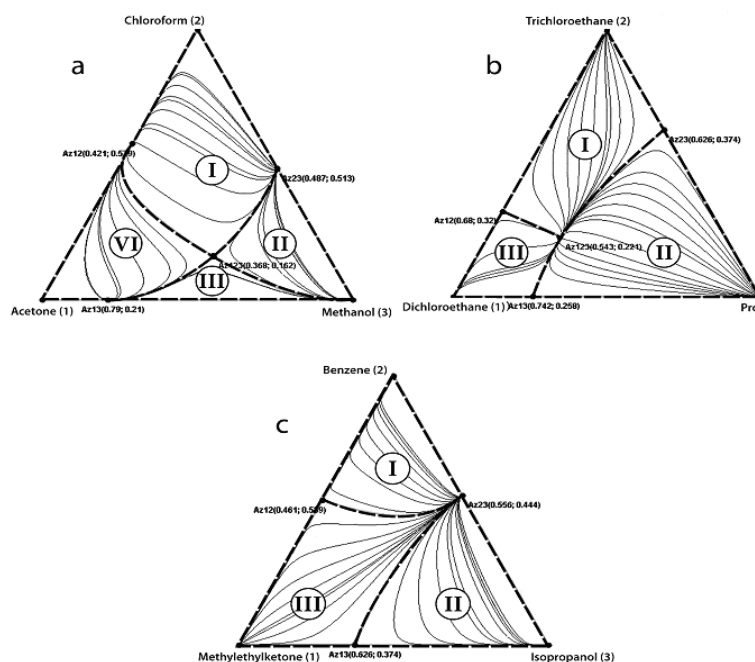


Figure 1. Distillation regions of three-component systems: a – Acetone (1)–Chloroform (2)–Methanol (3);
b – Dichloroethane (1)–Trichloroethane (2)–Propanol (3);
c – Methyl ethyl ketone(1)–Benzene(2)–Isopropanol(3).

The calculation shows (see Figure 1a) that in the ternary system Acetone (1)–Chloroform (2)–Methanol (3) has seven critical points: pure components Acetone (1) and Chloroform (2) are saddles, while Methanol is a stable node; the binary azeotrope Acetone (1) –Chloroform (2) is a stable node; the binary azeotrope Chloroform (2)–Methanol (3) is an unstable node; the binary azeotrope Acetone(1)–Chloroform (3) is an unstable node; the ternary azeotrope is a saddle. The ternary azeotrope is connected to the binary azeotropes and to the stable node Methanol (3). The connections are made in the increasing temperature. In this way, the ternary diagram for the system under study is divided in four manifolds perfectly located and defined by their respective boundaries as shown in Figure 1,a. Any separation manifold contains a stable node, and unstable node and at least a saddle point. The boundaries of distillation

areas are ternary saddle separatrix together with the elements which locate of the boundary of the triangle diagram.

The diagrams, shown in Figure 1b and Figure 1c, are interpreted in a similar way. In the ternary system Dichloroethane (1)–Trichloroethane (2)–Propanol (3), Figure 1b, three distillation areas have one a common point – ternary azeotrope, acting as an unstable node. Ternary system Methyl ethyl ketone (1)–Benzene (2)–Isopropanol (3), Figure 1c, also includes three distillation areas with the total singular point that is a binary azeotrope of benzene-isopropanol.

On the diagrams shown in Figure 1, almost all of the separatrix are very nonlinear curves, however, the algorithm, presented in this paper, can reproduce them with a high degree of accuracy. The latter indicates the simplicity and reliability of the algorithm and the program that implements it.

REFERENCES:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physico-Chemical Fundamentals of Distillation and Rectification. L.: Chemistry, 1975. 239 p.
2. Doherty M.F, Malone M.F. Conceptual Design of Distillation System. NY: McGraw-Hill, 2001. 586 p.
3. Petlyuk F.B. Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 336 p.
4. Van Dongen D.B, Doherty M.F. On the dynamics of distillation processes vs. the topology of the boiling temperature surface and its relation to azeotropic distillation // Chem. Eng. Sci. 1984. V. 39. P. 883–892.
5. Foucher E.R., Doherty M.F, Malone M.F. Automatic screening of entrainers for homogeneous azeotropic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 29. P. 760–772.
6. Peterson E. , Partin L.R. Temperature sequences for categorizing all ternary distillation boundary maps // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 1799–1811.
7. Rooks R.E., Julka V., Doherty M.F., Malone M.F. Structure of distillation regions for multicomponent azeotropic mixtures // AIChE J. 1988. V. 44. P. 1382–1391.
8. Pöpkén T., Gmehling J. Simple method for determining the location of distillation region boundaries in quaternary systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 777–783.
9. Mozguhin A.S., Mitropolskaya V.A., Tihonova N.K. Analysis of the vapor–liquid equilibrium diagrams structures. M.: MITHT, 1988. 93 p.
10. Peixoto M.M. On structural stability // Ann. Mathematics. Second Ser. 1959. V. 69. № 1. P. 199–222.
11. Peixoto M.M. Structural Stability on Two-Dimensional Manifolds. Topology: Pergamon Press, 1962. 46 p.

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ И ЭТЕРИФИЦИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

М.Н. Лютикова, аспирант, Ю.П. Туров, доцент,

Э.Х. Ботиров, профессор

кафедра Химии, Сургутский государственный университет Ханты-Мансийского
автономного округа – Югры, г. Сургут, 628412 Россия

e-mail: m.lyutikova@mail.ru

Предложена методика фракционирования и количественного определения с помощью метода хромато-масс-спектрометрии свободных и этерифицированных жирных кислот при одновременном их присутствии в природных многокомпонентных системах на примере анализа дикорастущих ягод брусники и клюквы. Проведена оценка метрологических характеристик методики анализа жирных кислот и их эфиров.

Ключевые слова: ГХ/МС (газовая хромато-масс-спектрометрия), жирные кислоты, этерифицированные жирные кислоты, брусника, клюква, количественное определение, метрологические характеристики.

Анализ состава жирных кислот липидов является одним из важных способов определения пищевой ценности продуктов питания, в том числе и растительного происхождения. Жирные кислоты, в частности, ненасыщенные и полиненасыщенные, имеют большое значение для нормального функционирования организма человека. Ненасыщенные жирные кислоты являются структурными элементами фосфолипидов и липопroteидов клеточных мембран и входят в состав соединительной ткани и оболочек нервных клеток, участвуют в транспортировке и окислении холестерина, предотвращают возникновение тромбов, обеспечивают эластичность сосудов, участвуют в обмене витаминов группы В, стимулируют защитные функции, участвуют в образовании гормонов и гормоноподобных веществ (простагландинов), играющих важную роль в регулировании многих процессов в организме [1].

Такие кислоты, как олеиновая, линолевая, линоленовая, относятся к группе витаминоподобных биологически активных соединений. Данные кислоты рекомендуются в профилактике и лечении сердечно-сосудистых заболеваний, проявляют гипохолестеринемическое действие. В организме линолевая кислота метаболически превращается в арахидоновую кислоту, а линоленовая – в эйкозапентаеновую, проявляющие высокую физиологическую активность в лечении болезни Альцгеймера, рака толстого кишечника и молочной железы [1, 2].

Многие из числа ненасыщенных жирных кислот относятся к числу незаменимых, т.е. в организме человека не синтезируются, а поэтому должны поступать с пищей. Источником таких биологически активных соединений являются морские и пресноводные гидробионты, рыба, многие растения.

По сравнению с другими видами сырья, содержание жирных кислот в растениях невелико. Растение синтезирует вещества, прежде всего, для себя. Кроме функции обеспечения хозяина энергией, многие жирные кислоты и их метаболиты обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами, то есть выполняют защитную функцию. Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты входят в состав ацильных липидов растительной ткани. Липиды, в свою очередь, активно изменяют обмен веществ в осенний период и повышают устойчивость растений к низким температурам [3, 4]. По этой причине изучение природных липидов, в частности, липидов растений, важно для установления химического состава липидов и понимания их роли в процессах метаболизма у растений.

Нужно отметить, что качественный и количественный анализ состава липидов растительного происхождения сопряжен с определенными сложностями.

В настоящее время применяется много методов анализа жирных кислот, наиболее распространенным из которых является метод газовой хромато-масс-спектрометрии их метиловых эфиров с использованием пламенно-ионизационного или масс-селективного детектора [5–8]. Этот метод обеспечивает высокую чувствительность и надежность результатов при анализе индивидуальных жирных кислот и их сложных смесей, характерных для биологических объектов. Однако природное растительное сырье с химической точки зрения представляет собой сложную многокомпонентную систему. В растениях жирные кислоты (ЖК) могут присутствовать не только в свободном состоянии, но и в виде их метиловых, этиловых и других эфиров. Это может приводить к ошибкам в количественном

определении содержания ЖК в растительных образцах. Кроме того, присутствие в растении большого количества летучих компонентов терпенового ряда усложняет анализ. Поэтому совершенствование существующих методов анализа жирных кислот и разработка новых методов до сих пор остается важной задачей.

Цель исследования заключалась в разра-

ботке метода определения жирных кислот и их эфиров при совместном присутствии в составе растительного сырья. В качестве объектов исследования были выбраны ягоды брусники обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea* L.) и клюквы болотной (*Oxycoccus palustris*), произрастающих в природных условиях северной части Тюменской области (табл. 1).

Таблица 1. Объекты анализа

Образец	Место сбора	Степень зрелости (окраска)
Брусника обыкновенная (<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.)	Тюменская область, Ханты-Мансийский автономный округ, Сургутский район, окрестности г. Когалыма (в 10-15 км)	зрелая (ярко-красная)
Клюква болотная (<i>Oxycoccus palustris</i>)		зрелая (темно-красная)

Экспериментальная часть

Подготовка растительных образцов к анализу (рис. 1). Навеску свежих ягод (50 г) измельчали и приливали 20-30 мл воды для облегчения процедур экстракции. К гомогенизированной ягодной водной смеси добавляли ~10%-ый раствор NaOH. pH смеси поддерживали на уровне 10-11. Полученный водный раствор при pH 10-11 экстрагировали хлороформом (3×25 мл, по 10 мин). Слои хлороформа объединяли и высушивали безводным сульфатом натрия, фильтровали и концентрировали упариванием в вакууме. В результате такой процедуры получили суммарный экстракт основных и нейтральных соединений.

После отделения хлороформных слоев при pH ~10-11 водную ягодную смесь подкисляли ~10%-ым раствором HCl до значения pH ~2. Экстрагировали хлороформом (3×25 мл). Объединенные хлороформные слои высушивали безводным сульфатом натрия. Отфильтрованный суммарный экстракт «кислых» соединений концентрировали в вакууме. Таким образом, получали хлороформный экстракт соединений, обладающих кислотными свойствами.

Концентрированный хлороформный экстракт (3 мл), содержащий основные и нейтральные соединения (полученный при экстрагировании хлороформом при pH ~10-11), хроматографировали на колонке (1.0×25 см) с силикагелем марки КСКГ (фракция 0.16-0.25 мм). В качестве элюента использовали гексан, затем бензол. Собирали фракции по 15 мл, концентрировали и проводили ГХ/МС-анализ.

Условия анализа ГХ/МС. Анализ гексановой и бензольной фракций, а также кислого хлороформного экстракта проводили на газовом хроматографе Trace GC Ultra с квадрупольным масс-спектрометром DSQ II. Использовали 30-метровую кварцевую капиллярную колонку TR-5MS с неподвижной фазой – сополимер 5%-дифенил-95%-полисилфениленсилоксан (внутренний диаметр 0.25 мм; толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм).

Условия хроматографического разделения подобраны экспериментально. Использовали программируемый режим температур термостата – нагрев от 40 до 280°C со скоростью 30°C/мин. Температура испарителя 270°C. Газ-носитель – гелий (расход 1 мл/мин) в режиме без деления потока; объем вводимой пробы 1 мкл. Энергия ионизации 70 эВ. Режим снятия масс-спектров: диапазон развертки 40–400 Да, скорость развертки 3 скана/с.

Идентификация и количественное определение жирных кислот и их эфиров. Идентификацию соединений осуществляли сравнением экспериментальных масс-спектров с библиотечными (NIST 98 и 2005). Степень совпадения экспериментального масс-спектра с библиотечным по отдельным компонентам составляет 89–97%. В дополнение при идентификации пользовались литературными данными [9, 10].

Анализ жирных кислот проводили в диапазоне концентраций 0.01–300 мкг/мл, так как концентрация жирных кислот в ягодах невелика. Количественное определение осуществляли с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве такового использовали дейтерометилловый эфир тридекановой кислоты.

Для оценки метрологических характеристик методики анализа жирных кислот и их эфиров использовали стандартную модельную смесь метиловых эфиров (МЭ) жирных кислот (стеариновой, нанодекановой, арахисовой, генэйкозановой, бегеновой) (Sigma Algrich, чистота 99%), *n*-гексан квалификации «х.ч. для хроматографии» (Panreac, Испания).

Концентрации компонентов рассчитывали по градуировочным графикам, построенным с использованием стандартных образцов. Для построения графиков и расчета коэффициентов корреляций использовали программный пакет Microsoft Excel 2010, при вычислении статистических характеристик руководствовались нормативными документами [11–14].

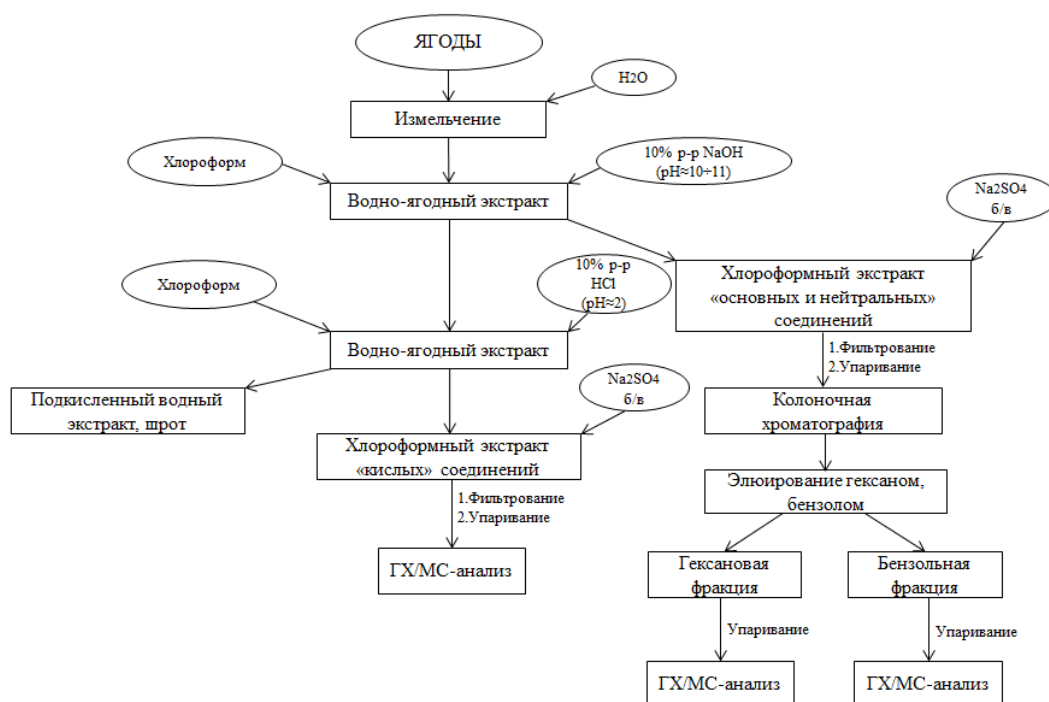


Рис. 1. Схема экстрагирования и фракционирования жирных кислот и их эфиров, содержащихся в ягодах брусники и клюквы.

Результаты и их обсуждение

Как показал ГХ/МС-анализ, жирные кислоты, присутствующие в ягодах брусники и клюквы, содержатся в хлороформном кислотном экстракте. Эфиры жирных кислот идентифицированы в гексановой фракции, полученной после колоночной хроматографии хлороформного экстракта основных и нейтральных соединений. В бензольную фракцию переходят

терпеновые соединения. Таким образом, удастся получить хроматограммы экстрактов с удовлетворительным разрешением пиков определяемых соединений ($R_s > 1,5$), что позволяет установить даже их следовые количества.

В качестве примера на рис. 2 и 3 представлены хроматограммы экстрактов ягод брусники.

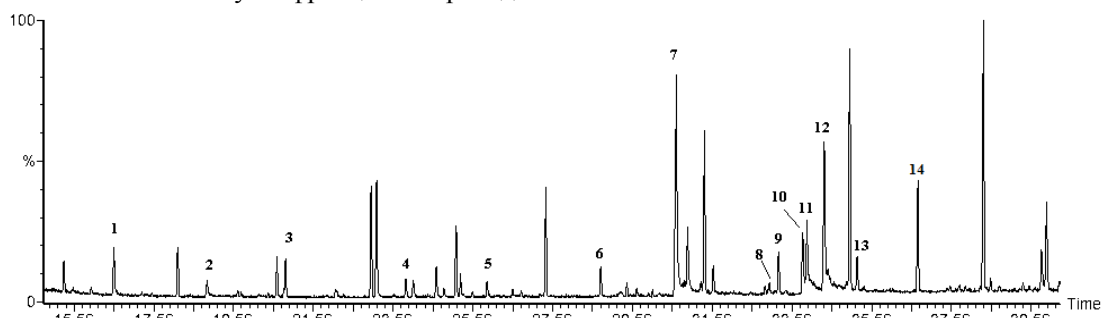


Рис. 2. Хроматограмма кислого хлороформного экстракта ягод брусники (1–14 – пики жирных кислот, расшифровка которых приведена в табл. 2).

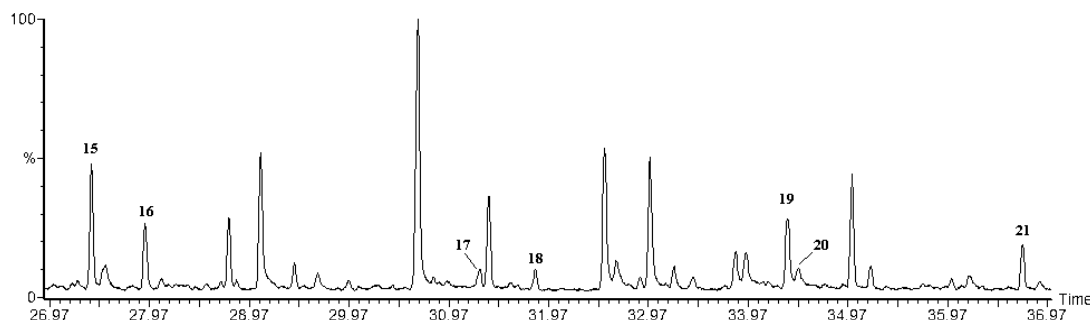


Рис. 3. Хроматограмма гексанового экстракта ягод брусники (15–21 – пики эфиров жирных кислот, расшифровка которых приведена в табл. 2).

По данным ГХ/МС, в ягодах в свободном виде присутствуют практически все кислоты с

числом атомов углерода от 12 до 20, включая жирные кислоты с нечетным числом атомов

углерода. Время выхода составляет 16.26–36.31 мин (рис. 2). Эфиры насыщенных и ненасыщенных жирных кислот выходят в промежутке 27.29–36.72 мин (рис. 3). В табл. 2 приведены данные по количественному содержанию идентифицированных компонентов, полученные интегрированием пиков молекулярных ионов.

Чисто химическими методами в каждом из растительных образцов определяется более 80 химических соединений (альдегиды, кетоны, спирты, фенольные соединения, жирные кислоты и их метаболиты). При анализе таких многокомпонентных систем провести градуировку и оценить метрологические характеристики методики по всем примесным компонентам не представляется возможным. Поэтому метрологические характеристики методики анализа

жирных кислот и их эфиров оценивали на примере модельной смеси метиловых эфиров жирных кислот.

В табл. 3 приведена информация по оценке линейной зависимости и пределам обнаружения определяемых соединений. Коэффициенты корреляции по модулю близки к 1, что является подтверждением линейной зависимости между концентрациями определяемых соединений и площадями их хроматографических пиков. Линейная зависимость сохраняется в диапазоне концентраций определяемых соединений 0.01–300 мкг/мл. Пределы обнаружения определяемых соединений, рассчитанные по 3s-критерию (утроенное значение стандартного отклонения шумового сигнала), составили 0.005 мкг/мл.

Таблица 2. Результаты ГХ/МС-анализа свободных и этерифицированных жирных кислот в ягодах брусники и клюквы

№ пика на хро- мато- грамме	Компонент	Концентрации отдельных компонентов, мг на 100 г свежих ягод (мг %)	
		Брусника	Клюква
Жирные кислоты			
1	Каприновая C10	2.73±0.22	1.19±0.14
2	Ундекановая C11	1.75±0.15	1.12±0.13
3	Лауриновая C12	1.51±0.18	0.89±0.11
4	Тридекановая C13	1.34±0.19	3.39±0.43
5	Миристиновая C14	1.85±0.27	7.88±0.95
6	Пентадекановая C15	3.89±0.68	1.13±0.14
7	Пальмитиновая C16	20.63±2.37	3.37±0.31
8	Маргариновая C17	0.49±0.09	0.97±0.12
9	Пальмитолеиновая C16:1 (9)	3.11±0.67	0.74±0.09
10	Линолевая C18:2 (9,12)	12.29±1.97	17.84±2.14
11	Олеиновая C18:1 (9)	13.22±1.64	30.19±3.62
12	Стеариновая C18	16.44±1.78	1.26±0.15
13	Линоленовая C18:3 (9,12,15)	5.93±1.13	4.56±0.55
14	Арахиновая C20	13.14±1.23	0.56±0.07
Эфиры жирных кислот			
15	Миристиновая кислота, метиловый эфир	5.19±0.19	1.79±0.11
16	Миристиновая кислота, изопропиловый эфир	1.87±0.08	4.13±0.32
17	Пальмитиновая кислота, этиловый эфир	1.97±0.39	1.21±0.07
18	Стеариновая кислота, этиловый эфир	1.42±0.14	1.96±0.21
19	Олеиновая кислота, метиловый эфир	4.89±0.21	6.37±0.38
20	Линолевая кислота, метиловый эфир	0.91±0.11	2.16±0.13
21	Линоленовая кислота, метиловый эфир	3.06±0.18	4.32±0.24

Примечания: 1) приведено среднее значение ± доверительный интервал при n = 5 и P = 0.95;
2) жирным шрифтом выделены соединения, идентифицированные в данном растении впервые.

Таблица 3. Оценка основных характеристик определения метиловых эфиров (МЭ) жирных кислот (n = 6, P = 0.95)

Определяемое соединение	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции	Предел количественного определения
МЭ стеариновой кислоты	$y = 1.67 \cdot 10^3 x$	0.9995	0.008 мкг/мл
МЭ нанодекановой кислоты	$y = 2.32 \cdot 10^3 x$	0.9995	0.008 мкг/мл
МЭ арахидовой кислоты	$y = 2.49 \cdot 10^3 x$	0.9994	0.009 мкг/мл
МЭ гонейкозановой кислоты	$y = 2.59 \cdot 10^3 x$	0.9994	0.008 мкг/мл
МЭ бегеновой кислоты	$y = 2.45 \cdot 10^3 x$	0.9994	0.01 мкг/мл

Для оценки повторяемости пробу метиловых эфиров жирных кислот с известным содержанием определяемых соединений делили на 6 частей, каждую из которых затем хроматографировали, и рассчитывали метрологические

характеристики – средеквадратичное отклонение повторяемости (S_r), дисперсию (σ_r), предел повторяемости ($r_{(6)}$) доверительный интервал ($\pm\delta$) и относительную ошибку определения (ϵ) (табл. 4).

Таблица 4. Оценка повторяемости результатов ($n = 6$, $P = 0.95$)

Определяемое соединение	$C_{\text{среднее}}$, мкг/мл	σ_r	S_r	$\pm\delta$	ϵ , %	$r_{(6)}$
МЭ стеариновой кислоты	10.1	0.0058	0.08	0.21	2.03	0.0234
МЭ нанодекановой кислоты	10.1	0.0138	0.12	0.31	3.05	0.0556
МЭ арахисовой кислоты	10.2	0.0199	0.14	0.36	3.51	0.0802
МЭ генэйкозановой кислоты	10.1	0.0132	0.11	0.28	2.80	0.0532
МЭ бегеновой кислоты	10.1	0.0116	0.11	0.28	2.80	0.0467

Для сопоставления разностей параллельных результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, рассчитывали предел повторяемости r_n для n результатов параллельных определений, регламентированных нормативными документами [11–14]. Для $n = 6$ использовали следующую формулу расчета:

$$r_{(6)} = 4.03 \cdot \sigma_r$$

Полученные результаты между собой согласуются, что дает основание говорить о сходимости результатов повторных анализов с при-

нятой доверительной вероятностью. Относительная ошибка определения стандартной смеси метиловых эфиров жирных кислот не превышает 5%.

Таким образом, согласно результатам статистической обработки полученных данных, данная методика пробоподготовки и анализа позволяет определять содержание жирных кислот и их эфиров при одновременном присутствии в растительном сырье в диапазоне концентраций 0.01–300 мкг/мл.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шабров А.В. Биохимические основы действия микрокомпонентов пищи / Под ред. В.А. Дадали. М.: Авваллон, 2003. 184 с.
2. Гроза Н.В., Голованов А.Б., Наливайко Е.А., Мягкова Г.И. Терапевтическая роль полиненасыщенных жирных кислот и их производных в патофизиологических процессах // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 3–16.
3. Филиппова Г.Г. Основы биохимии растений. Минск: БГУ, 2004. 136 с.
4. Семенов А.А. Очерк химии природных соединений. Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 2000. 664 с.
5. Межгосударственный стандарт ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. Введ. 01.01.98. Минск: Изд-во стандартов, 1996. 7 с.
6. ГОСТ Р 51483-99. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме. Введ. 01.01.2001. М., 2000. 8 с.
7. Рудаков О.Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел // Химия растительного сырья. 2001. № 4. С. 77–82.
8. Рогачев А.Д. Фитохимическое исследование *Rhododendron adamsii* Rehder: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2009. 20 с.
9. Преч Э., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: Мир, Бином. Лаборатория знаний, 2006. 438 с.
10. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
11. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Госстандарт России, 2002.
12. РМГ 61-2003. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004.
13. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005.
14. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Технорматив, 2012.

APPLICATION OF CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY TO DETERMINE FREE AND ESTERIFIED FATTY ACIDS IN THEIR COMBINED PRESENCE IN PLANT RAW MATERIALS

M.N. Lyutikova[@], Yu.P. Turov, E.H. Botirov

Surgut State University, Surgut, 628412 Russia

[@]Corresponding author e-mail: m.lyutikova@mail.ru

In comparison with other types of matter, plants have a small content of fatty acids (FA). They perform energetic, structural and protective functions. Lipids actively change metabolism in the autumn time and increase the resistance of plants to low temperatures. For this reason the study of plant lipids is important to determine the chemical composition of lipids and understand of their role in the metabolism of plants. Analysis of the lipid composition of plant is connected with some complications. Plants can contain fatty acids not only in the free form, but also in the form of their esters. This can lead to errors in the quantitative determination of FA in plant samples. In addition, the presence of a significant variety of chemical compounds in plants complicates the analysis.

The article describes the results of a study on fatty acids and their esters in cowberries and cranberries by gas chromatography-mass spectrometry. It is shown that during the fractionating of berry extracts, fatty acids are in the chloroform extract of the acids, and their esters are in the hexane fraction. Thus, we can obtain the chromatogram of extracts with a clear picture of the peaks of identified compounds ($R_s > 1.5$). The linear dependence remains in the range of identified compounds 0.01–300 mg/mL. Evaluation of the metrological characteristics of the analysis techniques was performed with a pattern mixture of methyl esters of fatty acids as an example.

Key words: GC/MS (gas chromatography and mass spectrometry), fatty acids, esterified fatty acids, cow-berry, cranberry.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА ДВОЙНОГО ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МИКРОСФЕР НАЛТРЕКСОНА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ

Е.А. Петрова, ведущий инженер, **С.А. Кедик**, заведующий кафедрой, **К.В. Алексеев**, профессор, **Е.В. Блынская**, старший научный сотрудник, **А.В. Панов***, директор по науке, **В.В. Суслов***, заместитель директора по производству, **Н.В. Тихонова**, старший научный сотрудник

кафедра Биомедицинских и фармацевтических технологий

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

**ЗАО «Институт фармацевтических технологий», Москва, 121353 Россия*

e-mail: elizaweta@mail.ru

Проведена оценка эффективности метода двойного эмульгирования при получении систем с модифицированным высвобождением лекарственного вещества. Изучено влияние параметров процесса на характеристики микросфер налтрексона на основе сополимера молочной и гликолевой кислот.

Ключевые слова: микросферы, сополимер молочной и гликолевой кислот, двойное эмульгирование, налтрексон.

Современное развитие исследовательских методов и технологий подготовило основу для создания систем, обладающих заданным профилем высвобождения лекарственного вещества (ЛВ), что обеспечивает его постоянную терапевтическую концентрацию в органах и тканях организма. Такие системы позволяют значительно снизить токсичность и другие побочные эффекты ЛВ.

Среди данных систем хорошо зарекомендовали себя микрокапсулированные лекарственные средства (микрокапсулы, микросферы, нанокapsулы), предназначенные для внутрисосудистого введения вблизи определенного органа или ткани – мишени. Инкапсулирование лекарственной субстанции в микро- и наночастицы изменяет фармакокинетические параметры системы в заданном направлении, что позволяет уменьшить влияние, а также снизить частоту проявления большинства негативных факторов [1].

На данный момент доля препаратов с улучшенной системой доставки на российском фармацевтическом рынке крайне незначительна. Разработка систем доставки, патентование и производство новых, оригинальных лекарственных средств направленного действия является актуальной задачей российской фармацевтической индустрии.

Основная проблема, с которой сталкиваются создатели микросфер, заключается в поиске подходящего для них материала. Он должен сохраняться в организме достаточно долго, но не вечно, и не вызывать сильного воспаления. С недавних пор специалисты обратили внимание на линейные полиэфиры. Применение микросфер на основе сополимера молочной и гли-

колевой кислот (PLGA) как средств доставки лекарственных веществ возросло с расширением биотехнологического сектора [2].

Цель настоящей работы – оценить эффективность метода двойного эмульгирования при получении систем пролонгированного высвобождения на основе микросфер из PLGA на примере налтрексона гидрохлорида. Практический интерес представляет создание системы со сроком пролонгированного высвобождения налтрексона гидрохлорида около 28 дней.

Экспериментальная часть

В работе использовали: субстанцию налтрексона гидрохлорида (European Pharmacopeia) производства фирмы Н.В. Органон (Нидерланды); сополимер молочной и гликолевой кислот (PLGA, 50:50) фирмы Evonik Industries (Германия); стабилизаторы устойчивости микросфер: метилцеллюлоза водорастворимая (МЦ) SM-100 фирмы Schin Etsu (Япония); поливиниловый спирт (ПВС ММ=40 000) фирмы Chang Chun Petrochemical Co. LTD (Тайвань); поливинилпирролидон среднемолекулярный медицинский 35 000±2000 (ПВП 35 000) фирмы ООО «АК Синтвита» (Россия), Lutrol F68 фирмы BASF (Германия); растворитель – хлористый метилен фирмы «Компонент-Реактив» (Россия).

Водный раствор гидрофильного ЛВ (налтрексона гидрохлорида) эмульгировали с органическим раствором полимера с образованием эмульсии типа «вода/масло». Эмульгирование проводили с помощью гомогенизатора. Первичную эмульсию затем приливали к внешней водной фазе, которая содержала стабилизаторы, и гомогенизировали с помощью ультразвуко-

вого диспергатора, гомогенизатора или лопастной мешалки.

Полученную эмульсию «вода/масло/вода» при включенной мешалке переливали в емкость с водой. Выдерживали реакционную смесь в течение 16–18 ч для дальнейшего удаления растворителя и затвердевания частиц.

Микросферы отделяли от водной фракции центрифугированием и несколько раз промывали водой. Полученный микрогранулят лиофилизировали.

Содержание налтрексона гидрохлорида в микросферах определяли методом ВЭЖХ (Стайер, Россия). Для оценки распределения частиц полимерной суспензии по размерам использовали лазерный анализатор частиц Beckman Coulter LS 13320 (США). Остаточное содержание хлористого метилена определяли методом ГЖХ (Shimadzu, Япония). Изучение профиля высвобождения налтрексона гидрохлорида из микросфер проводили при 37°C в прецизионной термостатирующей бане LOIP LB-224 (Россия) в 0.1 н. фосфатном буфере (pH 7.35–7.45) с добавлением небольшого количества эмульгатора (0.018% «Tween 20» по объему); концентрацию налтрексона гидрохлорида, перешедшего в раствор, определяли спектрофотометрически при 281±2 нм.

Результаты и их обсуждение

В качестве объекта исследований при получении системы с модифицированным высвобождением использовали налтрексона гидрохлорид. Налтрексон – антагонист опиоидных рецепторов. Химическая структура молекулы налтрексона гидрохлорида представлена на рис. 1.

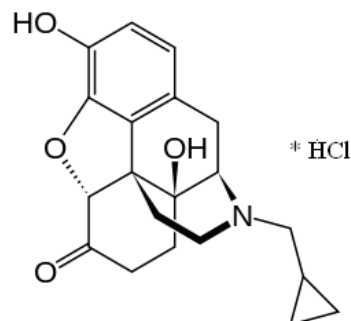


Рис. 1. Структурная формула налтрексона гидрохлорида.

Налтрексона гидрохлорид легко растворим в воде, малорастворим в 95% этиловом спирте, практически нерастворим в хлороформе и гексане, что обусловило выбор в качестве метода инкапсулирования метод двойного эмульгирования с диффузией органического растворителя в водную фазу [3]. Аппаратурная схема получения микросфер на основе PLGA представлена на рис. 2.

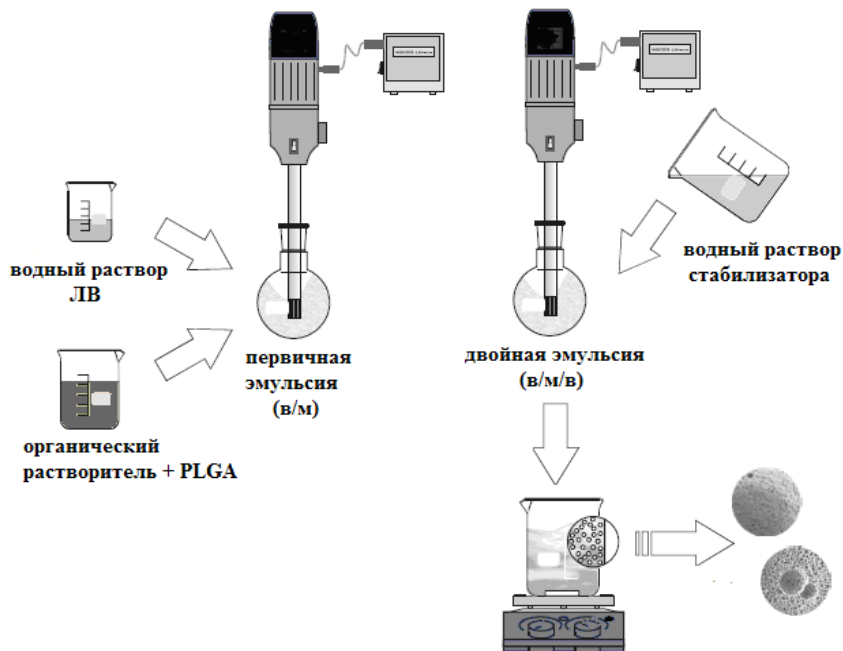


Рис. 2. Аппаратурная схема получения микросфер на основе PLGA методом двойного эмульгирования с диффузией органического растворителя в водную фазу.

Выбор растворителя играет решающую роль в процессе микрокапсулирования, поскольку большинство методов основано на использовании растворов полимеров как таковых, а также на явлении разделения фаз и образовании эмульсий. Важными характеристиками растворителя являются летучесть и температура кипения. В качестве раство-

рителя для получения микросфер налтрексона выбран хлористый метилен, так как он обладает высокой летучестью и низкой температурой кипения.

Метод двойного эмульгирования с диффузией органического растворителя в водную фазу особенно подходит для микрокапсулирования водорастворимых и чувствительных соединений, таких

как белки, пептиды и другие макромолекулы. Эффективность метода оценивается по следующим показателям: степень включения налтрексона в микросферы на основе PLGA и профиль высвобождения действующего вещества.

В ходе работы изучали следующие факторы, влияющие на размер микросфер: концентрация сополимера; используемый стабилизатор и его концентрация; объем внешней и

внутренней фазы; тип и скорость механического воздействия на вторичную эмульсию.

Была исследована зависимость размера микросфер, полученных по представленной выше технологии, от концентрации сополимера (при соблюдении прочих условий постоянными) (табл. 1). С увеличением концентрации раствора сополимера увеличивается размер микросфер.

Таблица 1. Зависимость размера микросфер налтрексона гидрохлорида от концентрации сополимера

Концентрация сополимера, % (мас./об.)	10.7	13.2	16.6
Размер микросфер, мкм	22	30	50

Определена зависимость размера микросфер от используемого стабилизатора и его концентрации (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость размера микросфер налтрексона гидрохлорида от используемого стабилизатора и его концентрации

Концентрация стабилизатора, %	Стабилизатор			
	ПВС	МЦ	ПВП	ПВС и МЦ
0.5	агломерация	агломерация	агломерация	80 мкм, агломерация
1	81 мкм, агломерация	агломерация	агломерация	75 мкм, агломерация
2	55 мкм, агломерация	41.9 мкм	84 мкм, агломерация	50 мкм

Как видно из табл. 2, при увеличении концентрации стабилизатора размер микросфер уменьшается из-за усиления стабилизации на границе раздела фаз.

При использовании ПВС и ПВП в качестве стабилизатора происходит формирование недостаточно стабильных частиц. Эту проблему

решает использование в качестве стабилизатора сочетания ПВС с гидроколлоидом (МЦ), в результате формируются устойчивые к агрегации частицы нужного размера.

Изучено влияние объема внешней и внутренней фаз на размер микросфер налтрексона гидрохлорида (табл. 3 и 4).

Таблица 3. Зависимость размера микросфер налтрексона гидрохлорида от объема внешней фазы

Объем внешней воды, % (мас. PLGA/об.)	10	11.5	15	21.4
Размер микросфер, мкм	10.5	22	36	42

Как видно из табл. 3, с увеличением объема внешней водной фазы (раствора стабилизатора частиц) уменьшается размер микросфер. Это можно объяснить тем, что размер капель вторичной эмульсии может уменьшаться из-за уменьшения частоты столкновений капель в увеличенном объеме внешней фазы вторичной эмульсии.

Таблица 4. Зависимость размера микросфер налтрексона гидрохлорида от объема внутренней фазы

Объем внутренней воды, мл	0.4	0.6	1
Размер частиц, мкм	35.5	25.4	15.3

С увеличением объема внутренней водной фазы (раствора налтрексона гидрохлорида)

уменьшается размер капель первичной эмульсии, что способствует уменьшению размера микросфер (табл. 4). При увеличении объема внутренней фазы увеличивается количество капелек воды в первичной эмульсии «вода/масло», сами капли (внутренней фазы – водный раствор налтрексона гидрохлорида) укрупняются, что способствует повышению хрупкости полимерных частиц при втором эмульгировании во внешней водной фазе и последующей диффузии растворителя.

Нами исследовано влияние типа и скорости механического воздействия на вторичную эмульсию. Условия получения первичной эмульсии постоянные: гомогенизатор со скоростью вращения 6500 об/мин, время воздействия на эмульсию – 1 мин (табл. 5).

Таблица 5. Зависимость размера микросфер налтрексона гидрохлорида от типа и скорости механического воздействия

Тип механического устройства	Гомогенизатор	Ультразвуковой диспергатор	Лопастная мешалка
Параметры: скорость вращения, об/мин; мощность, % время обработки, мин	6500 об/мин 1	60% 1	250 об/мин 1
Размер микросфер, мкм	6 и 30	3	50 и 150

Большой размер частиц можно получить, гомогенизируя вторичную эмульсию с помощью лопастной мешалки, а наименьший – с использованием ультразвукового диспергатора. Также от типа механического воздействия зависит вид распределения частиц по размерам. Применяя ультразвуковое диспергирование, получали частицы с унимодальным распределением частиц по размерам, а применяя гомогенизатор и лопастную мешалку – бимодальное распределение частиц (рис. 3).

Таким образом, с увеличением силы механического воздействия на вторичную эмульсию уменьшается размер микросфер, а распределение частиц становится унимодальным.

Проведено исследование факторов, оказывающих влияние на эффективность инкапсуляции налтрексона гидрохлорида в микросферы на основании сополимера молочной и гликолевой кислот с соотношением мономерных звеньев 50:50.

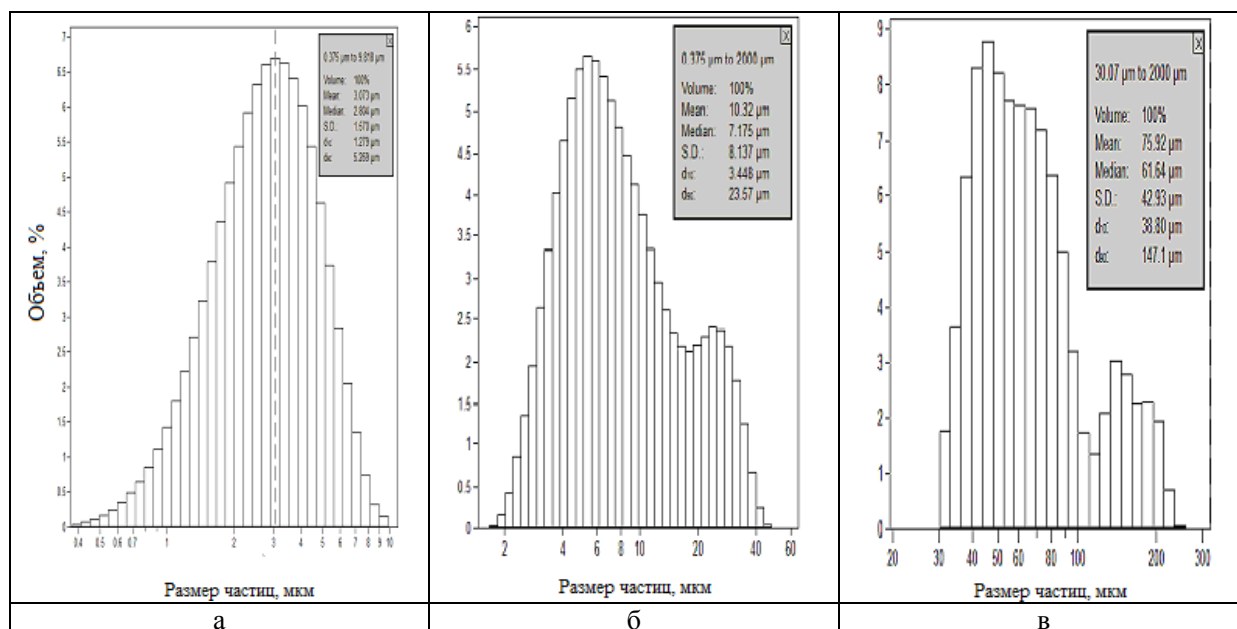


Рис. 3. Распределение частиц вторичной эмульсии по размерам:
а – ультразвуковой диспергатор; б – гомогенизатор; в – лопастная мешалка.

Обнаружена зависимость эффективности инкапсуляции от стабильности первичной эмульсии

(табл. 6). Условия получения вторичной эмульсии постоянны (гомогенизатор, 6500 об/мин, 1 мин).

Таблица 6. Зависимость степени включения от состава первичной эмульсии

Вид и концентрация стабилизатора	1% ПВП	1% ПВС	1% Lutrol F68
Степень включения, %	15	23	8

Во время второй гомогенизации применяемая энергия разрушает первичную эмульсию так, что внутренняя водная фаза может смешиваться с внешней водной фазой, позволяя налтрексону выходить во внешнюю водную фазу. Это приводит к низкой степени включения, за исключением того, когда стабильность достаточно высокая, чтобы обеспечить энергетический барьер при перемешивании. Как видно из

результатов, представленных в табл. 7, поливиниловый спирт обеспечивает более высокую стабильность эмульсии.

Максимальной степени включения достигли при соотношении налтрексон:PLGA – 1:1. При дальнейшем увеличении концентрации налтрексона гидрохлорида по отношению к полимеру увеличение степени включения не происходит.

Таблица 7. Зависимость степени включения от количества вводимого налтрексона гидрохлорида

Соотношение налтрексон : PLGA	1:2	1:1.5	1:1.2	1:1	1:0.75
Степень включения, %	16	7	9	23	10

На основании проведенных экспериментов предложена рецептура микросфер на основе сополимера полилактида-ко-гликолида (50:50),

с размером частиц 30–50 мкм и степенью включения налтрексона до 25% (табл. 8).

Таблица 8. Рецептура получения микросфер на основе сополимера лактида и гликолида (50:50), содержащих налтрексон

Название вещества	Ед. измерения	Количество
Налтрексона гидрохлорид	г	1.5
PLGA (50:50)	г	1.5
Хлористый метилен	мл	9.4
Поливиниловый спирт	г	0.15
Метилцеллюлоза	г	0.14
Вода дистиллированная (внешняя и внутренняя фазы)	мл	8

На скорость гидролиза PLGA влияет соотношение индивидуальных мономерных компонентов (лактид и гликоид) в цепи сополимера. Полимеры PLGA, содержащие молочную и гликолевую кислоты в соотношении 50:50, гидролизуются значительно быстрее, чем сополимеры с большим содержанием молочной кислоты [4].

Остаточное содержание хлористого метилена в образцах по данным ГЖХ составило 0.25–0.5%, что соответствует требованиям ГФ XII, т. 1 по показателю «Остаточный органический растворитель» [5].

Изучение профиля высвобождения налтрексона гидрохлорида из микросфер показало, что уже в 1-й день в среду растворения перешло более 80% налтрексона гидрохлорида, что не соответствует требованиям, предъявляемым к пролонгированным препаратам.

Кроме того, проведенные эксперименты позволяют сделать вывод, что метод двойного эмульгирования малоприменим для получения систем с модифицированным высвобождением налтрексона гидрохлорида: степень включения налтрексона в микросферы на основе PLGA в наработанных сериях не превышала 25%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Соснов А.В., Иванов Р.В., Балакин К.В., Шоболов Д.Л., Федотов Ю.А., Калмыков Ю.М. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц // Качественная клиническая практика. 2008. № 2. С. 4–12.
2. Park J.H., Ye M., Park K. Biodegradable polymers for microencapsulation of drugs // Molecules. 2005. № 10. С. 146–161.
3. Алексеев К.В., Кедик С.А., Блынская Е.В., Лазарева Е.Е., Уваров Н.А., Алексеев В.К., Тихонова Н.В. Фармацевтическая технология. Твердые лекарственные формы: учебное пособие. М.: Изд-во ЗАО «Институт фармацевтических технологий», 2011. С. 408–425.
4. Алексеев К.В., Грицкова И.А., Кедик С.А. Полимеры для фармацевтической технологии: учебное пособие. М.: Изд-во ЗАО «Институт фармацевтических технологий», 2011. С. 468–497.
5. Государственная фармакопея XII издания. Т. 1. М.: Изд-во «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2007. С. 115–118.

ESTIMATION OF EFFICIENCY OF DOUBLE EMULSIFICATION METHOD FOR THE PREPARATION OF NALTREXONE MICROSPHERES BASED ON POLY(LACTIC-CO-GLYCOLIC ACID) COPOLYMER

E.A. Petrova[@], S.A. Kedik, K.V. Alekseev, E.V. Blynskaya, A.V. Panov*, V.V. Suslov*, N.V. Tikhonova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

** Institute of Pharmaceutical Technologies, Moscow, 121353, Russia*

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

Administration of drug delivery systems allows reaching therapeutic efficiency in comparison with traditional dosage forms. Microspheres are used quite often as drug delivery systems in pharmaceutical technology. There are a polymeric carrier and a drug substance in microspheres. Incorporation of a drug substance in a polymeric matrix (carrier) extends the drug release duration by half a year. There are several methods for obtaining microspheres. Depending on the physical and chemical properties drug substances incorporate either by the double emulsification methods or by the single emulsification methods. Naltrexone hydrochloride is a water-soluble drug substance. It has antagonistic activity with respect to opioid receptors. Naltrexone incorporates into microspheres in the form of a water/oil/water type emulsion. In this work the factors that influence the size of microspheres and incorporation efficiency of Naltrexone were studied: the concentration of poly(lactic-co-glycolic acid) copolymer (PLGA); the type of the stabilizer and its concentration; the volume of an external and internal phase; the type and speed of mechanical influence on a secondary emulsion. The method of double emulsification for drug delivery systems with modified release showed low efficiency: the efficiency of Naltrexone incorporation into microspheres didn't exceed 25%.

Key words: *microspheres, poly(lactic-co-glycolic acid) copolymer, double emulsification method, Naltrexone.*

АЦЕТАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА И БРОМИДА САМАРИЯ

Л.Ю. Аликберова, профессор, Д.В. Альбов**, младший научный сотрудник,
А.С. Бушмелева, студент, Г.А. Федорова*, заведующий лабораторией,
В.В. Кравченко*, старший научный сотрудник

кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

В статье описан синтез и приведены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и РСА ранее не описанных комплексных соединений самария состава $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ (I) и $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Br_3 \cdot H_2O$ (II) (AA – ацетамид). Установлено, что во внутренней сфере комплексов присутствуют 4 молекулы ацетамида и 4 молекулы воды, причем координация AA к центральному атому осуществляется через атомы кислорода. Форма координационных полиэдров атомов Sm – переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, КЧ = 8. Соединения содержат одну внешнесферную молекулу воды, бромид- и хлорид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Ключевые слова: самарий, бромид, хлорид, ацетамид, комплексные соединения, строение.

Введение

Комплексные соединения самария с различными лигандами вызывают большой интерес, поскольку и сам самарий, и его соединения используются в синтезе люминофоров для люминесцентных ламп, телевидения, экранов осциллографических и радиолокационных приборов, мощных постоянных магнитов, а также в ядерной технике для изготовления материалов регулирующих стержней и защитных устройств [1].

Одним из перспективных лигандов для получения комплексных соединений является ацетамид CH_3CONH_2 (AA). Это амбидентатный лиганд, который может присоединяться к атому – комплексообразователю и через атом кислорода карбонильной группы, и через атом азота амидной группы. Кристаллические комплексные соединения ацетамида с солями высокочarged катионов, например, редкоземельных элементов, могут также служить модельными системами супрамолекулярного типа.

Исследования взаимодействия солей лантанидов с ацетамидом начались более 30 лет назад. Было установлено, что при 30 °С в системе $LaCl_3 - AA - H_2O$ кристаллизуется конгруэнтно растворимое соединение состава $LaCl_3 \cdot 5AA \cdot 5H_2O$ [2]. Однако структура этого соединения не изучалась. Позднее препаративным методом получили соединения состава $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]I_3$ (Ln = La, Gd, Er, Nd, Eu, Dy, Ho, Y) [3, 4], $[Ln(AA)_4(H_2O)_4]Br_3$ (Ln = Er, Lu) [5] и $[Y(AA)_5(H_2O)_2]Cl_3$ [6]. Согласно структурным данным, лантаниды координируют ацетамид и воду через атом кислорода, а галогенид-ионы находятся во внешней сфере комплексов.

Цель настоящей работы – синтез и исследование ранее не описанных ацетамидных комплексных соединений хлорида и бромид самария.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили гептагидрат хлорида либо гексагидрат бромид самария ($SmCl_3 \cdot 7H_2O$ и $SmBr_3 \cdot 6H_2O$, соответственно), синтезированные из карбоната самария по реакции с концентрированными бромоводородной и хлороводородной кислотой («чда») по методике, описанной в [7], а также ацетамид (AA) CH_3CONH_2 квалификации «хч». Содержание самария в кристаллогидратах соответствующих галогенидов контролировали трилометрическим методом [8] (найденно 39.4 %, вычислено для $SmCl_3 \cdot 7H_2O$ 39.27%; найденно 30.0 %, вычислено для $SmBr_3 \cdot 6H_2O$ 30.19%).

Содержание азота, углерода и водорода определяли на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения составила 0.2 – 0.3%. Анализ полученных кристаллических соединений на самарий проводили согласно [8].

ИК-спектры синтезированных комплексов записывали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55, BRUKER, Германия.

Синтез ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая $SmCl_3 \cdot 7H_2O$ либо $SmBr_3 \cdot 6H_2O$ и AA в мольных соотношениях 1:4 и 1:6. Для гомогенизации раствора добавляли несколько капель воды. При соотношении 1:4 из растворов после выдерживания в течение 6 – 7 недель выпадали призматические кристаллы; при соотношении 1:6 кристаллизация наблюдалась только через 10 месяцев, однако образовавшиеся соединения имели тот же состав.

Вычислено $[Sm(AA)_4(H_2O)_4]Cl_3 \cdot H_2O$ (I) (%): C, 13.40; H, 4.19; N, 7.82; Sm, 20.99. Найденно (%): C, 13.67; H, 4.19; N, 7.83; Sm, 21.01. ИК спектр (отдельные полосы, cm^{-1}): 1044 (ν_{CN}); 1147 (ρNH_2); 1396 (ν_{CN}); 1467 (δCH_3); 1598

($\delta\text{NH}_2 + \nu\text{CO}$); 1656 ($\nu\text{CO} + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{HOH}$); 2796 (νCH); 3198–3354 ($\nu\text{OH} + \nu\text{NH}$).

Вычислено $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) (%): С, 16.47; Н, 5.15; N, 9.60; Sm, 25.79. Найдено (%): С, 16.56; Н, 4.98; N, 9.80; Sm, 25.99. ИК спектр (отдельные полосы, см^{-1}): 1044 ($\nu_s\text{CN}$); 1141 (ρNH_2); 1393 (νCN); 1462 (δCH_3); 1595 ($\delta\text{NH}_2 + \nu\text{CO}$); 1651 ($\nu\text{CO} + \delta\text{NH}_2 + \delta\text{HOH}$); 2785 (νCH); 3192–3357 ($\nu\text{OH} + \nu\text{NH}$).

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 [9] ($\text{AgK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов θ 13° – 14° (I) и 11° – 12° (II).

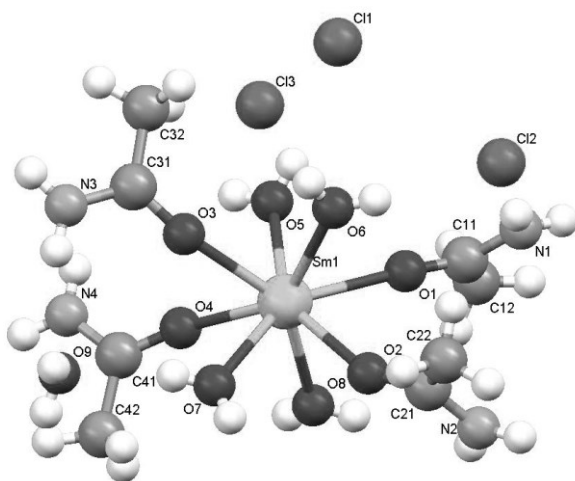


Рис. 1. Строение комплексного соединения $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I).

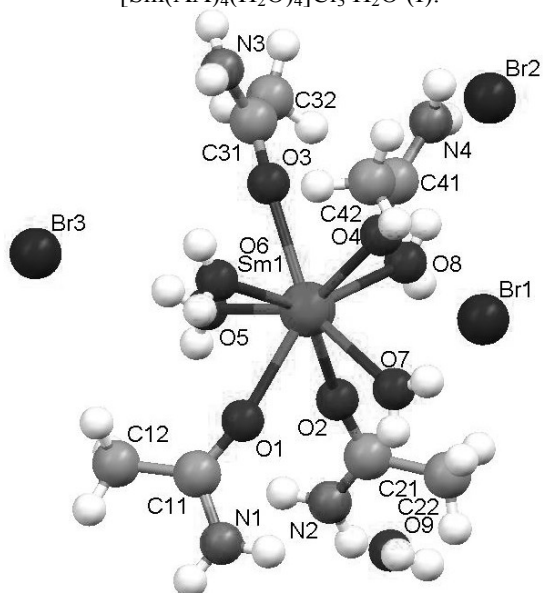


Рис. 3. Строение комплексного соединения $\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II).

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 911714 (I) и

911715 (II), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 1.

Поправку на поглощение вводили методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [10]. Все последующие расчеты осуществляли в рамках комплекса программ SHELX 97 [11]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода были введены в вычисленные позиции и участвовали в уточнении методом наездника.

Рисунки 1–4 выполняли с помощью программы Mercury [12].

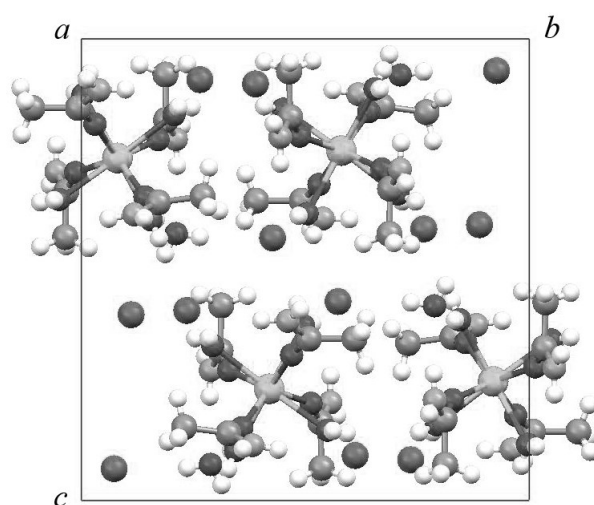


Рис. 2. Элементарная ячейка соединения I (проекция вдоль оси a).

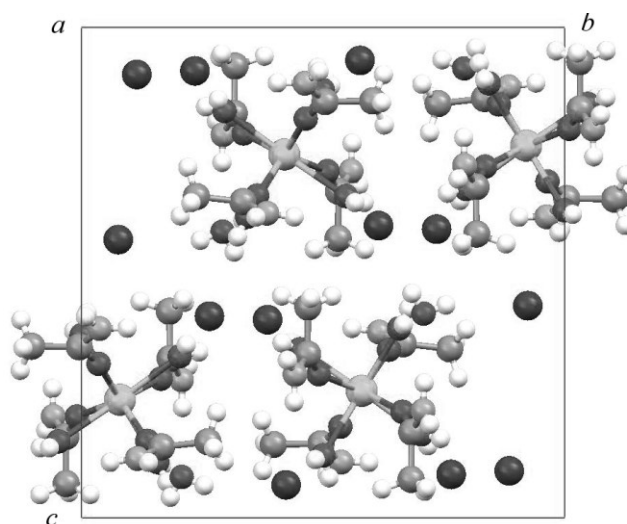


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения II (проекция вдоль оси a).

911715 (II), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов **I** и **II**

	I	II
Эмпирическая формула	$C_8H_{30}Cl_3N_4O_9Sm$	$C_8H_{30}Br_3N_4O_9Sm$
Молекулярная масса	516.14	716.34
Сингония	Монокл.	Монокл.
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	10.279(3)	10.430(6)
b , Å	14.548(6)	15.035(7)
c , Å	15.208(7)	15.432(8)
α , град.	90.00	90.00
β , град.	99.50 (3)	98.93(6)
γ , град.	90.00	90.00
V , Å ³	2243	2391(2)
Z	4	4
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	1.727	1.990
μ , мм ⁻¹	1.603	4.019
Область углов θ , град.	1.54–19.97	1.50–23.97
Область индексов	$-12 \leq h \leq 12$ $0 \leq k \leq 17$ $0 \leq l \leq 18$	$-15 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 21$ $0 \leq l \leq 22$
Независимых отражений	4249	7595
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3705	4847
Число уточняемых параметров	270	270
Goof	1.727	1.009
R -фактор $[I \geq 2\sigma(I)]R_1/wR_2$	0.0230/0.0490	0.0484/0.0815
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.345/–0.340	0.709/–0.854

Результаты и их обсуждение

Как видно из представленных данных, синтезированные нами комплексы **I** и **II** в основном сходны с изученными ранее ацетамидными комплексами галогенидов других лантанидов. РСА соединений хлорида и бромидов самария с ацетамидом показал, что в кристаллах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы $[Sm(H_2O)_4(AA)_4]^{3+}$; КЧ самария равно 8. Ацетамид координируется через атом кислорода. Галогенид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями, длина которых составляет 2.12 – 3.37 Å. Аналогичным образом за счет водородных связей удерживается во внешней сфере комплексов **I** и **II** одна молекула кристаллизационной воды. Наличие некоординированной молекулы воды отличает соединения **I** и **II** от всех ранее изученных ацетамидных комплексов галогенидов лантанидов [3 – 6].

Известно, что из всех возможных полиэдров для комплекса состава $[MA_4B_4]$, где А и В – монодентатные лиганды, наиболее устойчивы квадратная антипризма и додекаэдр [13]. Чтобы определить форму координационного полиэдра, мы использовали известный критерий [14], основанный на измерении двугранных углов δ между гранями, пересекающимися по ребрам типа b : δ -критерий позволяет установить образование додекаэдра, квадратной антипризмы либо тригональной призмы с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней.

В додекаэдре в вершинах типа A сходятся по 4, а в вершинах типа B – по 5 ребер; ребра b связывают вершины типа B . В идеальном додекаэдре $\delta_1=\delta_2=\delta_3=\delta_4=29.5^\circ$, в антипризме $\delta_1=\delta_2=0$, $\delta_3=\delta_4=52.5^\circ$. Измерения показали, что в структурах изученных нами соединений **I** и **II**

$\delta_1=24.49^\circ$ и 29.19° , $\delta_2=18.81^\circ$ и 23.7° , $\delta_3=43.48^\circ$ и 53.13° , $\delta_4=41.45^\circ$ и 33.74° , соответственно. Таким образом, форма координационного полиэдра для **I** и **II** сложная, переходная между додекаэдром и тетрагональной антипризмой.

В ИК –спектрах ацетамидных комплексов **I** и **II** наблюдается заметное смещение полос поглощения 1606 и 1672 см^{-1} , включающих валентные колебания связей CO и деформационные колебания NH_2 , в сторону меньших частот, до 1598 (1595) и 1656 (1651) см^{-1} , соответственно для **I** и (**II**). Такое смещение полос поглощения может быть обусловлено ослаблением связи CO в результате образования координационной связи амидного лиганда с комплексообразователем через атом кислорода. Отметим, что длины связей самарий – кислород ацетамида несколько ниже, чем длины связей самарий – кислород воды (усредненные значения для **I**: $\text{Sm-OCNH}_2\text{CH}_3$ $2.36\text{ \AA}$ и Sm-OH_2 $2.41\text{ \AA}$; для **II**: $\text{Sm-OCNH}_2\text{CH}_3$ $2.37\text{ \AA}$ и Sm-OH_2 $2.42\text{ \AA}$). Следовательно, молекулы AA связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H_2O , как и в ранее изученных ацетамидных комплексах.

Существуют методы оценки характера химической связи металл–лиганд, основанные на геометрических характеристиках комплексного катиона. Известно [15, 16], что в случае чисто ковалентной связи оптимальное перекрывание между металлом и sp^2 –гибридизованной орбиталью кислорода происходит тогда, когда

угол M-O-C близок к 120° и катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (исключая метильную группу). Для чисто ионной связи оптимальное взаимодействие происходит в том случае, если расположение атома металла совпадает с направлением дипольного момента лиганда, когда угол M-O-C равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к $2.5\text{ \AA}$. Сравнивая результаты определения углов Ln-O-C в структуре ацетамидных комплексов иодидов лантанидов с этими предельными значениями для M-O-C , авторы [17] делают вывод о преимущественно ионном характере химической связи лантанид – ацетамид в комплексных катионах $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

В полученных нами комплексах значения углов Sm-O-C лежат в интервале от 154.36° до 158.01° ; один из углов Sm-O-C для **I** и **II** составляет 167.00 и 170.99° , соответственно. Очевидно, в соединениях **I** и **II** так же, как в $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, Lu}$) [17], реализуется преимущественно ионная связь.

По нашему мнению, ацетамидные комплексы хлорида и бромиды самария обладают значительным сходством строения с аналогичным комплексом иодида самария [17], однако отличаются присутствием дополнительной внешнесферной молекулы воды, что может быть обусловлено пространственным фактором (меньший размер хлорид- и бромид-анионов по сравнению с иодид-ионом).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коровин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М., Букин В.И., Корнюшко В.Ф. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: учебник для вузов. В 3-х кн. / Под общ. ред. С.С. Коровина. – М.: МИСиС, 1996. Кн. 1. С. 230–232.
2. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. Системы $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{LaCl}_3\text{-CH}_3\text{CONH}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 30°C // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.
3. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малиновская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, гадолиния и эрбия с ацетамидом // Координ. химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.
4. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом // Координ. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 831–838.
5. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Рукк Н.С. Комплексные соединения галогенидов некоторых РЗЭ с карбамидом и ацетамидом: синтез и строение // Сб. тезисов докладов Всерос. научн. конф. с междунар. участием «Успехи синтеза и комплексообразования». – Москва, 18–22 апреля 2011. С. 227.
6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О комплексах хлорида иттрия с карбамидом и ацетамидом // 2012. Т. 38. № 4. С. 251–255.
7. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. О продуктах взаимодействия хлорида и бромиды гольмия с карбамидом // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 15–19.
8. Patrovsky V. Komplexometrische titrationen (chelatometrie) XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden. // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
9. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius. 1989.

10. Farrugia L.J. WinGX suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
11. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen. 1997.
12. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
13. Киперт Д. Неорганическая стереохимия: пер с англ. – М.: Мир, 1985. 280 с.
14. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–276.
15. Hay B.P., Hancock R.D. The role of donor group orientation as a factor in metal ion recognition by ligands // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 212. P. 61–78.
16. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. A molecular mechanics (MM3(96)) force for metal-amide complexes // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 5887–5894.
17. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Ionic acetamide in its complexes with rare-earth iodides // Coord. Chem. 2011. V. 64. № 21. P. 3758–3766.

ACETAMIDE COMPLEXES OF SAMARIUM CHLORIDE AND BROMIDE

L.Yu. Alikberova[@], D.V. Albov*, A.S. Bushmeleva,
G.A. Fedorova, V.V. Kravchenko

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 11957 Russia

**Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

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

The synthesis and data of a study on new complexes of samarium chloride and bromide with acetamide, [Sm(AA)₄(H₂O)₄]Cl₃ (I) and [Sm(AA)₄(H₂O)₄]Br₃ (II), by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis are presented. It was found that coordination of four molecules of acetamide and four molecules of water in the internal sphere occurs through the oxygen atoms. The coordination polyhedra are complex, between tetragonal antiprism and dodecahedron. These compounds contain one molecule of water. The chloride and bromide ions are not coordinated and exist in the external sphere.

Key words: complexes, structure, acetamide, samarium, chloride, bromide.

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЯ(V) ИЗ РАСТВОРОВ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ НЕЙТРАЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

***Е.К. Копкова**, доцент, ***П.Б. Громов**, доцент, ***Г.И. Кадырова**, старший научный сотрудник, ***Е.А. Щелокова**, младший научный сотрудник,
****А.С. Южакова**, студент

**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
(ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, 184209 Россия*

***Апатитский филиал Мурманского государственного
технического университета, Апатиты, 184209 Россия
e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru*

Изучено распределение ванадия(V) при экстракции из растворов хлороводородной кислоты кислородсодержащими экстрагентами. Показана возможность концентрирования ванадия в одной из фаз при экстракционной переработке фильтратов, полученных после разложения титаномагнетита растворами HCl.

Ключевые слова: ванадий, хлороводородная кислота, жидкостная экстракция, нейтральный кислородсодержащий экстрагент.

Экстракция ванадия из растворов с применением селективных органических растворителей является одним из наиболее эффективных способов его извлечения и концентрирования в процессах комплексной переработки различных видов ванадийсодержащего минерального и техногенного сырья, включая титаномагнетиты, содержание ванадия в которых достигает 0.5 – 1.5 мас.% по V_2O_5 [1, 2]. В настоящее время все большее значение для переработки титаномагнетитов приобретают гидрометаллургические способы, основанные на разложении концентратов растворами минеральных кислот, в частности, HCl (железо, ванадий и частично титан переходят при этом в раствор) и включающие последующие операции концентрирования ценных компонентов и отделение их от сопутствующих металлов [3, 4]. Наиболее целесообразным методом концентрирования представляется жидкостная экстракция, которая обеспечивает комплексное использование всех ценных компонентов сырья и получение чистых и высококачественных продуктов [5].

Несмотря на большое количество экспериментальных данных, касающихся экстракции ванадия, многие из них противоречивы и ряд параметров нуждается в уточнении и дальнейшем исследовании. В частности, недостаточно изучено влияние температуры, концентрации ванадия и взаимное влияние элементов при экстракции ванадия из растворов сложного состава нейтральными органическими соединениями.

Цель настоящей работы – выявление основных зависимостей экстракционного извлечения ванадия(V) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами различного строения: три-*n*-

бутилфосфатом (ТБФ), триизобутилфосфатом (ТиБФ), три-*n*-октилфосфиноксидом (ТОФО).

Методическая часть

Модельные растворы ванадия(V) готовили растворением реактивного метаванадата аммония NH_4VO_3 марки «хч» ТУ-6-09-02-517-2002 в дистиллированной воде, содержащей 40 – 50 г/л HCl (квалификации «осч» 20–4 ГОСТ 14–261–77), при нагревании раствора до 40 – 50 °С. Для приготовления модельных растворов использовали также хлорное железо $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч» ГОСТ 4147–74. В качестве экстрагентов брали ТБФ и ТиБФ, Eastman Chemicals Company и Merk Schuchardt OHG (Germany), а также ТОФО марки Cyanex 921, Cytec Canada INC. ТБФ и ТиБФ использовали без разбавителя, ТОФО – в виде 10%-ного раствора в *n*-октане с добавкой 10% об. *n*-октанола. Эксперименты по экстракции ванадия(V) проводили на модельных растворах в интервале концентраций ванадия $6.8 \cdot 10^{-4}$ – $17.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, HCl 1.37 – 11.64 М и температур 20 – 60 °С. Соотношение объемов фаз $V_o:V_v=1:1$, время контакта фаз, достаточное для достижения равновесия, 3 – 5 мин. Одновременно с экстракцией ванадия изучали равновесное распределение хлороводородной кислоты и Fe(III) – основного сопутствующего ванадию макрокомпонента в технологических растворах.

ИК-спектры экстрактов, полученных экстракцией ванадия(V) ТБФ, записывали на спектрометре Specord M–80 в области 400 – 4000 cm^{-1} , пластинки из KPC–5 (42.3% TlBr, 57.6% TlI).

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, зависимость коэффициента распределения D_V от концентрации

хлороводородной кислоты носит экстремальный характер и имеет вид кривых с максимумом. Рост D_V при $C_{HCl} > 2$ М, вероятно, обусловлен повышением доли хорошо экстрагирующихся протонированных форм ванадия VO_2^+ в кислых растворах [6]. Увеличение концентрации $HCl > 6$ М для ТБФ и $> 7 - 8$ М для ТиБФ и ТОФО приводит к уменьшению коэффициентов распределения ванадия(V). Этот факт, с одной стороны, может быть связан с восстановлением ванадат-иона в солянокислой среде до его наиболее устойчивой, но менее экстрагируемой формы VO^{2+} [6, 7], с другой – с возрастающей конкурирующей экстракцией кислоты. 100%-ный ТБФ экстрагирует ванадий(V) из растворов HCl практически количественно в широком интервале концентраций HCl от 2 до 7 М, что согласуется с имеющимися литературными данными [7]. Триизобутилфосфат, вследствие проявления стерических факторов, экстрагирует ванадий(V) существенно хуже, при этом оптимум экстракции смещается в более кислую область ($C_{HCl} = 7 - 8$ М). ТОФО, как известно, является наиболее сильным экстрагентом в ряду нейтральных кислородсодержащих соединений, поэтому даже его 10%-ный раствор экстрагирует ванадий(V) с коэффициентами распределения $D_V > 10$.

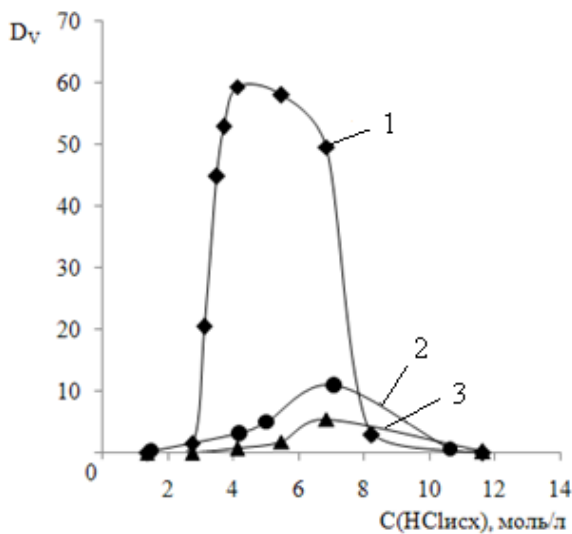


Рис. 1. Зависимость D_V от концентрации HCl ($C_{V_{исх}} = 8.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 20 \pm 2$ °С) при экстракции ТБФ (1), ТиБФ (2) и ТОФО (3)^[1].

Данные по равновесному распределению ванадия(V) (исчерпывание, $V_o:V_b = 1:1$, $t = 20 \pm 2$ °С) при экстракции ТБФ из исходного модельного раствора, содержащего $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л V и 2.74 М HCl , представлены в таблице 1. Суммарное извлечение ванадия из такого раствора за 6 ступеней экстракции составляет 81.8%.

^[1] ТОФО взят в виде 10%-ного раствора в разбавителе.

Таблица 1. Равновесное распределение ванадия (V) при экстракции ТБФ из раствора, содержащего $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л V и 2.7 М HCl (исчерпывание, $V_o:V_b = 1:1$, $t = 20 \pm 2$ °С)

№ ступени	C_V в водн. фазе, моль/л	C_V в орг. фазе, моль/л
1	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$
2	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
3	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-2}$
4	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-2}$
5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$0.2 \cdot 10^{-2}$
6	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-2}$

Исследования показали, что концентрация ванадия в солянокислых растворах существенно влияет на его экстракцию. В случае ТБФ по мере увеличения концентрации металла от $6.8 \cdot 10^{-4}$ до $1.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л наблюдается рост коэффициентов распределения, а при дальнейшем увеличении концентрации ванадия от $2.8 \cdot 10^{-2}$ до $3.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л – отмечается резкое уменьшение D_V . Как следует из литературных данных [6], с повышением концентрации ванадия происходит образование полимеризованных за счет образования кислородных мостиков хлорсодержащих комплексных ванадиевых кислот, состав которых зависит от равновесной концентрации HCl в водной фазе. Процессы полимеризации ванадиевых кислот, согласно [7], могут протекать даже в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, таких, как спирты и ТБФ. Поэтому значения D_V возрастают с увеличением концентрации ванадия в равновесной водной фазе до $6.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Однако дальнейший рост концентрации ванадия, очевидно, приводит к образованию в водной фазе крупных многозарядных оксохлорванадиевых полимерных комплексных ионов, отличающихся, согласно общей теории экстракции, худшей экстрагируемостью, приводящей к снижению коэффициентов распределения ванадия (табл. 2).

При экстракции ванадия(+5) трибутилфосфатом ($C_{V_{исх}} = 5.1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{HCl_{исх}} = 2.7$ М) обнаружено увеличение коэффициентов распределения с ростом температуры (таблица 3): D_V увеличивается от 0.76 до 1.13 при изменении температуры от 20 до 60 °С, соответственно, степень извлечения ванадия возрастает в 1.3 раза (от 43.1 до 53.1%). Возможно, это обусловлено деполимеризацией гидролизованых хлорсодержащих комплексных ванадиевых кислот с ростом температуры и образованием более экстрагируемых форм. В реальных гидрометаллургических процессах появляется, таким образом, возможность проводить экстракцию ванадия из производственных растворов без предварительного охлаждения.

Таблица 2. Влияние концентрации ванадия на экстракцию ТБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$, $t = 20 \pm 2^\circ \text{C}$)

$C_{\text{Висх}},$ моль/л	$C_{\text{Вв.ф.}},$ моль/л	$C_{\text{Во.ф.}},$ моль/л	D_V	$E_V, \%$
$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	1.33	57.1
$5.5 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	3.68	78.6
$1.8 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	5.01	83.3
$2.8 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	5.42	84.4
$3.4 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	5.40	84.4
$5.1 \cdot 10^{-2}$	$8.1 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	5.38	84.3
$6.6 \cdot 10^{-2}$	$9.9 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	5.37	84.3
$10.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	4.93	83.1
$12.4 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$7.9 \cdot 10^{-2}$	4.21	80.8
$14.5 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-2}$	2.64	72.5
$15.8 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$9.2 \cdot 10^{-2}$	1.80	64.3
$17.2 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$	1.22	55.0

С целью выявления механизма экстракции ванадия(V) нейтральными кислородсодержащими экстрагентами из солянокислых растворов на примере ТБФ нами изучены ИК спектры экстрактов после контакта ТБФ с водой, 3 М HCl и растворами ванадия(V) с различной концентрацией по металлу в 3 М HCl. Они представлены на рис. 2. В ИК-спектрах всех экстрактов (рис. 2, спектры 2 – 5) в области валентных колебаний воды ($3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$) в отличие от чистого ТБФ (рис. 2, спектр 1) фиксируется значительное увеличение поглощения, свидетельствующее об извлечении воды в органическую фазу. Заметим, что если в экстракте после контакта с водой и 3 М HCl полоса валентных колебаний воды при 3480 см^{-1} симметрична, то в экстрактах, содержащих ванадий, эта полоса становится асимметричной и ее максимум несколько смещается в длинноволновую область до 3420 см^{-1} (рис. 2, спектры 4 и 5). Кроме того, появляется поглощение в области $3300 - 3200 \text{ см}^{-1}$, указывающее на наличие координированной воды, входящей в состав экстрагируемого комплекса.

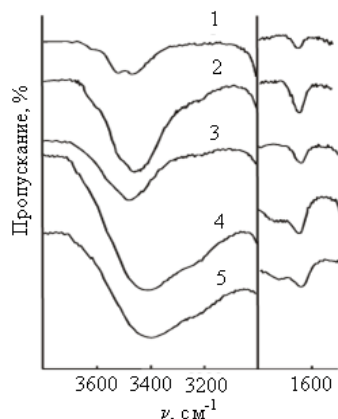


Рис. 2. ИК-спектры экстрактов: 1–ТБФ; 2–ТБФ + H₂O; 3–ТБФ+3 М HCl; 4–ТБФ+3 М HCl+ $7.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л V; 5–ТБФ+3 М+ $1.96 \cdot 10^{-3}$ моль/л V.

В ИК-спектрах всех экстрактов проявляется и полоса деформационных колебаний воды при 1640 см^{-1} . Однако в спектрах ванадийсодержащих экстрактов также присутствует полоса при 1720 см^{-1} , отвечающая, по нашему мнению, деформационным колебаниям иона гидроксония H_3O^+ [8]. Ион гидроксония обычно обнаруживается в органических экстрактах при достаточно высоких концентрациях кислоты в водной фазе. Действительно, титриметрический анализ рассмотренных экстрактов на содержание хлороводородной кислоты показал, что экстракты, полученные после контакта ТБФ с растворами 3 М HCl; 0.1 г/л V в 3 М HCl и 0.5 г/л V в 3 М HCl содержат 0.36; 0.70 и 0.77 М HCl, соответственно, т.е. в присутствии ванадия извлечение кислоты в экстракт повышается почти в 2 раза. Таким образом, наличие иона гидроксония и координированной воды в экстрактах, содержащих ванадий, указывает на гидратно-сольватный механизм экстракции ванадия(V) трибутилфосфатом в заданных условиях.

Поскольку в реальных технологических растворах ванадий зачастую присутствует совместно с железом, на модельных растворах исследовано взаимное влияние элементов в процессе экстракции выбранными экстрагентами. Концентрация хлороводородной кислоты, ванадия и железа перед экстракцией соответствовала близким к ожидаемым после разложения титаномагнетита растворами HCl значениям: $C_V = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Fe}} = 0.09 - 1.3$ моль/л. Полученные результаты представлены на рис. 3.

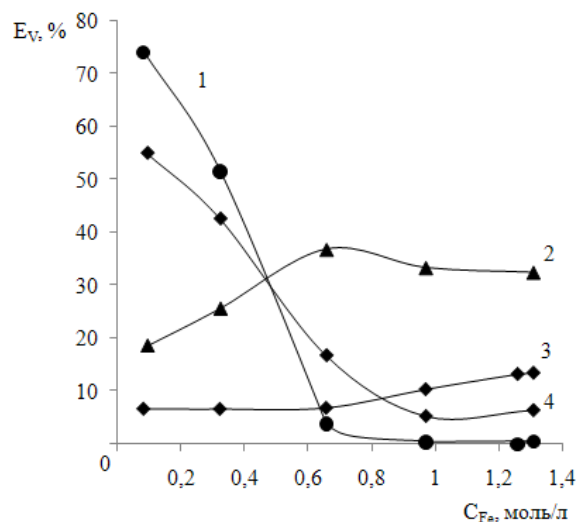


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ванадия в органическую фазу от концентрации железа при экстракции нейтральными кислородсодержащими соединениями:

- 1 – ТОФО ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Висх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
- 2 – ТиБФ ($C_{\text{HCl}} = 7.7 \text{ M}$; $C_{\text{Висх}} = 2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
- 3 – ТиБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Висх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л);
- 4 – ТБФ ($C_{\text{HCl}} = 2.7 \text{ M}$; $C_{\text{Висх}} = 8.3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Они свидетельствуют о том, что присутствие железа оказывает сильное подавляющее воздействие на экстракцию ванадия(V) ТБФ и ТОФО. Так, для ТБФ с ростом содержания железа от 0 до 1.3 моль/л при $C_{HCl}=2.7$ М степень извлечения ванадия падает от 60.6 до 6.5%. Аналогичная зависимость при той же концентрации HCl наблюдалась и при экстракции ванадия ТОФО: при прочих равных условиях степень извлечения ванадия уменьшается от 64.3 до 0.6%. Не исключено, что наблюдаемый факт является следствием экстракции железа и ванадия из солянокислых растворов по сходному механизму в виде хлорокомплексных кислот. Например, известно [10], что ванадий(V) при умеренном содержании HCl в водной фазе экстрагируется ТБФ в виде комплексной кислоты $H(H_2O)_m(TБФ)_nVO_2Cl_2$, а при высоких концентрациях HCl в органическую фазу может переходить гексахлорванадиевая кислота состава $H(H_2O)_p(TБФ)_qVX_6$.

При экстракции ванадия(V) ТиБФ в аналогичных условиях с ростом концентрации железа степень извлечения ванадия растет от 6.3 до 13.5%, что обусловлено влиянием стерического фактора. Рост концентрации HCl в водной фазе до 7.7 М при одновременном уменьшении концентрации ванадия до $2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л сопровождается повышением степени извлечения ванадия при экстракции ТиБФ, видимо, вследствие увеличения доли хорошо экстрагирующихся протонированных форм ванадия в исходном растворе [7] (рис.3, кривая 2).

Данные, полученные на модельных растворах, сравнили с экстракцией ванадия из реальных производственных растворах, полученных после разложения хибинского ванадийсодержащего титаномагнетитового концентрата (ТМК) хлороводородной кислотой в определенных ранее оптимальных условиях [9]. В результате разложения ТМК в присутствии окислителя возможно получение фильтрата следующего состава, г/л: $Fe_{общ} - 96.3$; $Fe^{2+} - 0.3$; $Ti - 6.4$; $V - 0.38$; $HCl - 120$. Ванадий в фильтратах после разложения ТМК находится, согласно

литературным данным, преимущественно в виде хлорида ванадила $VOCl_3$, являющегося плохо экстрагируемой формой. Кроме того, присутствие в фильтратах значительных количеств железа будет приводить к подавлению экстракции ванадия. Поэтому оптимальным направлением экстракционной переработки таких растворов является, очевидно, выделение хорошо экстрагирующегося хлорида железа(III) нейтральными экстрагентами, чему способствует высокое содержание свободной хлороводородной кислоты, и концентрирование ванадия в рафинате.

При экстракции из фильтратов, полученных при разложении ТМК в присутствии окислителя и содержащих хлорид железа(III), после 3-х последовательных ступеней экстракции ТБФ Fe(III) практически полностью – на 98.2% – извлекается в экстракт. Одновременно в экстракт переходит 28.5% титана. Ванадий экстрагируется не более, чем на 4.7%, следовательно, он концентрируется в рафинате. В рафинате остается и порядка 2% недоокисленного железа(II) (0.2 г/л). Таким образом, экстракция ванадия согласно практически полностью подавляется за счет экстракции макрокомпонента Fe(III), что приводит к концентрированию ванадия в рафинате. Соотношения V:Fe в рафинате повышается примерно на два порядка по сравнению с исходным раствором и составляет 1:3. Введение дополнительной операции промывки экстракта понизит содержание примесных элементов в реэкстракте и уменьшит потери ванадия и титана. Подытоживая выше изложенное, следует заключить, что использование ТБФ для экстракционной переработки реальных технологических растворов после разложения титаномагнетитового концентрата хлороводородной кислотой позволяет максимально разделить компоненты раствора с концентрированием ванадия в одной из фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 1937.2012.3.)

ЛИТЕРАТУРА:

1. Касикова Н.И., Касиков А.Г. Использование экстракционного метода при утилизации отработанных ванадиевых катализаторов // Хим. технология. 2000. № 5. С. 28–31.
2. Блинов В.А., Короленко Н.В. Минеральное сырье. Титан. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 49 с.
3. Резниченко В.А., Морозов А.А. Нетрадиционное железоредкометалльное сырье – комплексное его использование // Хим. технология. 2000. № 5. С. 16–27.
4. Калинин В.Т., Николаев А.И., Захаров В.И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 1999. 225 с.
5. Копкова Е.К., Склокин Л.И. Варианты гидрохлоридной экстракционной технологии высокочистого оксида железа из магнетита // Хим. технология. 2005. № 11. С. 22–25.
6. Курбатова Л.Д., Медведева Н.И., Курбатов Д.И. Хлоридные комплексы оксованадия (V) // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 2023–2026.

7. Букин В.И., Лысакова Е.И., Резник А.М., Цыганкова М.В. Химическая технология ванадия. М.: Изд-во МИТХТ, 2012. 88 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
9. Щелокова Е.А., Копкова Е.К., Громов П.Б. Хибинский титаномагнетитовый концентрат и его взаимодействие с растворами хлороводородной кислоты. ФГБУН ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева КНЦ РАН. Апатиты, 2012. 30 с. Деп. в ВИНТИ 23.03.2012. № 97-В2012.

VANADIUM(V) EXTRACTION FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS BY NEUTRAL OXYGEN-CONTAINING EXTRACTING AGENTS

**E.K. Kopkova[@], P.B. Gromov, G.I. Kadyrova,
E.A. Shchelokova, A.S. Yuzhakova***

*I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Russian Academy of Sciences of Kola Science Center, Apatity, 184209 Russia*

**Apatity branch of Murmansk State Technical University, Apatity, 184209 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: kopkova@chemy.kolasc.net.ru

The paper considers vanadium (V) distribution during its extraction from hydrochloric acid solutions by phosphorus-containing extracting agents. It has been shown that vanadium can be concentrated in one of the phases during the extraction processing of filtrates after titanomagnetite decomposition with HCl solutions.

Key words: *vanadium, hydrochloric acid, liquid extraction, neutral phosphorous-containing extractant.*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАГАЛОГЕНООСМАТОВ(IV) С ДМСО

О.В. Рудницкая, доцент, Е.К. Култышкина, доцент,

Е.В. Доброхотова, аспирант

Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

e-mail: orudnitskaya@rambler.ru

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие $K_2[OsX_6]$, где $X=Cl, Br$ ($C_{Os} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$ моль/л) с ДМСО при комнатной температуре и нагревании. Установлено, что взаимодействие носит ступенчатый характер, сопровождается замещением галогенид-ионов на молекулы ДМСО и восстановлением осмия(IV) до осмия(III), а затем и до осмия(II). Определены промежуточные формы: $[Os^{IV}(dmsO-O)Br_5]^-$ и $[Os^{III}(dmsO-S)_2Br_4]^-$. При нагревании конечным продуктом взаимодействия в растворе является $cis, fac-[Os^{II}(dmsO-S)_3(dmsO-O)X_2]$, который при комнатной температуре медленно изомеризуется в $trans-[Os^{II}(dmsO-S)_4X_2]$.

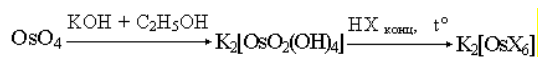
Ключевые слова: осмий, галогенокомплексы осмия(IV), диметилсульфоксидные комплексы осмия, спектрофотометрия.

Диметилсульфоксидные комплексы платиновых металлов являются катализаторами различных процессов, проявляют биологическую активность, служат прекурсорами при синтезе сложных соединений платиновых металлов заданного состава и свойств [1, 2]. Из этих соединений наименее изученными являются комплексы осмия [2]. Установление химизма взаимодействия галогенокомплексов осмия с ДМСО необходимо для выбора оптимальных условий синтеза диметилсульфоксидных комплексов. Однако сведения о поведении бромосоединений осмия в растворах ДМСО в литературе отсутствуют, а о поведении хлоросоединений – весьма ограничены [3].

Цель работы – выявление особенностей взаимодействия гексагалогеноосматов(IV) с ДМСО методом электронной абсорбционной спектроскопии, установление закономерностей комплексообразования и состава образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Гексагалогеноосматы(IV) калия $K_2[OsX_6]$ ($X = Cl, Br$) синтезировали из тетраоксида осмия OsO_4 по схеме:



ДМСО производства ХИММЕД (Россия) квалификации «хч» использовали без дополнительной очистки.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре VARIAN CARY 50 в диапазоне длин волн 200 – 800 нм в кварцевых кюветах толщиной 0.1 или 1 см; $C_{Os} = n \cdot 10^{-2}, n \cdot 10^{-3}$ и $n \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрированные по осмию растворы при необходимости перед регистрацией спектров количественно разбавляли в 10 раз. Обработку полученных спектров проводили методом разложения на компоненты, основанном на аддитивности величины поглощения.

Необходимые для интерпретации экспериментальных данных параметры спектров растворов комплексов в ДМСО заимствовали из литературы [3 – 6] или измеряли для синтезированных нами по методикам [6, 7] соединений (табл. 1). Все представленные в табл. 1 соединения получены в индивидуальном состоянии, охарактеризованы химическим анализом и рядом физических методов (ИКС, ЭСП, ЯМР, РФА, масс-спектрометрия). Для большинства комплексов строение установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики исходных комплексов. В ЭСП свежеприготовленного зеленовато-желтого раствора $K_2[OsCl_6]$ в ДМСО наблюдаются полосы с λ_{max} : 346 ($\epsilon = 11200$); 380 (8000); 420 (1200) нм, соответствующие поглощению $[OsCl_6]^{2-}$ -иона [3]. Спектр $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО нами в литературе не найден. В ЭСП свежеприготовленного красно-бурого раствора $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО присутствуют полосы с максимумами поглощения: 353 ($\epsilon = 1100$); 410 (6000); 425 (7400); 458 (12000); 501 (7700); 516пл (6000); 535пл (3900); 578 (1000) нм (рис.1, кривая 1). Максимумы полос поглощения и их интенсивность в спектре раствора $K_2[OsBr_6]$ в ДМСО близки со спектром раствора в ДМФА, а по сравнению со спектрами растворов в воде и НВг смещены на несколько нанометров в длинноволновую область и имеют большую интенсивность. Полосы в спектрах $[OsX_6]^{2-}$ – ионов являются полосами переноса заряда с атома галогена на d -орбитали атома металла.

Взаимодействие при комнатной температуре. Галогеноосматы(IV), особенно $[OsCl_6]^{2-}$ -ионы, кинетически инертные, и процессы внутрисферного замещения лигандов для этих комплексов происходят очень медленно. При взаимодействии с комплексом $[OsX_6]^{2-}$ координация ДМСО может сопровождаться понижением степени окисления центрального атома.

Таблица 1. Оптические характеристики диметилсульфоксидных комплексов осмия в ДМСО (получены для свежеприготовленных растворов)

Соединение	λ_{max} , нм (ε)	Примечание
$[\text{H}(\text{DMSO})_2][\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO}-\text{O})\text{Cl}_5]$	346 (8120) 370 _{пл} (6190)	[3]
$[\text{H}(\text{DMSO})_2]\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Cl}_4]^*$	257 (1174) 300 _{пл} (757) 344 (6162) 374 _{пл} (2516) 410 _{пл} (666)	[4]
$\text{trans}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{Cl}_2]$	360	[5]
	250 (2320) 265 _{пл} (1520) 357 (117)	получены в настоящей работе
$\text{cis, fac}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{Cl}_2]$	294	[5]
	292 (1050)	получены в настоящей работе
$[\text{H}(\text{DMSO})_2]\text{trans}-[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Br}_4]$	309 _{пл} (1170) 402 _{пл} (2200) 443 _{пл} (4820) 467 (6600) 537 (760)	[6]
$\text{trans}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{Br}_2]$	301 _{пл} 379 440 _{пл}	получены в настоящей работе
$\text{cis, fac}-[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{Br}_2]$	304	получены в настоящей работе

Примечание: dmsO–O – ДМСО, координированный через атом кислорода; dmsO–S – ДМСО, координированный через атом серы; * ЭСП водного раствора.

Анализ спектральных характеристик диметилсульфоксидных комплексов осмия (табл. 1) показал, что и последовательное, и одновременное образование галогендиметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) и осмия(III) должно приводить к уменьшению интенсивности полос поглощения в спектрах, а образование диметилсульфоксидных комплексов осмия(II), очень слабо поглощающих в видимой области, к практически полному исчезновению полос в этой области.

Наблюдаемые изменения в ЭСП согласуются с ожидаемыми. Положение максимумов полос при 346 и 380 нм в спектре $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ во времени практически не меняется, полоса при 380 нм переходит в плечо, а соотношение их интенсивностей увеличивается от 1.4:1 для свежеприготовленного раствора до 2.1:1 для раствора, выдержанного в течение 20 месяцев. Интенсивность полосы поглощения при 346 нм раствора с концентрацией осмия $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л за 20 месяцев понижается на 75%. Увеличение концентрации осмия практически не влияет на характер изменения спектров, но время взаимодействия увеличивается. Вследствие перекрывания и наложения спектров хлордиметилсульфоксидных комплексов осмия и отсутствия изобестических точек однозначная идентификация образующихся в растворе форм осмия затруднена. Одна из поглощающих форм, без сомнения, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ -ион. Полного восстановления осмия до степени окисления +2 за 20

месяцев выдержки при комнатной температуре не происходит.

Взаимодействие $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ с ДМСО ($C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) приводит к уменьшению интенсивности всех полос поглощения в ЭСП (рис. 1) и постепенному обесцвечиванию раствора. Заметные различия в ЭСП бромодиметилсульфоксидных комплексов позволили разложить полученные спектральные кривые на составляющие компоненты. При комнатной температуре процесс протекает медленно, и его можно разделить на три этапа.

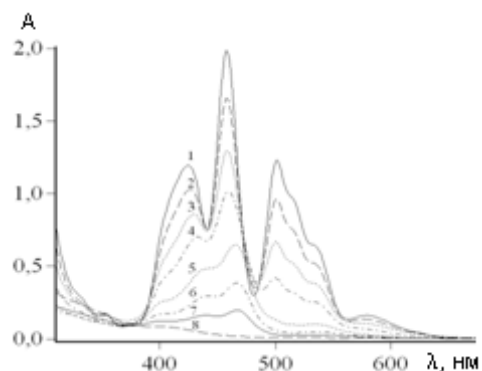


Рис. 1. Изменение ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ в ДМСО при комнатной температуре ($C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см):

$\tau = 3$ мин (1); 4 дня (2); 8 дней (3); 13 дней (4); 23 дня (5); 38 дней (6); 2 мес. (7); 4,5 мес. (8).

На первом этапе, продолжающемся примерно 10 дней, в спектрах происходит умень-

шение интенсивности полос поглощения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионов, серия ЭСП проходит через несколько изобестических точек (рис. 1, кривые 1–3), что обычно свидетельствует о присутствии в растворе двух поглощающих форм. Однако тщательный анализ спектров показал наличие не менее трех форм, поглощающих в области 400–700 нм: в основном это $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ (рис. 2, кривая 2), $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ (рис. 2, кривая 3) и небольшое количество третьей формы с $\lambda_{\text{max}} = 434, 492$ и 530 нм (рис. 2, кривая 4). Последний спектр, наиболее вероятно, соответствует поглощению комплекса $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO-O})\text{Br}_5]^-$ с координированным через атом кислорода ДМСО (близкие спектры имеют формы: $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{L})\text{Br}_5]^-$, где $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 432, 485, 528$ нм) [8], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\lambda_{\text{max}} = 438, 493$ и 537 нм)). Присутствие более двух форм в растворе при сохранении изобестических точек в серии ЭСП можно, по нашему мнению, объяснить координаций ДМСО по разным центрам (через атомы серы и кислорода) [9].

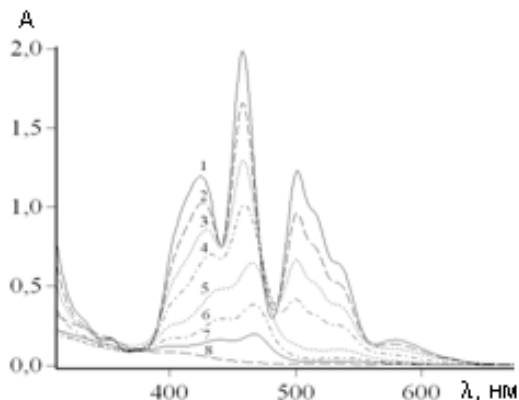


Рис. 2. ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ в ДМСО, выдержанного при комнатной температуре 8 дней (кривая 1) и его разложение на компоненты (кривые 2–4), $C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л: 2 – $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ (45%); 3 – $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ (35%); 4 – другие формы (20%).

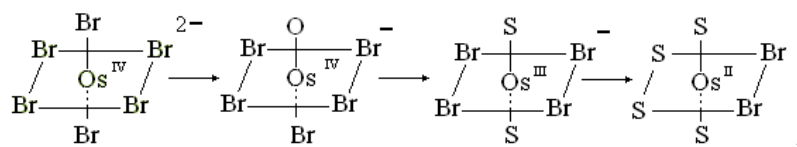
На втором этапе (рис. 1, кривые 4, 5) происходит дальнейшее уменьшение интенсивности

полос поглощения, но изобестические точки отсутствуют. Анализ спектров показал, что на этом этапе в области 400–600 нм поглощают в основном ионы $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_6]^{2-}$ и $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$, а также незначительное количество $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO-O})\text{Br}_5]^-$ -ионов, но суммарная их концентрация уменьшается, чем и объясняется отсутствие изобестических точек. Следовательно, в системе образуется одна или несколько новых химических форм осмия, практически не поглощающих в видимой области спектра. Такими формами могут быть бромодиметилсульфоксидные комплексы осмия(II). Второй этап завершается примерно через 25 дней полным восстановлением осмия(IV). Спектр 5 на рис. 1 в основном обусловлен поглощением комплексного иона $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$.

Третий этап характеризуется уменьшением интенсивности полос поглощения $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO-S})_2\text{Br}_4]^-$ – ионов в результате их восстановления и незначительным ростом поглощения в области ниже 380 нм за счет увеличения содержания образующихся бромодиметилсульфоксидных комплексов осмия(II) (рис. 1, кривые 6–8). Конечный спектр (рис. 1, кривая 8) имеет плечо около 410 нм ($\epsilon = 500$); такой спектр не соответствует ни *cis, fac*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_3(\text{dmsO-O})\text{Br}_2]$, ни *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_4\text{Br}_2]$ (табл. 1). Наиболее вероятно, при комнатной температуре образуется *cis*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO-S})_4\text{Br}_2]$ [6], ЭСП которого неизвестен. Третий этап продолжается около 4 месяцев.

Как и в случае $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, взаимодействие $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ с ДМСО в растворах с концентрациями $1.7 \cdot 10^{-2}$, $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л проходит значительно медленней, чем в растворе с $C_{\text{Os}} = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Периоды полупревращения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ составляют, соответственно 5.5 мес., 42 и 7.5 дней.

Таким образом, в растворах ДМСО происходят одновременно замещение внутрисферных бромид-ионов на молекулы растворителя и восстановление осмия(IV) до осмия(III) и осмия(II), которые можно представить схемой:



где $\text{O} = \text{dmsO-O}$ и $\text{S} = \text{dmsO-S}$.

Взаимодействие при нагревании. Значительно быстрее взаимодействие проходит при нагревании. ЭСП растворов, полученных в результате взаимодействия $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ с ДМСО при 115 °C и 125 °C, близки. Если $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, в ЭСП раствора при 125 °C уже через 9 ч, а в растворе с $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л за 5.5 ч исчезают полосы поглощения в видимой области. В отличие от комнатной температуры восстановление в растворе с концентрацией

осмия $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при нагревании происходит дольше, чем в растворах с $C_{\text{Os}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ и $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, однако наблюдаемый факт пока трудно поддается объяснению

Следует отметить, что во всех растворах $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения в области 330–450 нм (рис. 3а) и рост поглощения и формирование максимума в области 290–295 нм (рис. 3б), свидетельствующие об образовании в системе

cis, fac-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Cl₂] (табл. 1). Следовательно, в указанных условиях происходит полное восстановление осмия(IV) до осмия(II).

На рис. 3 представлена серия спектров раствора K₂[OsCl₆] в ДМСО, который выдерживали при 125°C. Последняя стадия взаимодействия (рис. 3б)

характеризуется наличием изобестической точки, свидетельствующей о присутствии двух поглощающих форм, одна из которых *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Cl₂] ($\lambda_{\text{max}} = 292$ нм), вторая с $\lambda_{\text{max}} = 343$ нм, скорее всего, [Os^{III}(dmsO-S)₂Cl₄]⁻ (табл. 1).

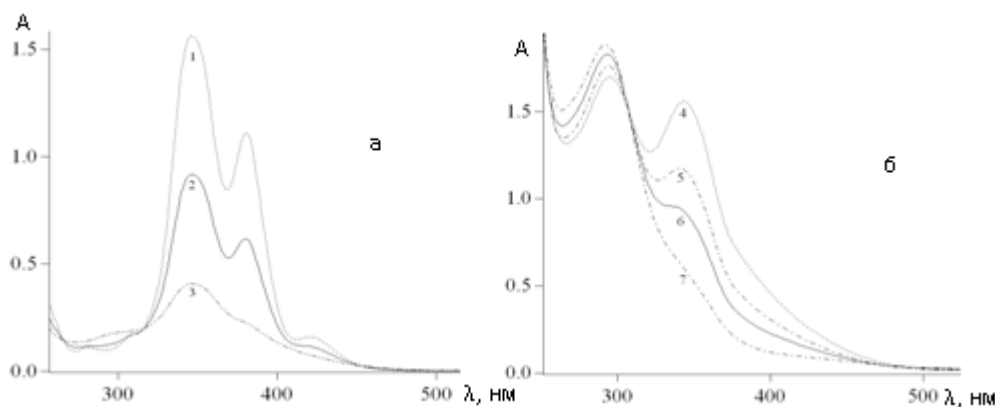


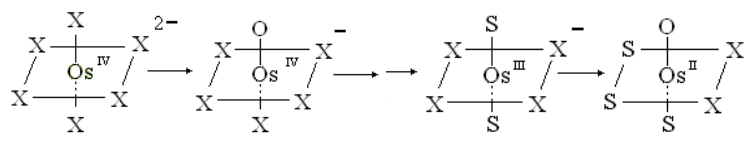
Рис. 3. Изменение ЭСП раствора K₂[OsCl₆] в ДМСО при 125°C, C_{Os} = 1.5·10⁻² моль/л; l = 0.1 см.

а) исследуемый раствор разбавлен в 10 раз; τ = 3 мин (1); 2 ч (2); 5 ч (3); б) τ = 8 ч (4); 9 ч (5); 10 ч (6); 14 ч (7).

Выдерживание при 115 °C растворов K₂[OsBr₆] в ДМСО с концентрациями осмия 1.5·10⁻², 1.5·10⁻³ и 1.5·10⁻⁴ моль/л приводит к исчезновению полос поглощения в области 400–600 нм через 45, 60 и 65 мин, соответственно. В ЭСП появляется полоса с максимумом при 305 нм, отнесенная к погло-

щению *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)Br₂] (табл. 1).

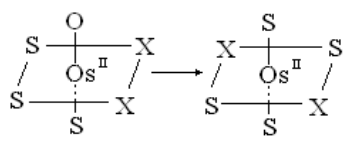
Таким образом, при нагревании растворов K₂[OsX₆] медленнее всего процесс комплексообразования и восстановления происходит в растворах с C_{Os} = 1.5·10⁻⁴ моль/л. Схематично его можно изобразить:



где X = Cl, Br; O = dmsO-O и S = dmsO-S.

Длительное выдерживание при комнатной температуре растворов образовавшихся комплексов *cis, fac*-[Os^{II}(dmsO-S)₃(dmsO-O)X₂] (C_{Os} = 10⁻³ – 10⁻² моль/л), приводит к выделению в твердую фазу желтых кристаллов *trans*-

[Os^{II}(dmsO-S)₄X₂], идентифицированных по ИК- ($\nu(\text{S}=\text{O}) = 1081$ см⁻¹) и электронным спектрам поглощения:



где X = Cl, Br; O = dmsO-O и S = dmsO-S.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кукушкин Ю.Н. Вклад исследований диметилсульфоксидных комплексов в теории координационной химии // Коорд. химия. 1997. Т. 23. №3. С. 163-174.
2. Alessio E. Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 9. P. 4203-4242.
3. Рудницкая О.В., Буслаева Т.М., Лялина М.М. Диметилсульфоксидные комплексы осмия(IV) // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 922-924.
4. Cebrin-Losantos B., Krokhn A.A., Stepanenko I.N., Eichinger R., Jakupc M.A., Arion V.B., Keppler B.K. Osmium NAMI-A analogues: Synthesis, structural and spectroscopic characterization, and antiproliferative properties // Inorg. Chem. 2007. V. 46 № 12. P. 5023-5033.
5. Alessio E., Serli B., Zangrando E., Calligaris M., Panina N.S. Geometrical and linkage isomers of [OsCl₂(dmsO)₄] – the complete picture // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 3160-3166.
6. Рудницкая О.В., Култышкина Е.К., Доброхотова Е.В. XXV Международная Чугаевская

конференция по координационной химии (Суздаль, Россия, 6-11 июля 2011). Тезисы докладов. Суздаль. 2011. С. 276.

7. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Коннов В.И., Костиков Ю.П. Комплексы рутения(II) и осмия(II) с диметилсульфоксидом // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 10. С. 1585-1589.

8. Müller H., Scheible H. Hydrolyse produkte von Hexabromoosmat(IV), OsBr_6^{2-} // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. В. 533. Р. 197-204.

9. Драго Р. Физические методы в химии. М: Мир, 1981. Т. 1. С.121–125.

INTERACTION OF POTASSIUM HEXAHALOGENOOSMATES(IV) WITH DMSO

O.V. Rudnitskaya[@], E.K. Kultyshkina, E.V. Dobrokhotova

Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: orudnitskaya@rambler.ru*

*Interaction of $\text{K}_2 [\text{OsX}_6]$, where $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ($\text{C}_{\text{Os}} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$) with DMSO has been studied by electronic absorption spectroscopy at room temperature and heating. It was established that interaction was accompanied by replacement of halide-ions in $[\text{OsX}_6]^{2-}$ with DMSO molecules and reduction of osmium(IV) to osmium(III), and then to osmium(II). The intermediate forms were defined: $[\text{Os}^{\text{IV}}(\text{dmsO}-\text{O})\text{Br}_5]^-$ and $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{dmsO}-\text{S})_2\text{Br}_4]^-$. The final product of the interaction in solution in case of heating was *cis, fac*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_3(\text{dmsO}-\text{O})\text{X}_2]$, which slowly isomerizes to *trans*- $[\text{Os}^{\text{II}}(\text{dmsO}-\text{S})_4\text{X}_2]$ at room temperature.*

Key words: *osmium, halogenocomplexes of osmium(IV), dimethylsulfoxide complexes of osmium, electronic spectroscopy.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА Cu-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕТАНОЛ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДНОЙ ФРАКЦИИ И КОНВЕРСИИ СО

*В.Г. Щанкина, младший научный сотрудник, *В.И. Шаркина, ведущий научный сотрудник, *Е.А. Боевская, ведущий специалист,

**Т.И. Мельникова, научный сотрудник,

*Л.К. Серегина, старший научный сотрудник,

***В.В. Меньшиков, заведующий кафедрой

*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск, 301660 Россия

**Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия,

***Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

e-mail: vesat@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования образцов с определенным соотношением CuO/ZnO, полученных аммиачно-карбонатным способом и механическим смешением гидроксокарбонатов меди, цинка и оксида алюминия. Приведены данные по каталитической активности в реакциях конверсии СО и очистки метанолсодержащей водной фракции от CH_3OH . Предполагается, что предшественниками активного состояния являются (помимо высокодисперсной объемной фазы CuO) изолированные катионы Cu^{2+} в структуре ZnO.

Ключевые слова: гидроксокарбонаты меди и цинка, рентгенофазовый анализ, Cu-содержащий катализатор, водно-метанольная смесь, разложение метанола.

В настоящее время активно развивается направление, связанное с производством синтетических топлив из «синтез-газа». В процессе получения топлив образуется значительное количество реакционной воды, загрязненной метанолом, удаление которого представляет сложную технико-экономическую проблему. Также существуют производства, в которых метанол загрязняет сточные воды, являясь побочной примесью, например, в синтезе аммиака, при паровой конверсии СО [1], в производстве товарных продуктов – метанола, диметилового эфира, высших спиртов.

Известны физико-химические и биологические методы очистки от метанола [2, 3], однако каталитический способ имеет несомненные преимущества: возможность комплексной очистки, относительно невысокие капитальные и эксплуатационные затраты.

Процесс каталитической очистки воды от метанола можно рассматривать как его разложение на медьсодержащих катализаторах. В работе [4] изучено разложение метанола и водно-метанольной смеси в реакционной среде CH_3OH и H_2O эквимолярного состава. Данные о катализаторах разложения метанола в водно-метанольной смеси (H_2O ~95% масс.) практически отсутствуют.

Существуют различные способы получения медьсодержащих катализаторов [5 – 8], среди них аммиачно-карбонатная технология имеет основное преимущество – отсутствие промывных вод.

Цель данной работы – установление фазового состава образцов, приготовленных аммиачно-

но-карбонатным способом и механическим смешением гидроксокарбонатов меди и цинка и Al_2O_3 , а также выявление связи между фазовым составом, субструктурными характеристиками и каталитической активностью.

Экспериментальная часть

В работе исследовали Zn–Cu–Al образцы, полученные механическим смешением и синтезированные по аммиачно-карбонатной технологии.

В качестве цинксодержащего компонента использовали белила цинковые БЦОМ (ГОСТ 202–84); медьсодержащий компонент – медь(II) углекислая основная $\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (ГОСТ 8927–79, массовая доля CuO, не менее 97.5%); оксид алюминия γ – модификации, $S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$, водопоглощение 70.6%, массовая доля Al_2O_3 не менее 99.9%.

Приготовление анализируемых образцов и механической смеси гидроксокарбонатов осуществляли путем растворения ZnO и $\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в аммиачно-карбонатном растворе с содержанием NH_3 – 142 г/л, CO_2 – 95 г/л, Cu – 125 г/л. Водный раствор образовавшихся аммиачно-карбонатных комплексов нагревали до $85 \pm 2^\circ\text{C}$ с целью разрушения аммиачно-карбонатных комплексов и образования гидроксокарбонатов меди (ГКМ) и цинка (ГКЦ). Высушенные образцы прокаливали при фиксированных температурах в интервале 270 – 620°C и исследовали различными методами.

Массовую долю меди в пересчете на CuO, массовую долю оксида цинка (ZnO) и массовую долю оксида алюминия (Al_2O_3) определяли по методикам, приведенным в [9].

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с CuK α -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF. Средний размер кристаллитов, который приравнивали к областям когерентного рассеивания, оценивали по уравнению Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \vartheta}$$

где: L – средний кажущийся размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости; λ – длина волны (0.154 нм); K – коэффициент, который с достаточной точностью можно считать равным 1 в приближении сферических частиц; β – физическое уширение, обусловленное малым размером кристаллов после исправления измеренной величины на немонохроматичность излучения и геометрическое уширение, связанное с условиями съемки [10, 11]. Эталон служил NaCl с высокой степенью кристалличности. Согласно графику зависимости инструментального уширения (b_0) от 2θ , в области углов 30 – 32° значение $b_0=0.09^\circ$, а для углов 37 – 40° $b_0=0.08^\circ$. Поправки вводили по методу Джонса, описанному в [12]. Принимая во внимание, что для высокодисперсных объектов, каковыми являются исследуемые образцы, уширение связано в основном с малым размером кристаллитов, наиболее подходящей формой для функции $f(x)$

можно считать кривую Коши вида $\frac{1}{(1+k^2x^2)}$.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли на дериватографе «Paulik F., Paulik I., Erdey L.» в режиме программированного нагрева от 20 до 600°C со скоростью 5°/мин, навеска 400 мг.

Образцы, прокаленные при различной температуре (фракция 0.6 – 1.3 мм), испытывали на каталитическую активность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром в условиях, далеких от равновесия; объемная скорость (w) – 10800 ч⁻¹ по паро-газовой смеси, температура – 140 °C; соотношение пар:газ (H₂O:CO) – 0.29 – 0.31. Образцы, прокаленные при 320 и 520°C (фракция 1.0 – 1.6 мм), испытывали для очистки от метанола при атмосферном давлении, объемная скорость подачи жидкого сырья (w) – 1 ч⁻¹ (1250 ч⁻¹ по пару), температура 250°C, время испытания 6 ч. Состав исходной водно-метанольной смеси – 95% масс. H₂O и 5% масс. CH₃OH. Об активности судили либо по степени превращения CO (в реакции конверсии монооксида углерода), либо – по степени разложения метанола для очистки воды.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены фрагменты рентгенограмм образцов механической смеси ГKM, ГКЦ и оксида алюминия γ -модификации и анализируемого образца.

Рентгенофазовый анализ (РФА) механической смеси показал присутствие фазы гидроксокарбоната меди ($2\theta=31.40^\circ$ – 100%) – ГKM (JCPDS № 76–0660) со структурой малахита (Cu₂CO₃(OH)₂) и гидроксокарбоната цинка ($2\theta=13.12^\circ$ –100%) – ГКЦ со структурой гидроцинкита (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) (JCPDS № 72–1100) (рис. 1,а). РФА синтезированного образца сложного фазового состава позволил выявить присутствие гидроксокарбонатного соединения, в котором значительная часть ионов меди входит в структуру гидроцинкита ($2\theta=13.28^\circ$ –100 %) – ГKM/Ц (JCPDS № 82–1253) (рис. 1,б). Образование сложных (двойных) солей подтверждается данными дифференциально-термического анализа (ДТА), приведенными на рис. 2. Очевидно, что термическое разложение механической смеси (рис. 2,а) сопровождается двумя эндозффектами с максимумами при 250°C (разложение ГКЦ) и 315°C (разложение ГKM). При термическом разложении анализируемого образца (рис. 2,б) наблюдается незначительный эндозффект при 100°C, по-видимому, обусловленный удалением слабо связанной воды, и один четко выраженный эндозффект с максимумом при 330°C, вероятно, указывающий на разложение соединений сложного состава.

Заметим, что на образование смешанных гидроксокарбонатов указывается в ряде работ, в которых исследуемые образцы получали нитратно-карбонатным [13, 14] и аммиачно-карбонатным [15] способами.

На рис. 3 представлены фрагменты рентгенограмм анализируемого образца после прокаливания при 270°C (а) и 320°C (б). Прокаливание вели в изотермическом режиме от 270 до 620°C с выдержкой при каждой температуре в течение 4 ч.

На рентгенограмме образца, прокаленного при 270°C, присутствуют дифракционные отражения, характерные для оксидов меди и цинка (рис.3,а) и частично присутствуют исходные соединения – ГКЦ и ГKM. С повышением температуры (320°C) более четко наблюдаются линии слабо окристаллизованных CuO – $d=2.32$ Å ($2\theta=38.70^\circ$, JCPDS 89–5899) и ZnO – $d=2.83$ Å ($2\theta=31.60^\circ$, JCPDS 89–7102) (рис.3,б).

Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению интенсивностей линий оксидов и незначительному росту размеров их кристаллитов (практически в пределах погрешности), численные значения приведены в табл. 1. Следует подчеркнуть, что нам важно было получить сравнительные данные для образцов, приготовленных в различных условиях.

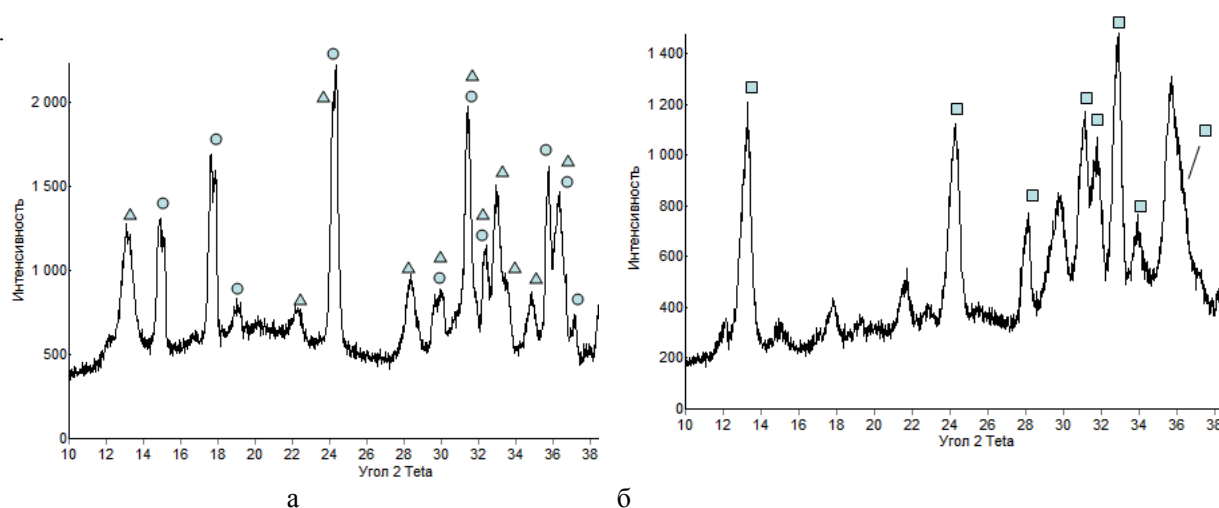


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм механической смеси (а) и анализируемого образца (б).
Условные обозначения: ● ГКМ (76–0660), ▲ ГКЦ (72–1100), ■ ГКМ/Ц (82–1253).

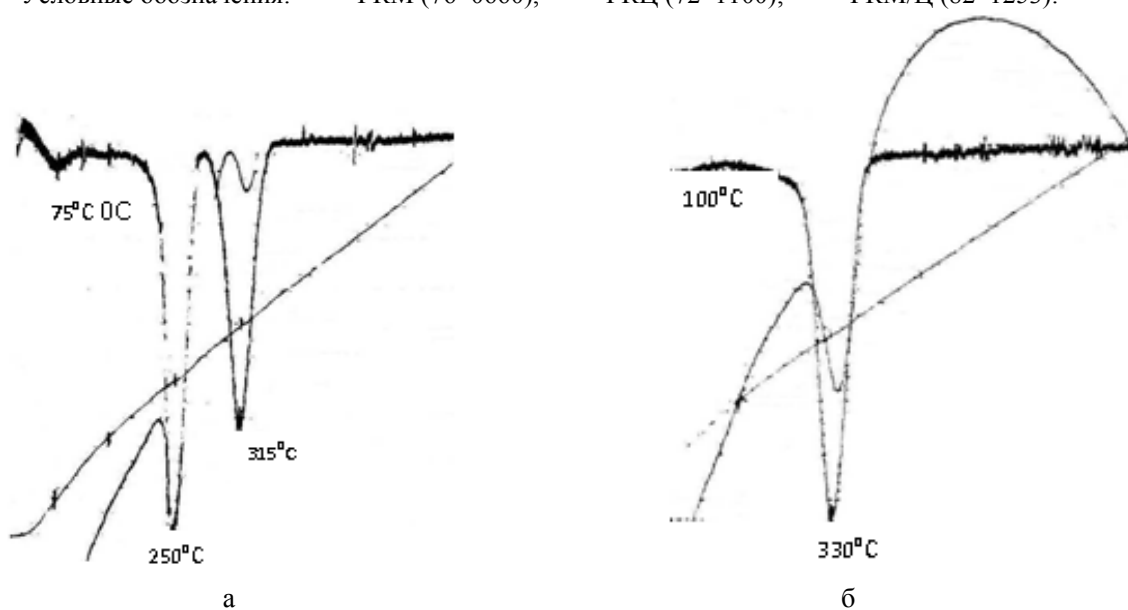


Рис. 2. Термограммы механической смеси (а) и анализируемого образца (б).

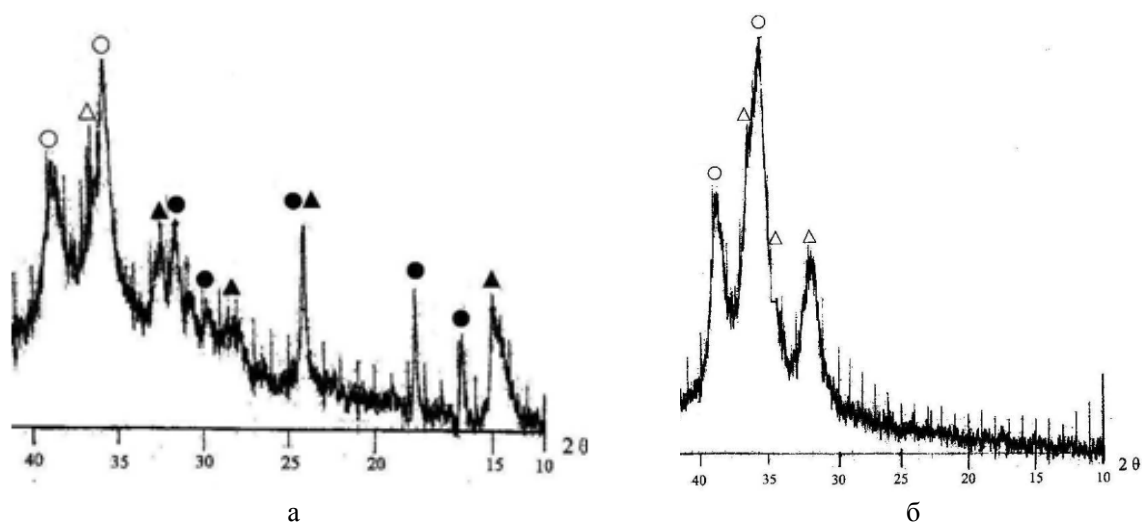


Рис. 3. Фрагмент рентгенограмм образцов, прокаленных при 270 °C (а) и 320 °C (б).

Условные обозначения: ● ГКМ, ▲ ГКЦ, ○ CuO, Δ ZnO.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно сделать следующие выводы:

1) величина интегральной интенсивности, выраженная в площади соответствующего пика, для CuO (111) $d=2.23 \text{ \AA}$ ($2\theta=38,70^\circ$, JCPDS № 02-1040) и для ZnO (100) $d=2.74 \text{ \AA}$ ($2\theta=31,60^\circ$; JCPDS № 36-1451) с повышением температуры прокаливания увеличивается более существенно, чем изменения в размере кристаллитов;

2) в образцах, прокаленных при 570 и 620°C, интенсивность ZnO уменьшается (от 3030 до 2750 мм^2), а у CuO она увеличивается (от 3560 до 3900 мм^2);

3) размер кристаллитов CuO и ZnO практически не меняется (с учетом стандартных отклонений) по мере повышения температуры от 320°C до 420°C.

Таблица 1. Характеристики образцов, прокаленных при различных температурах

Температура прокаливания, °C	Площадь пика CuO, мм^2	Размер кристаллитов CuO, $\text{\AA}$	Содержание окристаллизованной фазы CuO, %	Площадь пика ZnO, мм^2	Размер кристаллитов ZnO, $\text{\AA}$	Содержание окристаллизованной фазы ZnO, %
320	980	115 (6)	25.0	1280	80 (4)	42.2
370	1284	120 (6)	32.7	1680	85 (4)	55.3
420	2100	120 (6)	53.8	2200	85 (4)	72.4
470	2850	135 (7)	73.1	2810	100 (5)	92.6
520	3240	150 (8)	77.4	3030	115 (6)	100.0
570	3560	200 (10)	91.4	2800	160 (8)	
620	3900	220 (11)	100.0	2750	180 (9)	

Для определения содержания окристаллизованных фаз оксидов меди и цинка в прокаленных образцах приняли величину площади пика CuO (111) ($t=620^\circ\text{C}$) и ZnO (100) ($t=520^\circ\text{C}$) за 100%. Это позволило установить, что в образцах, прокаленных в интервале температур

320 – 420°C, содержание окристаллизованных фаз невелико.

Изменение дисперсности оксидов меди и цинка в анализируемом образце и в механической смеси показано на рис. 4.

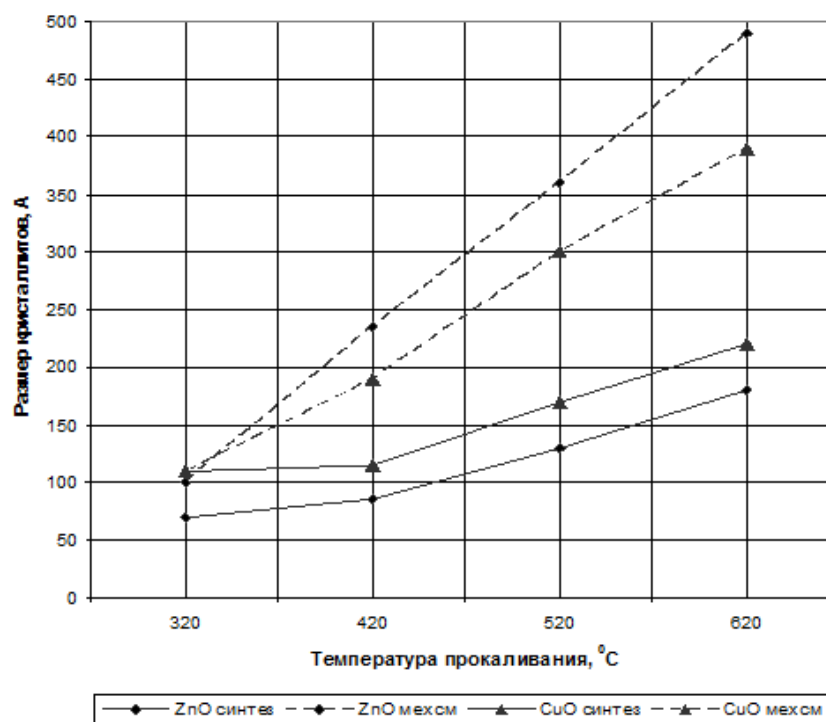


Рис. 4. Зависимость размера кристаллитов CuO и ZnO от температуры прокаливания образца.

Видно, что в механической смеси по мере повышения температуры прокаливания наблюдается рост кристаллитов CuO – от 110 до 390 $\text{\AA}$ и ZnO – от 100 до 490 $\text{\AA}$, что значительно выше по сравнению с анализируемым образцом. Наблюдаемое взаимное диспергирование оксидов

меди и цинка при прокаливании, по нашему мнению, свидетельствует о взаимодействии гидроксокарбонатов меди и цинка на стадии синтеза с образованием сложных двойных солей.

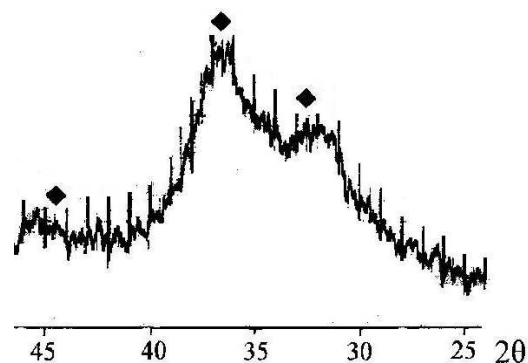
Изучению структурных особенностей медь-цинк-алюминиевых систем, полученных различ-

ных способом, посвящено большое число работ [15, 17, 18]. Общая точка зрения сводится к следующему: помимо взаимного диспергирования оксидов, имеет место образование твердых растворов с вхождением меди в структуру ZnO и цинка в структуру CuO. Образованию твердых растворов способствует и неполное удаление гидроксогрупп и CO_3^{2-} – групп из анионного каркаса при низкотемпературной обработке. В образцах, кроме объемной фазы оксида меди, методами спектроскопии обнаружено существование ассоциатов, или кластеров, $(\text{CuO})_x$ [15]. В нашем случае в образце с указанным соотношением ZnO/CuO и приготовленным по аммиачно-карбонатной технологии вполне возможно протекание аналогичных превращений на стадии прокаливания. Не выявляемая РФА медь в виде CuO содержится либо в твердом растворе на основе оксида цинка, либо – предположительно – в виде ассоциатов $(\text{CuO})_x$ [15, 16].

Для выявления нерастворимых соединений меди и цинка образец, прокаленный при 420°C, обрабатывали аммиачно-карбонатным раствором. При этом оксиды меди и цинка переходили в раствор. Осадок, фрагмент рентгенограммы которого представлен на рис. 5, содержал незначительные отражения с $d=2.85 \text{ \AA}$ ($2\theta=31^\circ$), $d=2.43 \text{ \AA}$ ($2\theta=37^\circ$) и $d=2.02 \text{ \AA}$ ($2\theta=44^\circ$), которые соответствуют соединению со структурой шпинели (JCPDS № 82–1043).

В данном случае мы предполагаем присутствие фазы $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$, образование которой считают возможным и авторы работы [15], изучавшие формирование тройной медь-цинк-алюминиевой системы, приготовленной нитратно-карбонатным способом.

Анализируемый образец, прокаленный при различной температуре, испытывали в конверсии CO водяным паром и в очистке водно-метанольной фракции от CH_3OH . На рис. 6 и 7 представлены данные по каталитической активности в этих процессах.



Условные обозначения: ♦ $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$

Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм образца, прокаленного при 420°C, после удаления оксидов меди и цинка.

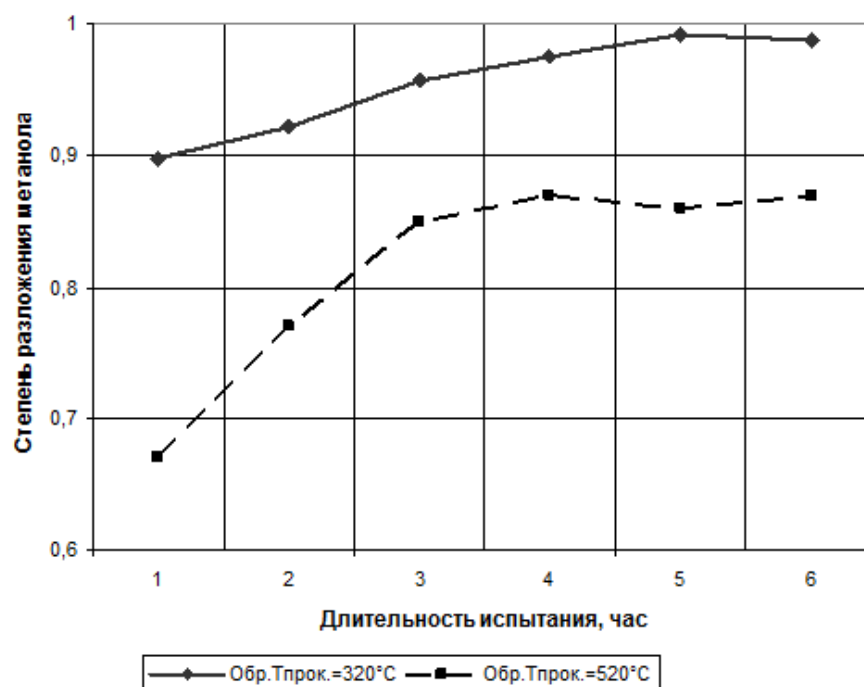


Рис. 6. Зависимость степени превращения CO в реакции конверсии оксида углерода водяным паром от температуры прокаливания образца Cu-содержащего катализатора.

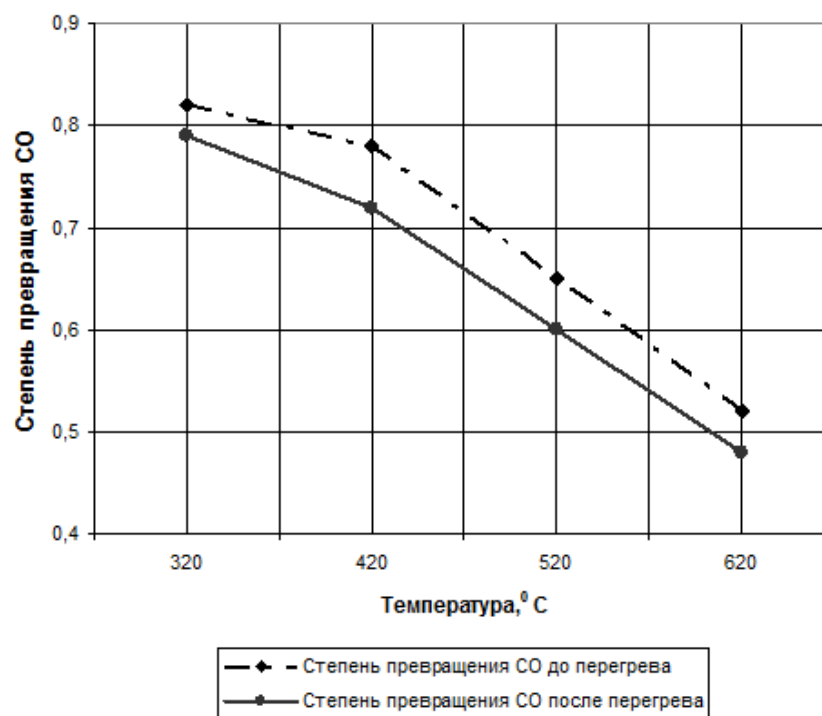


Рис. 7. Зависимость степени разложения метанола в процессе очистки водно-метанольной фракции от температуры прокаливания образца Cu-содержащего катализатора.

Из рис. 6 видно, что наиболее высокую каталитическую активность проявляют образцы, прокаленные при 320 и 420 °C; дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к значительному снижению активности. При очистке водно-метанольной фракции также наблюдается высокая активность образца, прокаленного при 320 °C (рис.7), которая не снижается при испытании в течение 6 ч. Прокаливание при 520°C приводит к снижению каталитической активности.

Высокая каталитическая активность анализируемого образца, по нашему мнению, определяется содержанием высокодисперсного оксида меди и, в большей степени, содержанием соединений меди в виде CuO, не выявляемых РФА.

Результаты исследования анализируемого образца подтверждаются данными авторов [16], которые считают, что при аммиачно-карбонатном способе приготовления медьсодержа-

щих катализаторов предшественником активного состояния, помимо высокодисперсной объемной фазы оксида меди, является наличие в различных оксидных соединениях кластеров меди (CuO)_x.

Таким образом, используя аммиачно-карбонатный способ приготовления медь – содержащего катализатора, нам удалось получить смешанные гидроксокарбонаты меди и цинка. Однако роль оксида алюминия выявить не удалось. Существует мнение [13], что оксид алюминия может на ранней стадии образовывать гидроксоалюминат цинка, меди и т.д, но он на рентгенограммах не обнаруживается. Нам представляется, что оксид алюминия не растворяется в аммиачно-карбонатном растворе и, по всей вероятности, входит в состав катализатора как таковой – в рентгеноаморфном состоянии. Детальное рассмотрение роли оксида алюминия явится предметом отдельной статьи.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Комова З.В., Зайцев А.В., Крейндель А.И., Калиниченко Ф.В. Образование метанола в конверсии монооксида углерода водяным паром на медьсодержащих катализаторах // Катализ в промышленности 2009. № 4. С. 24–30.
2. Кузнецов В. В., Шикина Н.В., Исмагилов З. Р., Бренчугина М. В., Буйновский А.С. Способ каталитического окисления метанола: пат. 2332251 Рос. Федерация. № 2006121744/15, заявл. 19.06.2006; опублик. 27.08.2008.
3. Мурзаков Б.Г., Аكوпова Г.С., Маркина П.А. Выделение метилотрофных бактерий из микробиоценоза метанолсодержащих вод // Газовая промышленность. 2006. № 3. С. 23–27.
4. Антонюк С.Н., Лapidус А.Л., Казанский В.Б., Якерсон В.И., Ханумян А.А., Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Песин О.Ю. Разложение метанола и водно-метанольной смеси эквимольного состава на медьцинкцементном катализаторе, промотированном никелем // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 831–833.

5. Семенова Т.А., Зрелова И.П., Комова З.В., Мазус Е.И. Оптимизация химического состава катализатора НТК-АК// Вопросы кинетики и катализа, Межвузовский сборник, Ивановский химико-технологический институт, Иваново, (1984), с.34-37.
6. Семенова Т.А., Зрелова И.П., Комова З.В., Волынкина А.Я. Формирование медно-цинкового соединения из аммиачно-карбонатных растворов при термической обработке / Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сборник. Иваново: Ивановский хим.-технолог. ин-т, 1986. С. 33–36.
7. Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Влияние интенсивных воздействий на окисление меди в аммиачно-карбонатных растворах / Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново, 2008. С. 86–89.
8. Андросов П.Д., Голосман Е.З., Нечуговский, Мамаева И.А. Научные основы приготовления и технологии катализаторов. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 2000. С. 94–95.
9. ТУ 113-03-00209510-105-2005. Катализатор низкотемпературной конверсии оксида углерода НИАП 06-06.
10. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
11. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. М: Физматиздат, 1961. 864 с.
12. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Пер. с англ. под ред. Н.В. Белова. М: Мир, 1972. 384 с.
13. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Zaikovskii V.I., Minyukova T.P., Blik A., van den Heuvel J.C., Davydova L.P., Molina I.Yu., Demeshkina M.P., Khassin A.A., Batyrev E. In situ XRD and HRTEM studies on the evolution of the Cu/ZnO methanol synthesis catalyst during its reduction and re-oxidation // Phys. Chem. 2004. V. 6. P. 4522–4526.
14. Khassin A.A., Pelipenko V.V., Minyukova T.P., Zaikovskii V.I., Kochubey D.I., Yurieva T.M. Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts // Catalysis Today. 2006. V. 112. P. 143–147.
15. Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кочетков С.П. Механохимический синтез медьсодержащих / Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново, 2008. С. 43–54.
16. Трунов В.А., Соколов А.Е., Лебедев В.Т., Смирнов О.П. Обнаружение водород-медной кластеризации в соединениях типа $Zn_{1-x}Cu_xO$ методами нейтронного рассеивания // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 7. С. 1222–1228.
17. Мамаева И.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З., Артамонов В.И., Якерсон В.И. Исследование каталитической системы CuO-ZnO // Кинетика и катализ. 1987. Вып.6. С. 1418–1422.
18. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W., Finn B.P., Bulko J.B., Kobylinski T.P. Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂. 1. Phase composition electronic properties and activities of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts // J. Catalysis. 1979. V. 56. P. 407–429.

THE STUDY OF PHASE COMPOSITION OF Cu-CONTAINING CATALYST IN THE PROCESSES OF PURIFICATION OF THE WATER-METHANOL FRACTION AND THE CONVERSION OF CO

V.G. Shchankina*[@], V.I. Sharkina*, E.A. Boevskaya*, T.I. Melnikova**,
L.K. Seregina*, V.V. Menshikov***

*«НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Novomoskovsk, 301660 Russia

**M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow 119571 Russia

***D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

[@] Corresponding author e-mail: vesat@yandex.ru

The paper describes a study on the formation of CuO/ZnO/Al₂O₃ at synthesis and calcination. The effect of crystallinity of copper and zinc oxides depending on the thermolysis temperature is shown. Data on activity and stability in the reactions of CO conversion and water-methanol fraction purification from CH₃OH are given. It is assumed that the precursor of the active state (in addition to the bulk phase fine CuO) is caused by the presence of isolated Cu²⁺ cations and clusters of copper (CuO)_x in various oxide compounds. The obtained results are used in the development of catalysts for the purification of water-methanol mixture from CH₃OH and steam conversion of CO.

Key words: water-methanol fraction, Cu-containing catalyst, copper and zinc hydroxocarbonates, decomposition of methanol.

ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ПОЧТИ КУЛОНОВСКОМ ПОЛЕ

Д.В. Калиновский, студент, Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: dcalinovschi@yahoo.com

Получено аналитическое решение уравнения Шредингера для двумерного атома водорода, в котором движение электрона происходит в почти кулоновском поле протона. Получены формулы для собственных значений энергии и собственных волновых функций для случаев дискретного и непрерывного спектра. Обнаружено расщепление энергетических уровней, обусловленное не кулоновским взаимодействием. Определена ширина системы подуровней, образующих тонкую структуру.

Ключевые слова: двумерный атом водорода, некулоновское взаимодействие, уравнение Шредингера, собственная энергия, собственная функция.

В работе [1] в нерелятивистском случае решены различные вопросы, связанные с двумерным атомом водорода, под которым понимали такую систему из электрона и протона, движение в которой электрона вокруг протона происходит в силу внешних ограничений в плоскости. Центральную силу между электроном и протоном считали кулоновской функцией притяжения.

В настоящей работе рассматривается двумерная задача о движении электрона в почти кулоновском поле атомного ядра. Данная задача представляет непосредственный физический интерес, в частности, в сильно анизотропных кристаллах. Движение электрона происходит в плоскости, причем потенциальная энергия взаимодействия зависит только от расстояния до центра, но имеет лишь приближенно кулоновский вид [2]. Отметим, что до настоящего времени проводится экспериментальная проверка закона Кулона. Если выяснится, что закон Кулона не является точным законом «обратных

квадратов», то важнейшее предположение квантовой электродинамики – масса покоя фотона должна быть равной нулю [3] – будет ошибочным.

Пусть потенциальная энергия электрона, движущегося в поле ядра с зарядом Ze , дается формулой

$$U(r) = U_1(r) + U_2(r), \quad (1)$$

где первое слагаемое справа – кулоновское притяжение

$$U_1(r) = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Второе слагаемое представим в виде

$$U_2(r) = \frac{\gamma}{r^2},$$

где γ – константа ($\gamma > 0$). В полярной системе координат уравнение Шредингера, описывающее движение электрона в поле неподвижного ядра атома, будет иметь вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{Ze^2}{r} + \frac{\gamma}{r^2} \right] \psi(r, \varphi) = E \psi(r, \varphi), \quad (2)$$

где m – масса электрона.

Используя разделение переменных

$$\psi(r, \varphi) = R(r)\Phi(\varphi), \quad (3)$$

получим

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -l^2. \quad (4)$$

$$\frac{1}{R} \left(r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} r^2 \left(E + \frac{Ze^2}{r} - \frac{\gamma}{r^2} \right) = l^2. \quad (5)$$

Решение уравнения (4), удовлетворяющее условию однозначности, есть функция

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{il\varphi}, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6)$$

При решении радиального уравнения (5) рассмотрим сначала состояния, принадлежащие дискретному энергетическому спектру. Согласно [4] эти состояния отвечают финитному

движению электрона и, следовательно, их энергия отрицательна, $E < 0$.

Введем новую переменную $\rho = \alpha r$ и обозначения

$$\alpha^2 = \frac{8m|E|}{\hbar^2}, \quad \lambda = \frac{2mZe^2}{\hbar^2}, \quad \nu_0 = \frac{2m}{\hbar^2} \gamma. \quad (7)$$

Тогда уравнение (5) переписывается в виде

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l^2 + \nu_0}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (8)$$

На больших расстояниях ($\rho \rightarrow \infty$) асимптотическое поведение $R(\rho)$ будет определяться уравнением

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0.$$

Исчезающее на бесконечности решение это-

го уравнения ведет себя как $R \sim e^{-\frac{\rho}{2}}$. При $\rho \rightarrow 0$ решение уравнения, следующего из (8)

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} - \frac{l^2 + \gamma_0}{\rho^2} R = 0,$$

ищем в виде $R \sim \rho^s$. После подстановки получим уравнение, определяющее параметр s : $s^2 = l^2 + \gamma_0$, из которого следует, что $s = \pm \sqrt{l^2 + \gamma_0}$. Для того, чтобы $R(\rho)$ стремилось к нулю при $\rho \rightarrow 0$, надо взять только одно решение

$$s = \sqrt{l^2 + \gamma_0}.$$

Следуя [4], будем искать решение уравнения (8) в виде

$$R = \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} \omega(\rho). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получаем уравнение для $\omega(\rho)$:

$$\rho \omega'' + (2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1 - \rho) \omega' + (\lambda - \sqrt{l^2 + \gamma_0} - \frac{1}{2}) \omega = 0. \quad (10)$$

Решением этого уравнения, которое при $\rho = 0$ должно быть конечным, является вырожденная гипергеометрическая функция

$$\omega = AF(-\lambda + \sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2}, 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1, \rho), \quad (11)$$

где A – константа.

Функция $R(\rho)$ (9) будет удовлетворять условию на бесконечности, если $\omega(\rho)$ (11) является полиномом. Это возможно, если выполняется условие

$$-\lambda + \sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2} = -p, p = 0, 1, 2, \dots \quad (12)$$

С учетом выражений (11) и (12) радиальная волновая функция (9) примет вид

$$R_{p,l}(\rho) = A \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} F(-p, 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1, \rho). \quad (13)$$

Соотношение (12) определяет дискретные энергетические уровни. Учитывая определение (7) параметра λ , находим

Вычисление нормировочного интеграла

$$A^2 \left[\frac{p! \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}{\alpha \Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)} \right]^2 \int_0^\infty e^{-\rho} \rho^{2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1} (L_p^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}}(\rho))^2 d\rho = 1.$$

можно выполнить, используя рекуррентное соотношение $L_n^{\alpha} = L_n^{\alpha+1} - L_{n-1}^{\alpha+1}$ и условие ортогональности полиномов Лагерра [5]. Для радиальной волновой функции (17) получим

$$R_{p,l} = \frac{\alpha \sqrt{p!}}{\sqrt{\Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1) \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}} \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} L_p^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}}(\rho). \quad (18)$$

$$R_{p,l} = \frac{\alpha \sqrt{\Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}}{\sqrt{p! \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1) \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}} \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} F(-p, 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1, \rho). \quad (19)$$

Учитывая определение полиномов Лагерра [5]

$$E_{p,l} = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 \left(\sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2} \right)^2}. \quad (14)$$

При отрицательном значении γ_0 энергетические уровни существуют лишь при $l^2 \geq \gamma_0$. Согласно (14), в отличие от чисто кулоновского случая, уровни энергии зависят от двух квантовых чисел p и l . Существует вырождение p -ого уровня энергии по азимутальному числу l : при заданном p состояния с $\pm l$ обладают одинаковой энергией. Ширина системы энергетических подуровней, образующих тонкую структуру, составляет величину

$$\Delta E_p = \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{\left(\sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2} \right)^2} - \frac{1}{\left(p + \sqrt{(p-1)^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2} \right)^2} \right]. \quad (15)$$

Отметим, что для трехмерного атома водорода расщепление уровней энергии обусловлено релятивистским эффектом [2].

Согласно (14) значениям $p=0$ и $l=0$ соответствует низший энергетический уровень (основное состояние) частицы в почти кулоновском поле

$$E_0 = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 \left(\frac{1}{2} \right)^2}. \quad (16)$$

Имеется бесконечное множество уровней между основным состоянием E_0 и значением $E=0$ при $\rho \rightarrow \infty$.

Согласно [5] вырожденную гипергеометрическую функцию можно выразить через полиномы Лагерра, так что

$$R_{p,l} = A \frac{p! \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}{\Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)} \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} L_p^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}}(\rho). \quad (17)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма – функция.

Константу A можно найти из условия нормировки

$$\int_0^\infty R_{p,l}^2 r dr = 1.$$

$$I_n^\alpha(x) = e^x \frac{x^{-\alpha}}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha}), n = 0, 1, 2, \dots,$$

приведем в явном виде несколько первых функций R_{pl} :

$$R_{00} = \frac{\alpha}{\sqrt{\Gamma(2\sqrt{\gamma_0}+1)(2\sqrt{\gamma_0}+1)}} \rho^{\sqrt{\gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

$$R_{10} = \frac{\alpha}{\sqrt{\Gamma(2\sqrt{\gamma_0}+2)(2\sqrt{\gamma_0}+3)}} \rho^{\sqrt{\gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} (1 + 2\sqrt{\gamma_0} - \rho).$$

$$R_{20} = \frac{\sqrt{2}\alpha}{\sqrt{\Gamma(2\sqrt{\gamma_0}+3)(2\sqrt{\gamma_0}+5)}} \rho^{\sqrt{\gamma_0}} e^{-\frac{\rho}{2}} [(1 + 2\sqrt{\gamma_0})(1 + \sqrt{\gamma_0}) - (2 + 2\sqrt{\gamma_0})\rho + \rho^2].$$

Вблизи начала координат радиальная волновая функция R_{pl} имеет вид

$$R_{pl} = \frac{\alpha}{\Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)} \sqrt{\frac{\Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}{p!(2p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}} \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}}.$$

На больших расстояниях, учитывая, что при целочисленном значении параметра p вырожденная гипергеометрическая функция сводится к полиному p -ой степени, получим

$$R_{pl} \approx (-1)^p \frac{\alpha \sqrt{\Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)} \left(\prod_{k=0}^{p-1} (2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1 + k) \right)^{-1}}{\sqrt{p!(2p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1) \cdot \Gamma(2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{p + \sqrt{l^2 + \gamma_0}}.$$

Выражение (18) при $\rho \rightarrow \infty$, учитывая асимптотическое представление полиномов Лагерра для больших значений индекса p [5], принимает вид

$$R_{pl} \approx \frac{\alpha \sqrt{p!} p^{\sqrt{l^2 + \gamma_0} - \frac{1}{4}} \rho^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{\pi \Gamma(p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1) (2p + 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1)}} \cos(2\sqrt{p\rho} - \pi\sqrt{l^2 + \gamma_0} - \frac{\pi}{4}).$$

Средние значения различных степеней r , которые используются при решении различных физических задач, вычисляются по формуле

$$(\overline{r^k})_{pl} = \int_0^\infty r^{k+1} (R_{pl})^2 dr. \quad (20)$$

Используя для функции $R_{pl}(r)$ представление через вырожденную гипергеометрическую функцию (19), интеграл (20) можно вычислить по формуле (f7) из [4]. Получим

$$(\overline{r^k})_{pl} = \frac{\Gamma(p+q+1)\Gamma(k+q+2)}{\alpha^k \Gamma^2(q+1) \cdot (2p+q+1) \prod_{s=1}^p (q+s)} \left\{ 1 + \frac{p(k+2)(k+1)}{1^2(q+1)} + \dots + \frac{p(p-1)\dots(-k-p-1)\dots(-k+p-2)}{1^2 \dots p^2 \prod_{s=1}^p (q+s)} \right\}, \quad (21)$$

где $q = 2\sqrt{l^2 + \gamma_0}$.

Приведем некоторые частные случаи выражения (21)

$$(\overline{r})_{pl} = \frac{\Gamma(p+q+1)\Gamma(q+3)}{\alpha \Gamma^2(q+1) (2p+q+1) \prod_{s=1}^p (q+s)} \left[1 + \frac{6p}{q+1} + \frac{6p(p-1)}{(q+1)(q+2)} \right].$$

$$(\overline{r^{-1}})_{pl} = \frac{\alpha \Gamma(p+q+1)}{\Gamma(q+1) (2p+q+1) \prod_{s=1}^p (q+s)}.$$

Перейдем к исследованию стационарных состояний движения электрона в почти кулоновском поле (1) при положительной энергии $E > 0$. Тогда уравнение (8) для функции $R(\rho)$ примет вид

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left(\frac{\lambda}{\rho} + \frac{1}{4} - \frac{l^2 + \gamma_0}{\rho^2} \right) R = 0. \quad (22)$$

Асимптотическое значение при $\rho \rightarrow \infty$ функции

$$R\rho \sim e^{i\frac{\rho}{2}} \sim e^{-i\frac{\rho}{2}}$$

остается конечным при отличных от нуля значениях A и B . Следовательно, собственные значения энергии при $E > 0$ соответствуют непрерывному спектру.

Асимптотическое значение $R(\rho)$ при $\rho \rightarrow 0$ должно определяться так же, как и в случае отрицательных энергий:

$$R\rho \square \sqrt{l^2 + \gamma_0}.$$

Таким образом, решение уравнения (22)

будем искать в виде

$$R(\rho) = e^{\pm i \frac{\rho}{2}} \rho^s \omega(\rho). \quad (23)$$

Подставляя (23) в (22) получим уравнение для $\omega(\rho)$:

$$\rho \omega'' + (2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1 - i\rho)\omega' + (\lambda - i(\sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2}))\omega = 0.$$

Решением этого уравнения является вырожденная гипергеометрическая функция и, следовательно, радиальные собственные функции непрерывного спектра имеют вид

$$R_{pl}(\rho) = c_{pl} e^{-i \frac{\rho}{2}} \rho^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} F(-\lambda + i(\sqrt{l^2 + \gamma_0} + \frac{1}{2}), 2\sqrt{l^2 + \gamma_0} + 1, i\rho), \quad (24)$$

где c_{pl} - нормировочный множитель, который определяется из условия нормировки на δ -функцию

$$\int_0^\infty R_{pl}^*(r) R_{p'l}(r) r dr = \delta(p - p').$$

В результате получим

$$c_{pl} = \lambda \alpha \sqrt{\frac{2p}{1-e^{-\frac{2\pi}{p}}}} \prod_{n=1}^{\sqrt{l^2 + \gamma_0}} \sqrt{(n + \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{p^2}}.$$

В почти кулоновском поле отталкивания

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} - \frac{\gamma}{r^2}.$$

полная энергия электрона может быть только положительной. В таком поле уравнение Шредингера может быть формально получено из уравнения для поля (1) изменением знака у r . Поэтому волновые функции стационарных состояний получаются непосредственно из (24) посредством такой же замены.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Yang X.L., Guo S.X., Chan F.T., Wong K.W., Ching W.Y., Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. Nonrelativistic theory // Physical Review A. 1991. V. 43. № 3. P. 1186–1192.
2. Шифф. Л. Квантовая механика. М.: ИЛ, 1959. 473 с.
3. Ахиезер А.И., Берестецкий В.Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1969. 432 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. 702 с.
5. Лебедев Н.Н. Специальные функции и их приложения. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. 358 с.

THE ELECTRON MOTION IN THE PRACTICALLY COULOMB FIELD

D.V. Kalinovsky[@], E.S. Savin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: dcalinovschi@yahoo.com

If the motion of the electron around the proton is constrained in a plane by certain external conditions, then such a system is called the two-dimensional hydrogen atom. In this paper the Schrödinger equation for the 2-D hydrogen atom in the almost Coulomb field is solved. Traditionally the studies of the 2-D hydrogen atom have been carried out, because it is a good approximation for the analysis of the motion of the electron in anisotropic crystals. Furthermore, a different application of the 2-D case is the motion with relativistic velocities. In this paper we will examine the 2-D hydrogen atom in the almost Coulomb field, i.e., to the potential energy of the Coulomb field value which is $U(r) = -a/r$ the term γ/r^2 will be added. One can explain the nature of the term by examining the relativistic case. Below the formulas for the radial and angular parts of the wave function were evaluated. The term for the energetic levels of the hydrogen atom for specific quantum numbers was given. We calculated the values of several specific radial functions for different quantum numbers, as well as the values of the radial function at the origin of coordinates and wide apart. A number of mean values for different powers of r was calculated. For the continuous spectrum the radial eigenfunctions were calculated.

Key words: *two-dimensional hydrogen atom, noncoulomb interaction, Schrödinger equation, energy eigenvalues, eigenfunctions.*

ТЕРМОВЯЗКОУПРУГОСТЬ В ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ТЕОРИИ ТЕПЛООВОГО УДАРА

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой, И.А. Нагаева, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: kartashov@mitht.ru

Рассмотрена теория теплового удара вязкоупругих тел на основе динамической модели. Описана термическая реакция на тепловой удар массивного тела (полупространство). Указано качественное отличие результатов моделирования для динамических и квазистатических случаев.

Ключевые слова: термоупругость; вязкоупругие тела; тепловой удар.

В работе [1] рассмотрены основы теории Хилтона - Ли - Штенберга упруго-вязкой аналогии при изучении термической реакции вязкоупругих тел при тепловом ударе. Определяющие соотношения несвязанной термоупругости относительно компонент тензоров напряжения $\sigma_{ij}(M, t)$ и деформации $\varepsilon_{ij}(M, t)$, вектора перемещения $U_i(M, t)$ в области $M(x, y, z) \in D$, $t > 0$ удовлетворяют соотношениям (в индексных обозначениях [2])

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{ij,j}(M, t) &= \rho \ddot{U}_i \\ \varepsilon_{ij}(M, t) &= (1/2)[U_{i,j}(M, t) + U_{j,i}(M, t)], \\ \sigma_{ij}(M, t) &= 2G[\varepsilon_{ij}(M, t) + \nu/(1-2\nu)e(M, t)\delta_{ij} - \\ &- (1+\nu)/(1-2\nu)\alpha_T(T(M, t) - T_0)\delta_{ij}], \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $i, j = x, y, z$, $e(M, t) = \varepsilon_{ii}(M, t)$ - объёмная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений $\sigma(M, t) = \sigma_{ii}(M, t)$ соотношением

$$e(M, t) = (1-2\nu)/E + 3\alpha_T(T - T_0); \quad (2)$$

$T = T(M, t)$ - температурная функция, T_0 - её начальное значение, $E = 2G(1+\nu)$ - модуль Юнга; остальные параметры в (1) - (2) общеизвестны [1,2]. Если ввести девиатор напряжений $S_{ij}(M, t)$

$$\left. \begin{aligned} \tau &= at/l^2; \quad \mathcal{S}^* = a\mathcal{S}/l^2; \quad S_{ij}^* = S_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \quad \sigma_{ij}^* = \sigma_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \\ \varepsilon_{ij}^* &= \varepsilon_{ij}/[\alpha_T(T_c - T_0)]; \quad W = (T - T_0)/(T_c - T_0), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

где a - температуропроводность материала, l - масштабная единица, T_c - температура границы области D ($T_c > T_0$), то соотношения (4) - (6) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} S_{ij}^* &= 2Ge_{ij}^*; \quad [(1-2\nu)/2G(1+\nu)] \cdot \sigma^* = \varepsilon^* - W; \\ \partial S_{ij}^* / \partial \tau + S_{ij}^* / \mathcal{S}^* &= 2G \partial e_{ij}^* / \partial \tau; \quad S_{ij}^* = 2G(e_{ij}^* + \mathcal{S}^* \partial e_{ij}^* / \partial \tau) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В теории [1] показано, что исходную задачу о температурных напряжениях вязкоупругого тела можно свести к эквивалентной квазистатической задаче термоупругости, если в операционном решении последней задачи модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν заменить на их изображения по Лапласу ($\bar{f}(s) = \int_0^\infty f(\tau) \exp(-s\tau) d\tau$) следующего вида

и девиатор деформаций $e_{ij}(M, t)$

$$S_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma \delta_{ij}, \quad e_{ij} = \varepsilon_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}, \quad (3)$$

где $\sigma = \frac{1}{3}\sigma_{ii}$, $\varepsilon = \frac{1}{3}\varepsilon_{ii}$ - среднее нормальное напряжение и среднее удлинение (δ_{ij} - символ Кронекера [1]), то закон Гука в (1) - (2) можно записать в виде

$$S_{ij} = 2Ge_{ij}, \quad \varepsilon = [(1-2\nu)/E]\sigma + \alpha_T(T - T_0). \quad (4)$$

Простейшая возможная зависимость между напряжениями и деформациями для вязкоупругого тела в обозначениях (3) имеет вид

$$\partial S_{ij} / \partial t + S_{ij} / \mathcal{S} = 2G \partial e_{ij} / \partial t. \quad (5)$$

для среды Максвелла и

$$S_{ij} = 2G(e_{ij} + \mathcal{S} \partial e_{ij} / \partial t). \quad (6)$$

для среды Кельвина, где $\mathcal{S} = \eta/G$ время релаксации в (5) и время запаздывания в (6), η - вязкость материала. Если ввести безразмерные переменные

$$\left. \begin{aligned} \bar{G}(s) &= \frac{1}{2} \frac{\bar{Q}_1(s)}{\bar{P}_1(s)}, \quad \bar{\nu}(s) = \frac{\bar{K}(s) - 2\bar{G}(s)}{2[\bar{K}(s) + \bar{G}(s)]}, \quad \bar{K}(s) = \frac{\bar{Q}_2(s)}{\bar{P}_2(s)}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где

$$\bar{P}_1(s) = 1/\mathcal{S}^* + s, \quad \bar{Q}_1(s) = 2GS, \quad \bar{P}_2(s) = \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)}, \quad \bar{Q}_2(s) = 1 \quad (10)$$

для среды Максвелла и

$$\bar{P}_1(s) = 1, \quad \bar{Q}_1(s) = 2GS, \quad \bar{P}_2(s) = \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)}, \quad \bar{Q}_2(s) = 1 \quad (11)$$

для среды Кельвина.

Приведённые соотношения касаются квазистатических процессов, однако, по мнению [4] допускается возможность отказаться от этого ограничения и применить указанный подход к динамическим исследованиям. Ниже как раз изучается такой случай, а именно термическая реакция вязкоупругого пространства $z > l$ при резком температурном нагреве его поверхности от температуры T_0 до температуры T_c . При этом (в рамках одномерного движения) $T = T(z, t)$, $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(z, t)$ ($i = j = x, y, z$) и в безразмерных переменных (ξ, τ) (7) при $\xi = z/l$

исходная динамическая термоупругая задача имеет вид [1]:

$$\nu_0^2 \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 \sigma_{\xi\xi}}{\partial \tau^2} = \frac{2G(1+\nu)}{(1-2\nu)} \frac{\partial^2 W}{\partial \tau^2}, \quad \xi > 1, \tau > 0, \quad (12)$$

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 1, \quad (13)$$

$$\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)|_{\xi=1} = \sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)|_{\xi=\infty} = 0, \quad \tau \geq 0; \quad (14)$$

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W}{\partial \xi^2}, \quad \xi > 1, \tau > 0,$$

$$W(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq 1, \quad W(\xi, \tau)|_{\xi=1} = 1, \quad \tau > 0, \quad |W| < \infty, \quad \xi \geq 1, \quad \tau \geq 0. \quad (15)$$

Здесь $\nu_0^2 = \nu_p^2 / (a^2 l^2)$, $\nu_p = \sqrt{2G(1-\nu)/[\rho(1-2\nu)]}$ - скорость распространения волны расширения в упругой среде, величина, близкая к скорости

звука. Операционное решение этой задачи имеет вид

$$\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, s) = \frac{2G(1+\nu)}{(1-2\nu)(s-\nu_0^2)} \left\{ \exp[-(\xi-1)s/\nu_0] - \exp[-(\xi-1)\sqrt{s}] \right\}, \quad (16)$$

В пространстве оригиналов

$$\begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}(\xi, s) = & -(1/2) \left\{ \exp \left[\nu_0^2 \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \right] \Phi^* \left(\frac{\xi-1}{2\sqrt{\tau}} - \nu_0 \sqrt{\tau} \right) + \right. \\ & \left. + \exp \left[\nu_0^2 \left(\tau + \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \right] \Phi^* \left(\frac{\xi-1}{2\sqrt{\tau}} + \nu_0 \sqrt{\tau} \right) \right\} + \eta \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \exp \left[\nu_0^2 \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

где $\eta(z)$ - функция Хевисайда. Переходя к вязкоупругой области $\xi > 1$, $\tau > 0$, необходимо в изображении (16) заменить ν и G на их

изображения $\bar{\nu}(s)$ и $\bar{G}(s)$ по формулам (9)–(11). Вначале рассмотрим среду Максвелла (9)–(10).

Находим:

$$\frac{\bar{\sigma}_{\xi\xi}(\xi, s)(1-2\nu)}{2G(1+\nu)} = \frac{1}{s-\bar{\nu}^2} \left\{ \exp \left[-\frac{(\xi-1)s}{\bar{\nu}} \right] - \exp[-(\xi-1)\sqrt{s}] \right\}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{где: } \bar{\nu}^2 = \nu_0^2 \frac{s+\omega_1}{s+\omega_1+\omega_2}; \quad \nu_0^2 = \frac{2G(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)(a^2/l^2)} \\ \omega_1 = \frac{1}{g_1^*} = \frac{1+\nu}{3(1-\nu)g^*}; \quad \omega_2 = \frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)g^*}. \end{aligned} \quad (19)$$

Ключевым вопросом в (19) является нахождение оригинала $\varphi(r)$ по изображению

$$\bar{\phi}(p) = \exp \left[-\frac{(\xi-1)}{\nu_0} s \right] \sqrt{\frac{s+\omega_1+\omega_2}{s+\omega_1}}, \quad (20)$$

что представляет самостоятельный интерес для теории операционного исчисления. Вначале найдем оригинал изображения $\bar{F}(p) = (1/p) \bar{\phi}(p)$, применяя при вычислении интеграла Римана - Меллина $(1/2\pi i) \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} \bar{F}(p) \exp(p\tau) dp$ контур, изображённый на рис. 1.

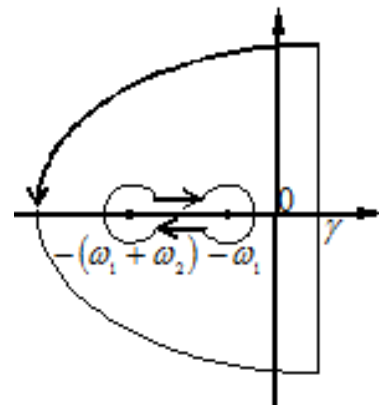


Рис. 1. Контур при нахождении оригинала изображения $\bar{F}(p)$.

Это приводит к результату

$$F(\tau) = \eta \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_2} \frac{\exp[-(x+\omega_1)\tau]}{x+\omega_1} \sin \left[\frac{\xi-1}{\nu_0} (x+\omega_1) \sqrt{\frac{\omega_2-x}{x}} \right] dx \right\}, \quad (21)$$

При этом имеет место следующее важное соотношение для вычисления оригинала (18):

$$\begin{aligned} \lim_{y \rightarrow 0+} F \left(y + \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) &= \lim_{s \rightarrow \infty} s \bar{F}(s) \exp \left[\frac{\xi-1}{\nu_0} s \right] = \exp \left[-\frac{\omega_2(\xi-1)}{2\nu_0} \right] = \\ &= 1 - \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_2} \frac{\exp \left[-(x+\omega_1) \left(\frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \right]}{x+\omega_1} \sin \left[\frac{\xi-1}{\nu_0} (x+\omega_1) \sqrt{\frac{\omega_2-x}{x}} \right] dx. \end{aligned} \quad (22)$$

Результат (22) также представляет самостоятельный интерес. Предэкспоненциальный множитель в (18) разлагается на сумму дробей

$$\left. \begin{aligned} \frac{s+\omega_1+\omega_2}{s^2-(\nu_0^2-\omega_1-\omega_2)s-\nu_0^2\omega_1} &= \sum_{i=1}^2 \bar{\phi}_i(s) = \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{s-\gamma_i} \\ \gamma_i &= \frac{1}{2} \left[\nu_0^2 - \omega_1 - \omega_2 + (-1)^{i-1} \sqrt{(\nu_0^2 - \omega_1 - \omega_2)^2 - 4\nu_0^2\omega_1} \right]; \quad A_i = \frac{\gamma_1 + \omega_1 + \omega_2}{(-1)^{i-1}(\gamma_1 - \gamma_2)}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Из (21) по правилу дифференцирования оригинала $\int_0^\tau \phi(y) dy = F(\tau)$ находим искомый оригинал изображения (20):

$$\begin{aligned} \phi(\tau) &= \delta \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_2} \frac{\exp[-(x+\omega_1)\tau]}{x+\omega_1} \sin \left[\frac{\xi-1}{\nu_0} (x+\omega_1) \sqrt{\frac{\omega_2-x}{x}} \right] dx \right\} + \\ &+ \eta \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \left\{ \frac{1}{\pi} \int_0^{\omega_2} \exp[-(x+\omega_1)\tau] \sin \left[\frac{\xi-1}{\nu_0} (x+\omega_1) \sqrt{\frac{\omega_2-x}{x}} \right] dx \right\}, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\delta(z)$ - дельта - функция Дирака. Таким образом, вся необходимая информация для записи оригинала выражения (18) получена. Находим:

$$\frac{\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)(1-2\nu)}{2G(1+\nu)} = \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) + \eta \left(\tau - \frac{\xi-1}{\nu_0} \right) \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau), \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) &= -\left\{ (1/2) A_i \sum_{i=1}^2 \exp[\gamma_i \tau + (-1)^i (\xi-1) \sqrt{\gamma_i}] \Phi^* \left(\frac{\xi-1}{2\sqrt{\tau}} + (-1)^i \sqrt{\gamma_i \tau} \right) - \right. \\ &\left. - \frac{A_2}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{(x+\xi-1)^2}{4\tau} \right] \cos \sqrt{\gamma_2 x} dx \right\}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, \tau) = \int_0^\tau \phi_1(\tau-\tau') \phi(\tau') d\tau' + \int_0^\tau \phi_2(\tau-\tau') \phi(\tau') d\tau', \quad (27)$$

где $\Phi^*(z) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^z \exp(-y^2) dy$ - функция Крампа.

Рассмотрим теперь среду Кельвина. Соотношения (9) – (11) дают для этого случая:

$$\bar{\nu}(s) = (\nu_0^2/\omega_1)(s+\omega_1), \quad \omega_1 = \frac{1}{\mathcal{A}^*} = \frac{3(1-\nu)}{2(1-2\nu)\mathcal{A}^*}, \quad (28)$$

где ν_0^2 приведено в (19). Переходя к оригиналам в изображении (18) с учетом (28):

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\xi\xi} &= \frac{\sigma_{\xi\xi}(\xi, \tau)(1-2\nu)}{2G(1+\nu)} = \\ &= \exp(-\omega_1 \tau) \left\{ \int_0^\tau \psi_1(\tau') \psi_2(\tau-\tau') d\tau' - \int_0^\tau \psi_3(\tau') \psi_2(\tau-\tau') d\tau' \right\} + \psi_4(\tau), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{где } \psi_1(\tau) &= \frac{\gamma_3/\gamma_1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{(x+\alpha)^2}{4\tau} \right] \cos \sqrt{\gamma_3 x} dx; \quad \psi_2(\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{x^2}{4\tau} \right) I_0(2\sqrt{\alpha\omega_1 x}) dx; \\ \psi_3(\tau) &= \begin{cases} \frac{\alpha/2\gamma_1}{\sqrt{\pi\tau^3}} \exp \left(-\frac{\alpha^2}{4\tau} \right), & \alpha > 0, \\ (1/\gamma_1) \delta(\tau), & \alpha = 0; \end{cases} \quad \psi_4(\tau) = \frac{1/\gamma_1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{(x+\xi-1)^2}{4\tau} \right] \cos \sqrt{\gamma_2 x} dx; \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

$$\alpha = \frac{(\xi-1)\sqrt{\omega_1}}{\nu_0}; \quad \gamma_1 = \frac{\nu_0^2 - \omega_1}{\omega_1}; \quad \gamma_2 = \frac{\nu_0^2 \omega_1}{\nu_0^2 - \omega_1}; \quad \gamma_3 = \frac{\omega_1^2}{\nu_0^2 - \omega_1}.$$

На рис. 2 представлено изменение напряжения в сечении $\xi = 2$ со временем для вязкоупругой среды Кельвина (29) и упругой (17). В первом случае заметно влияние вязкости среды η в параметре $\omega_1 \propto G/\eta$ согласно (7) и (28). По мере уменьшения вязкости, то есть увеличения ω_1 , поведение кривых (17) и (29) качественно становится близким.

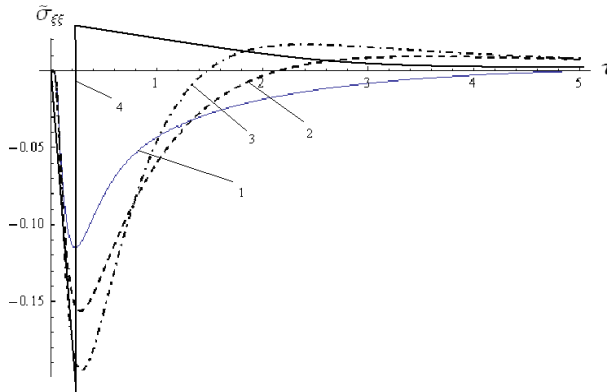


Рис. 2. Изменение напряжений в сечении $\xi = 2$; ($\nu_0^2 = 3$; $\nu = 0.25$). Вязкоупругое тело: 1 - $\omega_1 = 0.5$; 2 - $\omega_1 = 1.5$; 3 - $\omega_1 = 2.5$; 4 - упругое тело: нагрев.

Отличие в том, что для упругой среды вначале возникает составляющая напряжения сжатия за счёт первого слагаемого в (17), затем в момент времени $\tau = (\xi - 1)/\nu_0$ к сечению $\xi = \text{const} > 1$ приходит волна напряжения за счёт второго слагаемого в (17), напряжение скачкообразно возрастает, переходит в область положительных и затем быстро убывает до нуля, достигая квазистатических значений. Для вязкоупругой области (при температурном нагреве) напряжение плавно без скачка изменяется непрерывно, оставаясь вначале сжимающим и далее, по мере увеличения параметра ω_1 , переходит в область растягивающих, и далее также уменьшается до квазистатических значений. Различие в поведении обеих сред Максвелла и Кельвина отчетливо обнаруживается на поверхности области $\xi = 1$ для компонент $\sigma_{xx}(\xi, \tau) = \sigma_{yy}(\xi, \tau) = \bar{\sigma}_{\xi\xi}$ в условиях резкого охлаждения от температуры T_0 до температуры T_c ($T_0 > T_c$). При этом

$W(\xi, \tau) = [T(z, \tau) - T_0]/(T_c - T_0)$ и $W(\xi, 0) = 0$, $\xi \geq 1$, $W(1, \tau) = -1$, $\tau > 0$. На рис. 3 приведены графики изменения $\bar{\sigma}_{\xi\xi}$ для трёх сред: упругой и вязкоупругих Максвелла и Кельвина. Для среды Гука и для среды Максвелла напряжения при мгновенном охлаждении скачкообразно изменяются на величину $(1 - 2\nu)/(1 - \nu)$. В идеально упругом материале эти напряжения остаются неизменными, в среде Максвелла начинается вязкое течение, вследствие которого напряжение непрерывно убывает, асимптотически приближаясь к нулевому значению.

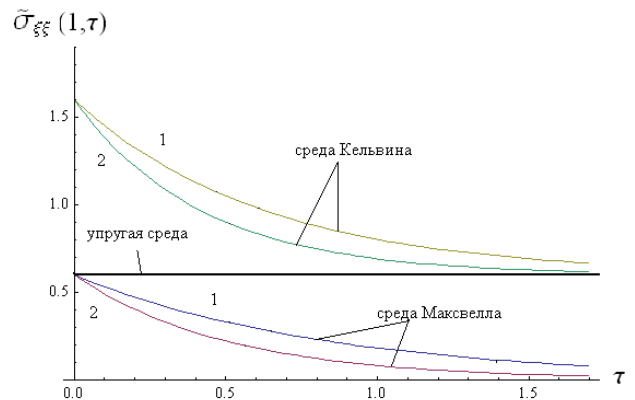


Рис. 3. Изменение напряжения на поверхности области ($\nu_0^2 = 3$; $\nu = 0.25$) 1 - $\omega_1 = 1$; 2 - $\omega_1 = 2$.

В среде Кельвина, напротив, скачок напряжения при мгновенном охлаждении превышает соответствующее упругое значение, к которому это напряжение в последующем приближается. Таким образом, в среде Максвелла тело реагирует на быстрое охлаждение как вполне упругое и затем разгружается с течением времени, тогда как в среде Кельвина имеет место явление запаздывания по сравнению с упругим телом, вызванное внутренним сопротивлением. В то же время кривые на рис. 2 и 3 наглядно показывают качественное отличие результатов модельных представлений теплового удара вязкоупругих тел в рамках динамической и квазистатической моделей.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Тепловой удар вязкоупругих тел// Вестник МИТХТ. 2012. Т.7. № 3. С. 63–70.
2. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. М.: Изд-во URSS, 2012. 970 с.
3. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 540 с.
4. Parkus H. Instationäre Wärmespannungen. Wien: Springer, 1959. 260 p.

THERMOVISCOELASTICITY THEORY IN THE DYNAMIC MODELS OF THERMAL SHOCK

E.M. Kartashov[@], I.A. Nagaeva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

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

While researching the thermal reaction of viscoelastic bodies under heatstroke conditions, the quasi-static Hilton-Lee-Sternberg theory of viscoelastic analogy generalization to dynamic models given inertial effects in the equations of motion was considered. The thermal reaction to heatstroke of a massive body (area with internal spherical cavity) with a sudden increase of its surface from initial T_0 to $T_c > 0$ was researched. Numerical experiments were done, which revealed the qualitative difference of modeling results for the elastic body and viscoelastic body from rheological Maxwell and Kelvin models. It was found that the sudden heat of the surface of the viscoelastic body due to inertia force results in short-time stress close enough to the stress of the elastic, medium. Moreover, the difference of these stresses is decreased with increasing viscosity. The addition to this duration of action of inertial effects is about microseconds. During this time stress reaches its thermoelastic value before the growth of significant viscous flow. The qualitative behavior difference of viscoelastic Maxwell and Kelvin mediums on the body surface under conditions of sudden cooling within the quasi-static model of thermoviscoelasticity was described. The beginning of viscous flow in Maxwell medium which results in continuous stress decrease after discontinuous change tending to elastic medium stress was shown. On the contrary, in Kelvin medium jump of stress exceeds the value for the elastic medium, to which these stresses are tending.

Key words: thermoelasticity, viscoelastic body, heat stroke.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА НОВОГО ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРА ТРЕТЬЕГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Н.А. Миронова, старший преподаватель, Е.В. Бурляева, профессор

кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: nadyamiron@yandex.ru

На основе методологии функционального моделирования построен комплекс моделей в нотации IDEF0, описывающий технологию производства и процедуры контроля качества *O*-этилоксим-*N*-этоксиклоримида бактериохлорина *p*.

Ключевые слова: системный анализ, функциональное моделирование, декомпозиция, фотосенсибилизаторы 3-го поколения, фотодинамическая терапия.

1. Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) рака является новым перспективным методом диагностики и лечения в онкологии [1]. В основе метода лежит способность определенных окрашенных веществ – фотосенсибилизаторов (ФС) избирательно накапливаться в опухоли и в зависимости от используемого источника света либо интенсивно флуоресцировать, что позволяет обнаруживать заболевание на ранних этапах его развития, либо генерировать реакционноспособный синглетный кислород, который селективно разрушает раковые клетки [2]. Последнее связано с тем, что время жизни этой формы кислорода в клетке составляет от 100 до 250 нс и за это время его диффузия не превышает 45 нм. Поскольку размеры клетки лежат в пределах от 10 до 100 мкм, синглетный кислород не успевает покинуть раковую клетку и разрушить соседние здоровые клетки [3].

Важную роль в эффективности ФДТ играет длина волны используемого света. В красной области спектра при 620 и 660 нм свет проникает в ткань на глубину до 2-3 и 4-6 мм, соответственно. Используемые в настоящее время ФС первого поколения имеют максимум поглощения при 618-623 нм, а второго поколения около 660-665 нм, что ограничивает удаление крупных опухолей и фотодинамическое воздействие на глубоко расположенные участки ткани, часто содержащие очаги метастазирования, что чревато рецидивами [4].

Для дальнейшего развития ФДТ рака необходимо создание ФС следующего третьего поколения, которые будут обладать интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра. В этом случае эффективное удаление опухолей можно осуществлять на глубине до 18-20 мм. Кроме того, важным преимуществом подобных ФС является возможность использования для освещения надежных и недорогих полупроводниковых лазеров с рабочей длиной волны около 800 нм.

В настоящее время ФС третьего поколения разрабатываются лишь в Израиле [5, 6], США [7] и у нас в стране в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательском онкологическом институте им. П.А. Герцена и Всероссийском онкологическом центре им. Н.Н. Блохина. Для получения подобных ФС в качестве исходного соединения был использован природный бактериохлорофилл *a* (Бхл *a*) [8]. Отличительной чертой этого пигмента является наличие в электронном спектре интенсивной полосы поглощения в районе 760 нм. Направленная модификация бактериохлорофилла и введение дополнительного циклоимидного кольца в положение 13-14-15 основного макроцикла позволили улучшить спектральные характеристики, сместив максимум поглощения с 760 до 800 нм [9]. Была синтезирована большая группа подобных циклоимидов [10], из которых после проведения биологических испытаний был отобран наиболее перспективный ФС – метиловый эфир *O*-этилоксим-*N*-этоксиклоримида бактериохлорина *p* (1) (рис. 1) [11].

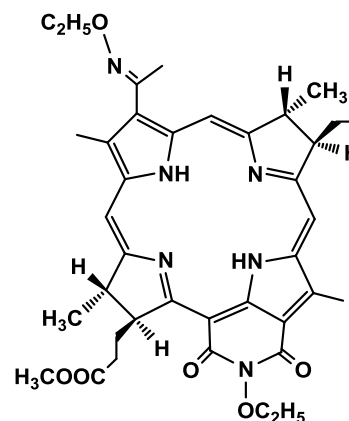


Рис. 1. Структура метилового эфира *O*-этилоксим-*N*-этоксиклоримида бактериохлорина *p*.

2. Краткое описание производства

Производство бактериохлорина, торговое название «Бактериосенс», представляет собой сложный технологический процесс, включа-

ющий четыре основных этапа. На первом осуществляется выращивание биомассы *Rhodobacter capsulata*, ее отделение от культуральной жидкости и складирование при температуре -18°C . Второй этап включает выделение бактериохлорофилла *a* из биомассы, окисление бактериохлорофиллина в бактериопурпурин (БП), обработку последнего *N*-этоксиамином и хроматографическую очистку образовавшегося *N*-этоксидибактериоциклоимида. На третьем этапе на основе полученной субстанции и эмульгатора Кремофор готовят стерильный физиологический раствор Бактериосенса. Процесс изготовления препарата завершается розливом стерильного раствора во флаконы, лиофильной сушкой и укупоркой флаконов, маркировкой последних и складированием в специальную тару для последующего хранения в холодильнике.

На первом этапе осуществляется выращивание культуры *Rhodobacter capsulata* в биореакторе емкостью 100 л. В качестве питательной среды используется агар-агар, лактат, дрожжевой экстракт, сульфат магния, сульфат железа, сульфат аммония, сульфат цинка, сульфат марганца и борная кислота. В ходе роста биомассы поддерживается температура $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$, рН 6.9 ± 0.1 при постоянном перемешивании и барботировании воздуха. Контроль за протеканием процесса осуществляется путем отбора проб с трехчасовыми интервалами и измерением плотности растущей биомассы спектрофотометрически. По достижении заданной плотности раствора биомассу отделяют от культуральной жидкости центрифугированием и хранят при температуре от -8 до -10°C .

Экстракция Бхл *a* проводится изопропиловым спиртом при температуре 25°C , перемешивании и обработке ультразвуком. Экстракт отфильтровывают на нутч-филт্রে и биомассу снова подвергают процессу экстракции до получения неокрашенных растворов (обычно достаточно 2-3 раза). Объединенные экстракты упаривают в вакууме и остаток перекристаллизуют из гексана с хлористым метиленом. Полученный Бхл *a* (содержание не менее 70%) растворяют в изопропиловом спирте, подщелачивают водным раствором едкого натра и барботируют воздух, контролируя образование БП по уменьшению поглощения при 760 нм (Бхл *a*) и росту полосы при 817 нм (БП).

Реакционную смесь подкисляют соляной кислотой до рН 2, экстрагируют хлороформом и выделяют бактериопурпурин с чистотой не менее 90% основного вещества. БП растворяют в эфире, обрабатывают диазометаном и метиловый эфир БП после упаривания растворителя обрабатывают этоксиамином в пиридине в течение 24 часов при 20°C . Диетоксидибактериоциклоимид (ДЭБЦ) выделяют после подкисления соляной кислотой. После хроматогра-

фической очистки содержание ДЭБЦ составляет не менее 97%.

3. Цели функционального моделирования

Как следует из краткого описания процесса получения ДЭБЦ, промежуточные продукты синтеза и конечный бактериохлорин могут содержать в качестве нежелательных примесей используемые реагенты, остатки растворителей и не вступившие в реакцию промежуточные соединения, что крайне нежелательно при синтезе лекарственных веществ. В связи с этим весьма актуальной задачей при проектировании технологической цепочки синтеза ДЭБЦ является организация надежного и оперативного контроля качества получаемых веществ на каждой стадии производства. Важными критериями также являются продолжительность анализа, точность и чувствительность методов. Это тем более важно в данном случае, поскольку основное вещество и возможные примеси часто имеют близкие физико-химические свойства.

Одним из методов обеспечения надлежащего качества ФС является разработка и внедрение системы менеджмента качества, разработанной в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 9000-2008 [12]. Ключевым понятием в международной системы стандартов ИСО семейства 9000 является концепция «процессного подхода». Эта концепция близка к концепциям классического системного анализа, однако обладает рядом особенностей [13]. Одним из ключевых аспектов этого подхода является обеспечение наглядности («прозрачности») объекта управления (организации или системы) посредством его точного, достаточного, лаконичного, удобного для восприятия и анализа описания. Очевидно, что для построения такого описания необходимо использовать такие принципы системного анализа, как декомпозиция процессов и систем, построение иерархии, абстрагирование. Применение этих принципов позволяет, начав с наиболее общего описания процессов, характеризующих миссию организации, конкретизировать его вплоть до уровня, достаточного для корректного анализа и выработки эффективных управленческих решений.

Таким образом, одним из первых этапов создания системы менеджмента качества является разработка формализованной функционально-технологической модели, включающей в себя, помимо процессов обеспечения жизненного цикла продукции, процессы управления качеством продукции [14]. Проведение функционального моделирования технологического процесса с последовательной декомпозицией отдельных этапов позволяет четко регламентировать действия, выполняемые на каждом этапе, используемые материалы и требования к ним, технологическое оборудование, а также процедуры контроля качества.

4. Методы и результаты функционального моделирования

Для формального описания процедуры декомпозиции, установления связей между этапами и указания регламентирующих требований использована нотация IDEF0 [15]. В рамках этой нотации описание технологического процесса строится в виде иерархической структуры, которая отражает различные уровни абстракции с ограниченным числом компонентов на каждом из уровней. Основным элементом описания является диаграмма, состоящая из функциональных блоков и соединяющих их дуг. Различают 4 роли дуг: интерфейс ввода/вывода, управляющее воздействие и механизм реализации функции. Роль дуги задается ее расположением относительно функционального блока: стрелка, входящая в блок слева, обозначает входной параметр; стрелка, входящая сверху, – управление; стрелка, входящая снизу, – механизм реализации; стрелка, выходящая справа, – выходные параметры. Нотация IDEF0 позволяет удобно описать иерархическую декомпозицию «этап-подэтап» сверху вниз, поскольку обеспечивает пошаговую детализацию диаграмм. Каждый

функциональный блок может быть декомпозирован на другой диаграмме.

На начальном этапе построения функционально-технологической модели производство ФС рассматривается как единый процесс (соответствующая диаграмма имеет уровень А-0). На входе этого процесса задается сырье – биомасса бактерий *Rh. capsulatus*, результатом его является готовый препарат. Регламентируют этот единый процесс требования к качеству продукции и управленческие решения. Далее, на 1-м шаге декомпозиции выделены 4 основных технологических процесса: производство биомассы, выделение бактериохлорина и получение бактериопурпурина, синтез ДЭБЦ, упаковка и хранение. Все эти процессы являются последовательными – продукт, произведенный в результате каждого технологического процесса, используется в качестве сырья для реализации следующего процесса. Диаграмма, соответствующая 1-му шагу декомпозиции, имеет уровень А0 и приведена на рис. 2. Каждый из основных технологических процессов, в свою очередь, может быть декомпозирован на несколько процессов.

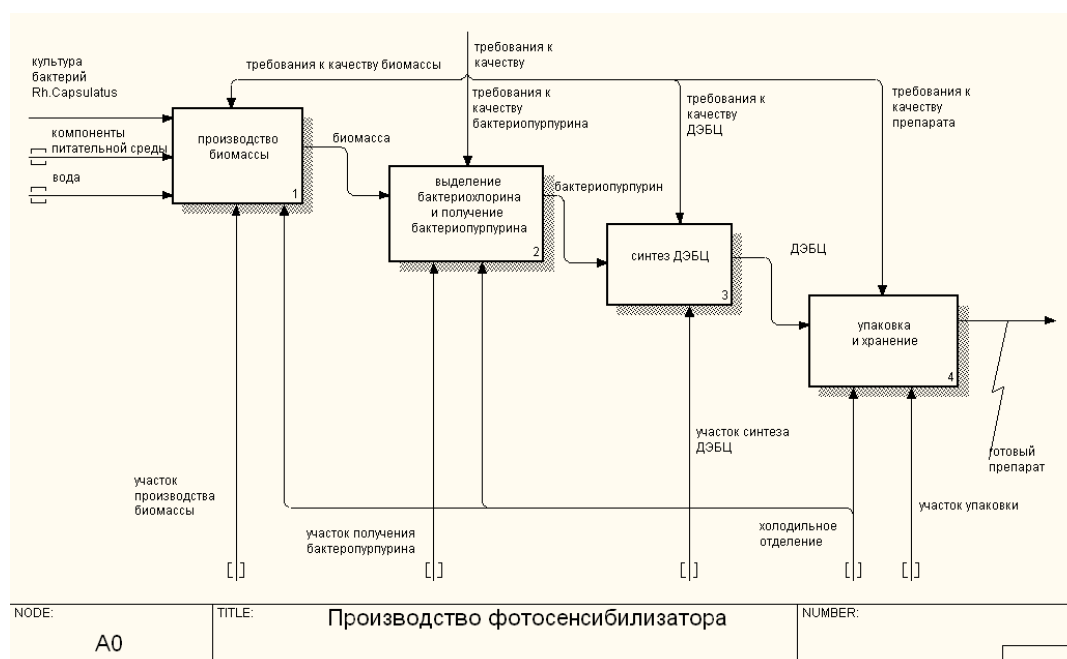


Рис. 2. Диаграмма уровня А0 «Производство фотосенсибилизатора».

Рассмотрим более подробно декомпозицию одного из выделенных на диаграмме технологических процессов – процесса выделения бактериохлорина и получения бактериопурпурина. Диаграмма, описывающая этот процесс, имеет уровень А2 и представлена на рис. 3. Из этой диаграммы видно, что процесс производства биомассы разделен на 6 процессов, каждому из которых соответствует функциональный блок. 5 из них являются последовательными. Процесс «выделение изопропилового спирта» (функциональный блок 3 на рис. 3) зависит только от процесса «выделение бактериохлорофилла»

(функциональный блок 1 на рис. 3) и не связан с остальными процессами. Этот процесс, а также связанные с ним дуги задают рецикл – повторное использование реагента (изопропилового спирта), необходимого для осуществления процесса выделения бактериохлорофилла. Сырье и материалы, необходимые для осуществления процесса, описаны с помощью входных дуг, продукты, получаемые в результате процесса – с помощью дуг с ролью «выход». Так, дуга с меткой «изопропиловый спирт с водой» выходит из блока 1 «выделение бактериохлорофилла» (то есть описывает один из результатов одно-

именного процесса) и указывает на блок «выделение изопропилового спирта» (то есть задает необходимое для одноименного процесса сырье). Исполнители процессов конкретизи-

рованы с помощью дуг с ролью «механизм», например, выделение бактериохлорофилла осуществляется с помощью ультразвуковой экстракции.

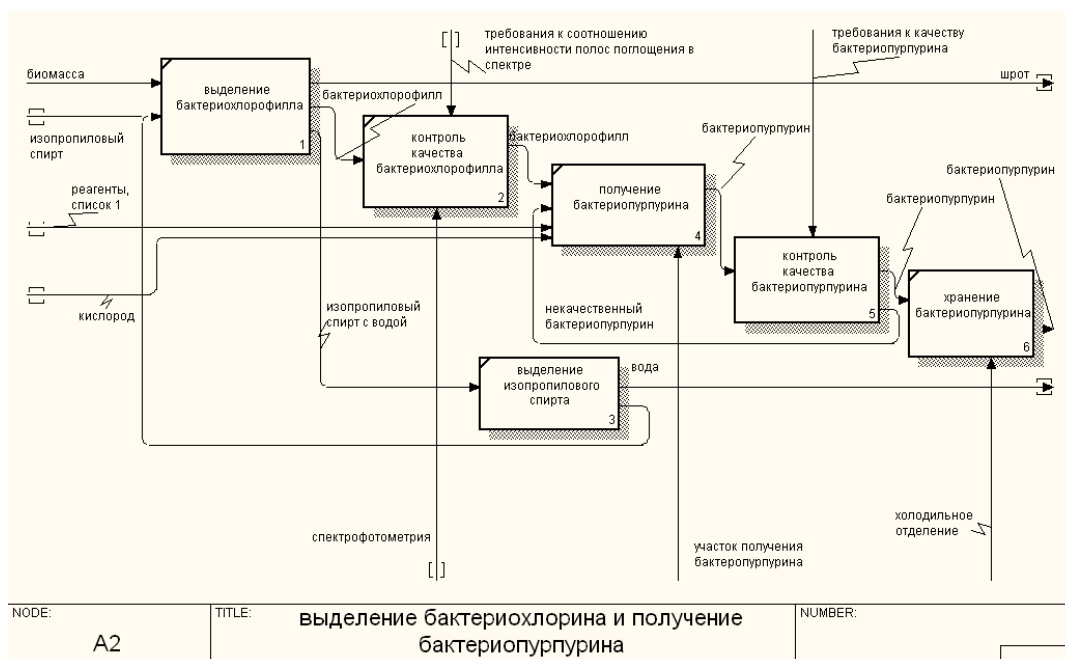


Рис. 3. Диаграмма уровня A2 «Выделение бактериохлорофилла и получение бактериопурпурина».

Следует особо остановиться на процедурах контроля качества (функциональные блоки 2 и 5 на рис. 3). На диаграмме определены как процессы, которые выполняются, если продукт соответствует требованиям качества, так и процессы, которые выполняются в том случае, если продукт не удовлетворяет этим требованиям. В частности, если бактериохлорофилл не удовлетворяет требованиям качества, то процесс выделения бактериохлорофилла повторяется. Дуга с меткой «некачественный бактериохлорофилл» задает обратную связь, позволя-

ющую выполнить возврат к предыдущему производственному процессу. Для каждого процесса контроля качества с помощью дуг с меткой «управление» заданы требования к качеству. Для процесса контроля качества бактериохлорофилла с помощью дуги «механизм» задан и способ контроля качества. Процесс контроля качества бактериопурпурина включает в себя несколько этапов, поэтому он декомпозирован на отдельной диаграмме. Эта диаграмма имеет уровень A25 и приведена на рис. 4.

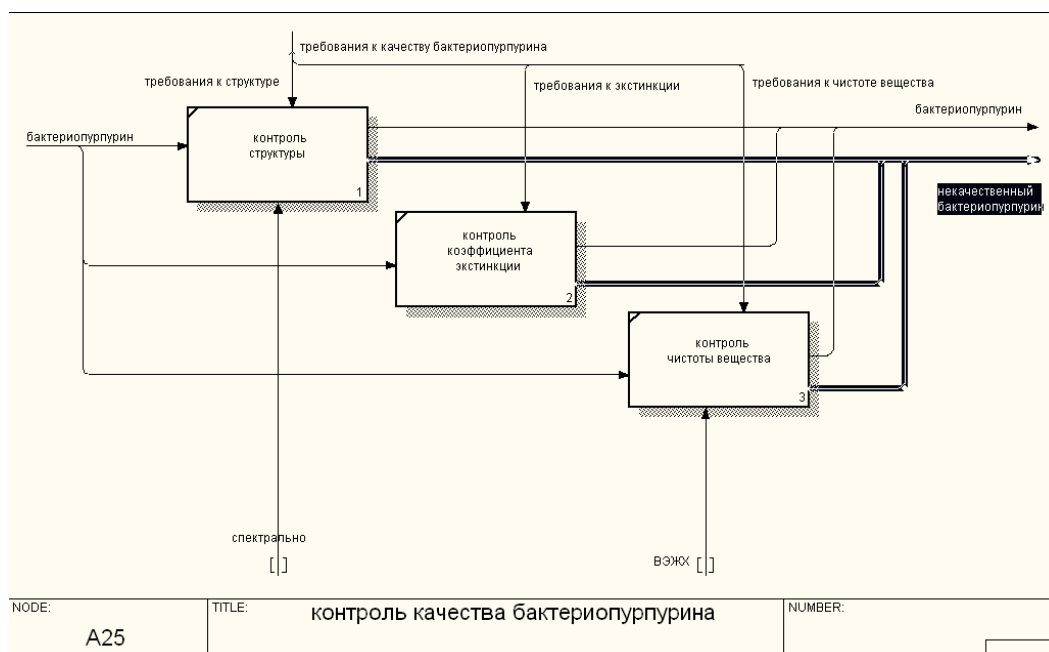


Рис. 4. Диаграмма уровня A25 «Контроль качества бактериопурпурина».

Как видно из диаграммы на рис.4, контроль качества бактериопурпурина состоит из 3 независимых процессов, на вход каждого из которых поступает произведенный бактериопурпурин. Для каждого из процессов контроля качества с помощью дуг с меткой «управление» определены требования к качеству, с помощью

дуг с меткой «механизм» – метод контроля качества.

Итоговая иерархическая структура, описывающая все этапы декомпозиции технологии производства ФС, представляет собой дерево. На рис. 5 приведены первые 3 уровня иерархии декомпозиции.

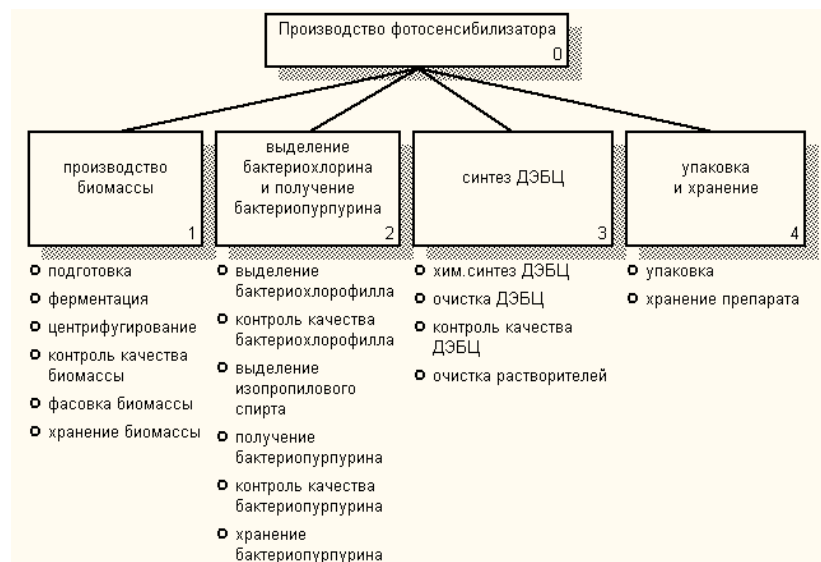


Рис. 5. Иерархическая диаграмма, описывающая первые 3 уровня декомпозиции.

5. Выводы

Анализ полученных диаграмм позволяет выделить ряд характерных особенностей описываемого технологического процесса:

- весь процесс производства сопровождается процедурами контроля качества продукции;
- для каждой технологической операции описаны необходимые материалы, результат ее

выполнения, исполнитель операции и документы, регламентирующие выполнение операции;

- для каждой процедуры контроля качества описаны документы, регламентирующие требования к качеству продукции;
- для каждой процедуры контроля качества с помощью дуг обратной связи описаны процессы, которые выполняются в случае несоответствия продукции предъявляемым требованиям.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bonnett R. Chemical aspects of photodynamic therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. 305 p.
2. Mac Donald I.J., Dougherty T.J.J. Basic principles of photodynamic therapy // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2001. V. 5. № 2. P. 105–129.
3. Красновский А.А. Первичные механизмы фотоактивации молекулярного кислорода. История развития и современное состояние исследований // Биохимия. 2007. Т. 72. № 10. С. 1311–1331.
4. Moan J. On the diffusion length of singlet oxygen in cells and tissues // J. Photochem. Photobiol. B. 1990. V. 6. P. 343–344.
5. Kondinova N.V., Pinthus J.H., Brandis A., Brenner O., Bendel. P., Ramon J., Eshhar Z., Scherz A., Salomon J. Photodynamic therapy with Pd-bacteriopheophorbide (TOOKAD): Successful *in vivo* treatment of human prostatic small cell carcinoma xenografts // Int. J. Cancer. 2003. V. 104. P. 782–789.
6. Mazor O., Brandis A., Plaks V., Neumark E., Rosenbach-Belkin V., Salomon Y., Scherz A. WST 11, a novel water-soluble bacteriochlorophyll derivative: cellular uptake, pharmacokinetics, biodistribution and vascular-targeted photodynamic activity using melanoma tumors as a model // Photochem. Photobiol. 2005. V. 81. P. 342–351.
7. Chen Y., Potter W.R., Missert J.R., Morgan J., Pandey R.K. Comparative *in vitro* and *in vivo* studies on long-wave-length photosensitizers derived from bacteriopurpurineimide and bacteriochlorin p6: Fused imide ring enhances the *in vivo* PDT efficacy // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. P. 1460–1473.
8. Grin M.A., Mironov A.F., Shtil A.A. Bacteriochlorophyll *a* and its derivatives: Chemistry and perspectives for cancer therapy // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2008. V. 8. № 6. P. 683–697.

9. Миронов А.Ф., Грин М.А., Ципровский А.Г., Дзарданов Д.В., Головин К.В., Феофанов А.В., Якубовская Р.И. Гидразиды в ряду бактериохлорофилла а, обладающие фотодинамической активностью, и способ их получения: пат. 2223274 РФ № 2002123618/04; заявл 04.09.2002; опубл. 10.02.2004, Бюл. № 4.
10. Mironov A.F., Grin M.A., Tsiprovskij A.G., Kachala V.V., Karmakova T.A., Yakubovskaya R.I. New bacteriochlorin derivatives with a fused N-aminimide ring // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. P. 725–730.
11. Миронов А.Ф., Грин М.А. Ципровский А.Г., Меерович Г.А., Меерович И.Г., Лощенов В.Б., Оборотова Н.А., Барышников А.Ю., Цыганков В.А. Фотосенсибилизатор на основе производного бактериохлорина р, способ получения производного бактериохлорина р и способ фотодинамической терапии с использованием этого фотосенсибилизатора: пат. 2411943 РФ № 2009113808/15; заявл. 14.04.2009; опубл. 25.08.2010.
12. ГОСТ Р ИСО 9000-2008. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. М.: Стандартинформ, 2008. 32 с.
13. Репин В.В., Елиферов В.Г. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. М.: РИА «Стандарты и качество», 2004. 408 с.
14. Григорьев Л.Ю., Корышев И.И. Стратегия компании и цели в области качества // Методы менеджмента качества. 2009. № 7. С. 10–17.
15. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.

FUNCTIONAL SIMULATION OF PRODUCTION OF A NEW 3-rd GENERATION PHOTSENSITIZER FOR PHOTODYNAMIC THERAPY OF CANCER

N.A. Mironova[@], E.V. Burlyueva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: nadyamiron@yandex.ru*

The paper is concerned with an important stage of the technology development of the third generation photosensitizer for photodynamic therapy of cancer with 800 nm absorption band. An important requirement of a process chain of obtaining of bacteriochlorin p N-ethoxycycloimide O-ethyloxime methyl ester is organization of reliable and efficient quality control of the original Rhodobacter capsulate biomass, its moisture content, concentration of the isolated bacteriochlorophyll a and conversion of the latter into bacteriopurpurin and its chemical modification into the target product along with the control of the intermediate products at every stage of the manufacturing process. When organizing the production, duration of the tests at each step of the process, accuracy and reliability of the quality monitoring should be the determining criteria. On the basis of functional modeling methodology there was created a complex of models in IDEF0 notation, describing production technology and quality control procedure of bacteriochlorin p N-ethoxycycloimide O-ethyloxime.

Key words: system analysis, functional modeling, decomposition, third generation photosensitizers, photodynamic therapy.

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ В ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТАХ ОПЕРАТОРА ЛАПЛАСА В ПОВЕРНУТОЙ СИСТЕМЕ КООРДИНАТ

А.Б. Чаадаев, инженер-исследователь

Лаборатория фосфорорганических соединений, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН,

Москва, 119991 Россия

e-mail: vdcentr@rambler.ru

Оператор Лапласа в повернутой системе координат («повернутый» оператор Лапласа) вводится в численном методе сеток вдоль диагональных линий. В данной работе сделана попытка использовать его для численного решения двумерного уравнения Пуассона. Обсуждаются преимущества и недостатки такого подхода и трудности, связанные с его реализацией.

Ключевые слова: уравнение Пуассона, конечно-разностный метод, краевая задача, «повернутый» оператор Лапласа, метод установления.

Исследуется уравнение Пуассона, имеющее точное решение, при граничных условиях, соответствующих этому решению. Как показано в [1], оператор Лапласа для дважды дифференцируемой функции $\Phi(x, y)$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2},$$

в обычной (декартовой) системе координат (x, y) равен оператору Лапласа

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2}.$$

В системе координат (x', y') , повернутой относительно исходной на произвольный угол α , выполняется равенство

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2}. \quad (1)$$

Другими словами: любая дважды дифференцируемая функция удовлетворяет дифференциальному уравнению (1), т.е. уравнение (1) имеет, в некотором смысле, фундаментальный характер.

В [1] это равенство было использовано для численного решения уравнения Пуассона

$$\Phi(x+\Delta x, y) + \Phi(x-\Delta x, y) + \Phi(x, y+\Delta y) + \Phi(x, y-\Delta y) - 0.5\Phi(x+\Delta x, y-\Delta y) - 0.5\Phi(x-\Delta x, y+\Delta y) - 0.5\Phi(x+\Delta x, y+\Delta y) - 0.5\Phi(x-\Delta x, y-\Delta y) - 2\Phi(x, y) = 0, \quad (5)$$

в которой шаги по пространству, при их равенстве, отсутствуют и организовать итерационный процесс по формуле

$$\Phi(x, y)_{\text{новое}} = (1-\alpha)\Phi(x, y)_{\text{старое}} + \alpha \Phi(x, y), \quad (6)$$

где $\Phi(x, y)$ – значение функции в рассчитываемой точке, вычисленное по формуле (5), α – демпфер. Такой демпфер для обеспечения устойчивости счёта был впервые введён Б.В. Алексеевым в работе [2]. Величина α выбирается экспериментально в пределах от 0 до 1.

Для примера рассматривалось уравнение (7)

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + f(x, y) = 0. \quad (2)$$

Функция источника $f(x, y)$ заменялась оператором Лапласа в повернутой на угол 45° системе координат

$$f(x, y) = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2}\right), \quad (3)$$

и численно в конечных разностях методом установления решалось дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y'^2}\right) = 0, \quad (4)$$

т.е. использовалось в конечно-разностном виде равенство (1).

Так как ошибки аппроксимации при численной реализации (4) входят с противоположными знаками, то суммарная ошибка аппроксимации становится меньше и полученное численное решение оказывается значительно ближе к точному, чем при использовании традиционного подхода.

В продолжение [1] отметим следующее:

1) вместо метода установления можно сразу для получения расчётной формулы использовать конечно-разностную запись уравнения (4)

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} - 0.25 \exp(-0.5 \cdot x) - 0.16 \cdot \exp(-0.4 \cdot y) = 0. \quad (7)$$

с граничными условиями:

$$\Phi(0, y) = 1.0 + \exp(-0.4 \cdot y), \quad \Phi(2, y) = \exp(-1.0) + \exp(-0.4 \cdot y),$$

$$\Phi(x, 0) = \exp(-0.5 \cdot x) + 1.0, \quad \Phi(x, 3) = \exp(-0.5 \cdot x) + \exp(-1.2), \quad (8)$$

имеющее точное решение:

$$\Phi(x, y) = \exp(-0.5 \cdot x) + \exp(-0.4 \cdot y), \quad (9)$$

и исследовалась зависимость численного решения от величины шага сетки по про-

странству. Были проведены расчёты для прямоугольной области $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$ с помощью предложенного метода и классического метода установления. Отклонение приближённого решения от точного (невязка) вычислялось по формуле где сумма бралась по всем расчётным точкам внутри области. Величина демпфера принималась равной 0.5. Шаг по времени

составлял $\Delta t = 0.257 \div 0.0000257$. Результаты расчётов приведены в таблице.

$$\sigma = \frac{\sum \left| \frac{\Phi_{\text{точное}} - \Phi_{\text{расчётное}}}{\Phi_{\text{точное}}} \right|}{(\text{число расчётных точек})} \quad (10)$$

Таблица 1. Результаты численного решения уравнения (7)

Шаг по пространству	Число расчётных точек внутри области	Невязка для предложенного метода	Невязка для метода установления
1.0	2	$2.054 \cdot 10^{-15}$	$7.069 \cdot 10^{-3}$
0.5	15	$7.969 \cdot 10^{-15}$	$5.900 \cdot 10^{-4}$
0.25	77	$3.774 \cdot 10^{-14}$	$7.183 \cdot 10^{-5}$
0.125	345	$5.853 \cdot 10^{-13}$	$1.584 \cdot 10^{-5}$
0.0625	1457	$7.599 \cdot 10^{-12}$	$3.402 \cdot 10^{-6}$
0.03125	5640	$9.710 \cdot 10^{-11}$	$6.672 \cdot 10^{-7}$

Из табл.1 видно, что точность расчётов по предложенному методу остаётся значительно выше, чем по классическому, во всём диапазоне изменения величины шага сетки, хотя поведение невязки противоположно классическому, а именно, она возрастает с уменьшением шага сетки;

2) увеличение точности решения уравнения Пуассона получается за счёт уменьшения точности задания функции источника с помощью «повёрнутого» оператора Лапласа, имеющего свою ошибку аппроксимации, что при решении ряда задач не всегда может быть оправдано;

3) функция источника, точное решение и граничные условия уравнения Пуассона взаимосвязаны и, судя по всему, при численном счёте, зная граничные условия, «повёрнутый» оператор Лапласа как бы восстанавливает из гранич-

ных условий одну из возможных функций источника, и численный счёт приводит к соответствующему этой функции точному решению уравнения Пуассона, т.е., в некотором смысле, решается обратная задача для уравнения Пуассона.

Предложенный подход может быть полезен при решении краевых задач, связанных с уравнением Пуассона, а также, возможно, привлечь других вычислителей к использованию оператора Лапласа в повёрнутой системе координат в своих расчётах.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой физики МИТХТ Б.В. Алексею за руководство этой работой, доценту кафедры А.С. Литвиновичу за обсуждение результатов и конструктивную критику предложенного подхода.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Чаадаев А.Б. Об одной особенности численного решения уравнения Пуассона // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 111–112.
2. Алексеев Б.В. Ламинарный пограничный слой у сублимирующей поверхности // Журн. вычислительной математики и математической физики. 1964. Т. 4. № 3. С. 512–524.

ON SOME POSSIBLE APPLICATIONS OF LAPLACE OPERATOR IN A REVOLVED COORDINATE SYSTEM FOR NUMERICAL CALCULATIONS

A.B. Chaadaev

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: vdcentr@rambler.ru

The Laplace operator in a revolved coordinate system (the “revolved” Laplace operator) is introduced in numerical mesh method along diagonal lines. In this paper an attempt is made to use it for numerical solution of the two-dimensional Poisson equation. Advantages and disadvantages of this approach and difficulties in its realization are discussed.

Key words: poisson equation, finite-difference method, boundary value problem, ‘revolved’ Laplace operator, method of transition to a steady state.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОНЯТИЯ «МОДЕРНИЗАЦИЯ» ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСТОЙЧИВОМУ РАЗВИТИЮ ХОЗЯЙСТВЕННОГО СУБЪЕКТА

***Ю.Г. Бородин, аспирант, *Е.И. Хабарова, заведующий кафедрой**

**кафедра Экономики и организации производства,*

***кафедра Прикладной экологии и безопасности труда*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: yuriy.borodin@gmail.com

Вывавшаяся динамичность процесса модернизации проиллюстрирована некоторыми высказываниями специалистов в этой области. В современных условиях предлагается рассматривать модернизацию на микроуровне, как стратегическое направление социо-эколого-экономического устойчивого развития предприятий.

Ключевые слова: модернизация, социо-эколого-экономическое развитие предприятия, устойчивое развитие.

Слово «модернизация» на слуху и на языке у многих. Тем не менее, трактовка этого понятия неоднозначна. Применительно к общественно-историческому развитию это – процесс перехода к более совершенным условиям жизнедеятельности с помощью ввода разных новых обновлений в технику, быту, политике, экономике и т.п., в ходе которых традиционные общества становятся прогрессивными и индустриально развитыми, благодаря использованию накопленного передовыми странами опыта и при технологической, политической и финансовой поддержке последних. Решающим фактором модернизации выступает преодоление, а также замена традиционных ценностей, препятствующих социальному изменению и экономическому росту, на ценности, мотивирующие хозяйствующих субъектов на инновационную деятельность – разработку, создание и распространение новых технологий и генерирование новых организационно-экономических отношений. Данная трансформация приводит к появлению и развитию передовых индустриальных технологий, а также соответствующих им политических, культурных, социальных механизмов, позволяющих указанные технологии поддерживать, использовать и управлять ими. Модернизационная метаморфоза редко протекает спокойно и равномерно; она оказывает воздействие на все социальные институты и всех членов общества. Из этого явствует, что термин «модернизация» подразумевает множество одновременных изменений на различных уровнях.

Таким образом, проблема модернизации занимает умы ученых различных специальностей, и каждая дисциплина вносит свой вклад в определение ключевых проблем модернизационного перехода. Социологи фокусируют внимание на изменениях типовых переменных и структурной дифференциации, “социальных реквизитах” демократического поведения. Экономисты, в свою очередь, изучают технологи-

ческую, инвестиционную, внешнеэкономическую, распределительную политику, подчеркивают значимость увеличения производственных инвестиций для достижения самоподдерживающегося экономического роста. Политологи в большей степени рассматривают роли партий, элит, групповых интересов в процессе политической мобилизации, существенное внимание уделяют влиянию традиций, ценностных установок на стремление поддерживать демократические институты [1]. В итоге модернизация становится междисциплинарной проблемой, все более и более дифференцируясь с течением времени, чтобы максимально точно описывать изменения, происходящие в мире.

Прочитируем несколько высказываний по теме «модернизация», отмечая ее динамический характер:

По мнению специалиста в области проблем развития Сирила Блэка «модернизация может быть определена как процесс, посредством которого исторически эволюционировавшие институты адаптируются к быстро меняющимся функциям, что отражает беспрецедентное расширение человеческих знаний, позволяющее осуществлять контроль над своим окружением, которое сопровождало научную революцию» [2]. По мнению Роберта Уорда, «модернизация ... опирается на «систематическое», непрерывное и целевое применение человеческой энергии для «рационального» контроля над природным и социальным окружением человека» [3]. Питер Бергер, полагает, что «модернизация включает рост и диффузию институтов, связанных с трансформацией экономики посредством технологий» [4]. С точки зрения Стивена Ваго «Модернизация – это процесс, посредством которого аграрные общества трансформируются в индустриальные. Данный переход влечет развитие передовой индустриальной технологии и политических, культурных, социальных механизмов, адекватных задачам под-

держания, руководства и использования данной технологии» [5].

Опираясь на идеи, высказанные Ш.Эйзенштадтом, А. Десаи приходит к выводу, что модернизация сопровождается [6]:

1) заменой силы человека или животного неодоушевленными источниками энергии, такими как пар, электричество или атомная энергия, которые используются в производстве, распределении, транспорте и коммуникации;

2) отделением экономической деятельности от традиционалистского окружения;

3) расширяющейся заменой орудий труда машинами и более сложными технологиями;

4) ростом в количественном и качественном отношении вторичного (промышленность и торговля) и третичного (обслуживание) секторов экономики при одновременном сокращении первичного (добыча);

5) растущей специализацией экономических ролей и кластеров экономической деятельности — производства, потребления и распределения;

6) обеспечением самоподдерживающегося роста в экономике (по меньшей мере, обеспечением роста, достаточного для одновременного регулярного расширения производства и потребления);

7) растущей индустриализацией.

Итак, в ходе модернизации все больше внимания начинает уделяться индустриализации, [4,5], которая, по словам Д.Эптера, создает новые роли и социальные институты на основе использования машин [7].

При этом модернизацию можно рассматривать на трех уровнях:

- макроуровень — разветвляющаяся на основе совокупности базисных инноваций смена лидирующих технологических укладов (примерно раз в 50 лет);
- мезоуровень — происходящая с периодичностью примерно в 10 лет смена поколений техники, обновление активной части основных фондов;
- микроуровень — постоянно происходящее обновление моделей и модификация продукции, совершенствование ее параметров на базе улучшающих инноваций в рамках промышленных предприятий.

Логично будет подвергнуть обсуждению модернизацию предприятий, исходно рассматривавшуюся, согласно М.Веберу, как процесс рационализации, в ходе которого хозяйствующие субъекты стремились максимально повысить собственную экономическую отдачу [8], в современных условиях как стратегическое направление социо-эколого-экономического устойчивого развития [9] структурных единиц хозяйственной деятельности государства, коими предприятия являются.

Модернизация промышленного предприятия предполагает использование передовой техники и прогрессивной технологии производства, рост его производственного потенциала, достигаемого путем постоянного совершенствования орудий производства и технологических процессов, создания новых видов материалов, применения новых источников энергетического обеспечения, сочетания этих процессов с передовыми методами организации труда и производства [10].

Кроме того, в последние годы фокус рассмотрения модернизационных процессов в экономике смещается с темы индустриализации на вопросы повышения конкурентоспособности продукции, на лучшее удовлетворение нужд потребителя.

Модернизация в широком смысле трактуется исследователями как синтез структурных, технологических и институциональных изменений в национальной экономике, направленных на повышение ее конкурентоспособности на внутреннем и мировом рынках [11]. В то же время «модернизация — есть усовершенствование, изменение соответственно требованиям современности — одна из важнейших составляющих перехода от закрытой экономики диктата производителя к эффективной рыночной структуре, ориентированной на удовлетворение нужд потребителя» [12]. Модернизация — есть скоординированные усилия по преодолению отставания в экономической и социальной сферах для сохранения конкурентоспособности страны, а также ее экономических и политических позиций на мировой арене [13].

Таким образом, можно заключить, что *модернизация промышленного предприятия — это процесс его трансформации в более современное состояние, характеризующееся использованием прогрессивных технологий и применением передовых методов организации труда и производства, приводящий к повышению конкурентоспособности.*

Ускорение научно-технического прогресса, возрастающая конкуренция и усиливающаяся борьба за потребителей требуют от предприятия пересмотра концептуальных положений в области долгосрочного планирования своей деятельности. Поэтому планирование становится целевым, когда ресурсы рассматриваются как средство достижения целей, а план представляет собой набор возможных альтернатив в соответствии с прогнозируемыми изменениями деловой окружающей среды. Данное направление получило название «стратегическое планирование». Однако с повышением неопределенности среды, окружающей предприятие, на первое место выходит необходимость в определении долгосрочных перспектив развития

предприятия и «стратегическое планирование» трансформируется в «стратегическое управление» [14].

Проблемы стратегического планирования, а затем и управления рассматривали многие западные – Альфред Д. Чандлер, Кеннет Эндрюс и Игорь Ансофф и отечественные ученые – В. М. Архипов, С. П. Болотов, О. С. Виханский, А. П. Градов. В соответствии с определением А. Чандлера «стратегия — это определение основных долгосрочных целей и задач предприятия и утверждение курса действий, распределение ресурсов, необходимых для достижения этих целей» [15]. И. Ансофф определяет стратегию в общем как «набор правил для принятия решений, которыми организация руководствуется в своей деятельности» [16]. С. Виханский подходит к определению стратегии следующим образом: «стратегия – это долгосрочное качественно определенное направление развития организации, касающееся сферы, средств и формы ее деятельности, системы взаимоотношений внутри организации, а также позиции организации в окружающей среде, приводящее организацию к ее целям» [17].

Исходя из приведенных подходов к определению стратегии, можно заключить, что стратегия – это определенное направление развития организации для достижения долгосрочных и краткосрочных целей ее деятельности и обеспечения ее эффективного функционирования.

Рассмотрим, как модернизация соотносится со стратегией предприятия. Исходя из вышеприведенных определений модернизации и

стратегии, а также учитывая, что главной целью создания и функционирования любого коммерческого предприятия является получение максимально возможной прибыли на вложенный в производство труд и капитал [18], можно заключить, что модернизация может рассматриваться в качестве направления стратегического развития предприятия.

На практике любая стратегия развития предприятия направлена на изменение состояния одного или нескольких элементов, характеризующих предприятие [19]:

- продукт (параметры выпускаемой номенклатуры продукции или оказываемых услуг),
- управление (параметры системы управления предприятием, а также структуры функционирования),
- рынок (параметры внешних условий функционирования предприятия, и места, занимаемого предприятием на рынке, то есть экономические и географические границы),
- финансы (параметры финансового и инвестиционного состояния предприятия).

Поскольку модернизация представляет собой комплексный процесс, в результате которого происходит улучшение положения предприятия во внешней среде, за счет изменения внутренних параметров, то будучи выбранной в качестве стратегии предприятия, она должна включать задачи по воздействию, в первую очередь на продукт, управление и финансы. В этом случае процесс модернизации предприятия может быть выражен следующим образом (рис. 1).

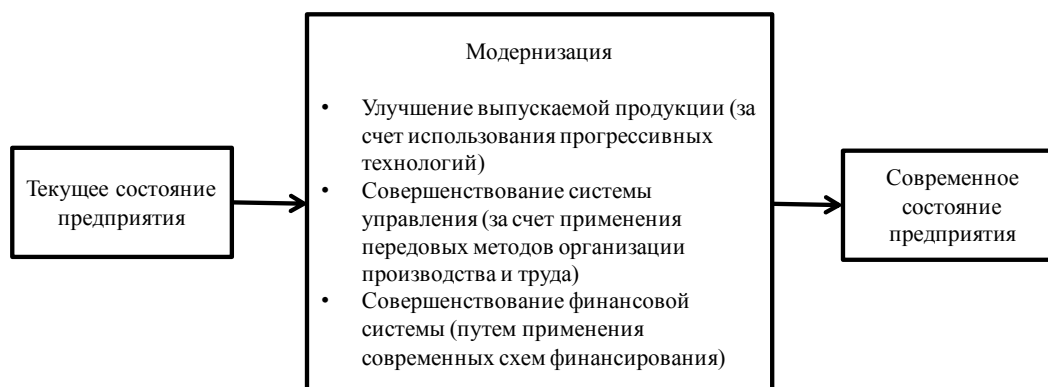


Рис. 1. Процесс модернизации промышленного предприятия.

За последние 20 лет отставание российской промышленности от конкурентов из развитых стран по производительности труда, доле продуктов с высокой добавленной стоимостью, энерго- и ресурсоемкости, степени экологичности практически не сократилось, а в ряде областей увеличилось. Все эти и многие другие факторы послужили причиной пересмотра направления развития России и в 2009 году Президент РФ, Д.А. Медведев в рамках ежегодного обращения к Федеральному собранию озвучил идею всесторонней модернизации [20]. Высшим руководством

страны был задан курс на создание «умной экономики, производящей уникальные знания, новые вещи и технологии». В своем послании Президент также отметил серьезную отсталость экономики России от мировых лидеров, ее сырьевую ориентацию, не учитывающую реальные потребности людей. Для выживания в современном мире необходима модернизация и технологическое обновление всей производственной сферы. России необходима модернизация на основе инноваций – от развития рынка идей, изобретений открытий будет зависеть будущее страны.

Среди приоритетов модернизации Президент отметил следующие:

- развитие медицинской техники, технологий и фармацевтики;
- развитие ядерной энергетики;
- развитие стратегических и информационных технологий;
- развитие космических и телекоммуникационных систем;
- радикальное повышение энергоэффективности.

Однако перечень государственных задач не ограничивается выделенными пятью направлениями, «правительство должно активно проводить программы развития и других секторов экономики, ориентируясь на повышение доли добавленной стоимости, производимой внутри страны». В своем послании Президент очень четко определил, что модернизация в России должна базироваться на инновациях и осуществляться комплексно, захватывая все сектора экономики.

Нынешнее руководство страны также уде-

ляет повышенное внимание вопросам модернизации. В 2012 году Президент России В.В. Путин создал Совет при президенте РФ по модернизации экономики и инновационному развитию России, который заменил комиссию при президенте РФ по модернизации и технологическому развитию экономики. Данный шаг подчеркивает особую важность именно инновационного, прорывного развития для выхода России в лидеры мировой экономики.

Технологическая отсталость сегодня обуславливает рост загрязнения и деградацию окружающей среды, истощение природных ресурсов и нарушение баланса биосферы, что ведет к снижению качества жизни населения. Эти факторы определяют суть модернизации, которая состоит в обеспечении технологического прогресса для экономического развития и экологической безопасности [21].

Важным моментом является тот факт, что сегодня экология неразрывно связана с экономикой и именно экологические требования определяют направления модернизации экономики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Побережников И.В. Модернизация: определение понятия, параметры и критерии // Проект Ахей. URL: http://mmj.ru/history_theory.html?&article=112&cHash=b4600c3eeb (дата обращения 03.03.2013).
2. Black C. The Dynamics of Modernization. A Study in Comparative History. NY: Harper Colophon Books, 1975. 207 p.
3. Welch C.E. Political Modernization: A Reader in Comparative Political Change. Belmont, CA: Wadsworth, 1971. 383 p.
4. Berger P.L., Berger B., Kellner H. The Homeless Mind: Modernization and Consciousness. NY: Random House, 1973. 232 p.
5. Vago S. Social Change. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1989. 438 p.
6. Desai A.R. Need for Revaluation of the Concept // Comparative Modernization: A Reader / Ed. by C.E. Black. NY, London: The Free Press, 1976. 441 p.
7. Apter D. The Politics of Modernization. Chicago: University of Chicago Press, 1965. 428 p.
8. Вебер М. «Объективность» социально-научного и социально-политического познания / В кн. Вебер М. Избранные произведения. М.: Прогресс, 1990. С. 345–415.
9. Сухорукова С.М., Сухоруков П.В., Хабарова Е.И., Пронин И.С., Тумин В.М. Экологический менеджмент в условиях глобализации экономики. М.: КолосС, 2009. 216 с.
10. Быковский В.В., Ильичев В.М. Управление процессами модернизационного развития промышленных предприятий // Вестник Тамбовского гос. техн. ун-та. 2012. Т. 18. № 4. С. 1090–1094.
11. Шмырова Н.В. Модернизация Российской экономики и основные пути ее осуществления в современный период // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 3 (2). С. 639–643.
12. Балабанова Е.С., Грудзинский А.О., Кудряшов Ю.Г. Модернизация предприятий: факторы и направления // Социологические исследования. 2002. № 6. С. 18–28.
13. Иноземцев В.Л. Модернизация России: условия, предпосылки, шансы // Сб. статей и материалов. Вып. 1 / Под ред. В.Л. Иноземцева. М.: Центр исследований постиндустриального общества, 2009. 240 с.
14. Стратегический менеджмент / Под ред. А.Н. Петрова. СПб.: Питер, 2005. 496 с.
15. Chandler A.D. Strategy and Structure: A. Chapter in the History of Industrial Enterprises. Cambridge: Mass, MIT. Press, 1962. 468 p.
16. Ансофф И. Стратегическое управление. М.: Экономика, 1989. 519 с.
17. Виханский О.С. Стратегическое управление: учебник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Гардарики, 1998. 296 с.
18. Экономика предприятия (фирмы): учебник / Под ред. проф. О.И. Волкова и доц. О.В. Девяткина. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИНФРА-М, 2007. 601 с.
19. Хрусталева Б.Б., Демьянова В.С. Теоретические и методические основы формирования стратегии развития предприятия // Экономика и управление народным хозяйством (в

строительстве). Известия КГАСУ. 2012. № 2 (20). С. 261–266.

20. Послание Федеральному Собранию Российской Федерации, 2009. URL: <http://xn--d1abbgf6aiiy.xn--p1ai/transcripts/5979> (дата обращения 03.03.2013).

21. Захаров В.М. Модернизация экономики и устойчивое развитие // Бюлл. Института устойчивого развития Общественной палаты РФ. 2011. № 55. С. 4–8.

INTERPRETATION OF THE CONCEPT OF «MODERNIZATION» IN THE CONTEXT OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF ECONOMIC ENTITY

Yu.G. Borodin[@], E.I. Khabarova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: yuriy.borodin@gmail.com

Several definitions of modernization "in general" were considered in order to develop an understanding of modernization at the level of a particular company (micro level). Modernization is a process of transforming a company into more modern condition characterized by the use of advanced technologies and the application of good practices of labor and production, leading to increased competitiveness. Today companies are under the influence of an ever-changing environment and increasing competitive pressures. This leads to the necessity of determining the long-term prospects, or "strategic management", and to ensure competitive advantages in the future. Companies should consider modernization as a strategy of development. The situation in Russia in the last decade requires the action of the modernization of economy by modernizing its structural units – companies, according to the statements of the top officials of the country, paying attention to the complexity of the modernization and the need to involve all sectors of the economy in the process. Additionally, because the technological backwardness leads to increased negative impacts on the environment, modernization should be considered in the context of sustainable development.

Key words: *modernization, socio-ecological-economic sustainable development of the enterprise, sustainable development.*

ПРОБЛЕМА ВОЗМЕЩЕНИЯ ПРОШЛОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА

С.М. Сухорукова, профессор, М.В. Баякин, старший преподаватель,

А.М. Погорелый, старший преподаватель

кафедра Эколого-экономического анализа технологий

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: sukhorukova@inbox.ru

В статье анализируются недостатки существующего подхода к определению размера прошлого экологического ущерба, а также проблемы поиска денежных средств для оплаты мероприятий по очистке территории от загрязнения. Для предотвращения экологического риска для здоровья следующих поколений предлагаются эколого-экономические принципы, на которых следует строить политику Зеленой промышленности. Эти принципы должны использоваться для экологизации правомочий собственности, лицензирования, а также налогообложения и штрафования. Даются примеры решения некоторых проблем, связанных с возмещением прошлого экологического ущерба в европейских странах.

Ключевые слова: зеленая промышленность, прошлый экологический ущерб, эколого-экономические принципы, экологически устойчивое развитие.

При выборе территории для строительства новых промышленных предприятий нередко встают эколого-экономические проблемы, связанные с прошлой хозяйственной деятельностью. Это - проблемы, сохранившие риск заболеваемости для населения и требующие затрат для очистки территории от загрязнений. Если не будут проведены мероприятия по решению этих проблем и ликвидации загрязнения, то за это и генетически и экономически будут расплачиваться следующие поколения россиян, т.е. сохранятся отрицательные темпоральные экстерналии. Но, к сожалению, деятельность по ликвидации загрязнения, вызванного прошлой хозяйственной деятельностью, по ряду причин в Российской Федерации связана с определенными затруднениями. Главной причиной этого обстоятельства является вопрос о субъекте экономической ответственности за прошлый экологический ущерб и возникающих отсюда проблемах при поиске денежных средств для ликвидации загрязнения. Трудность представляет также оценка риска заболеваемости населения для обоснования очистки территории от загрязнения, вызванного прошлой хозяйственной деятельностью. Чтобы определить степень риска для здоровья людей, проживающих около загрязненной территории, используются два коэффициента:

- коэффициент, который определяется как отношение средней продолжительности жизни населения, проживающего на исследуемой территории к средней продолжительности жизни по стране;
- коэффициент, который определяется как отношение количества здорового потомства к общему приросту населения на исследуемой территории.

Но эти коэффициенты страдают явной недостаточностью, поскольку последствия от за-

грязнения среды нельзя ограничить (локализовать) ни в пространстве, ни во времени. Движение подземных вод и атмосферных потоков, а также пищевые (трофические) цепи распространяют загрязнение сначала в масштабах региона, затем страны и, в конце-концов биосферы, и степень риска заболеваемости людей оказывается значительно выше. Локальный подход при определении вышеназванных коэффициентов часто позволяет отказаться от самой постановки вопроса по очистке загрязнения многих территорий.

Далее. Закон «Об охране окружающей природной среды» (2002 г.) предусматривает возмещение вреда, причиненного здоровью граждан неблагоприятным воздействием окружающей среды (ст. 89). Но в каком размере определяется компенсация этого ущерба? В Российской Федерации отсутствует общепринятая методика для оценки экономического ущерба от заболеваемости населения при воздействии загрязненной в прошлом территории. Используются, как правило, методики регионального или внутрикорпоративного применения, в которых обычно учитываются:

- затраты населения на обращение к врачу и приобретение лекарств;
- затраты населения на вынужденное стационарное лечение;
- затраты на санаторно-курортное лечение;
- затраты на оплату больничных листов;
- затраты на выплату по случаю потери кормильца;
- затраты на ритуальные услуги [1].

Но недостаточность такого перечня затрат состоит в том, что в нем учитываются затраты, осуществляемые в пределах жизни одного поколения, а мутагенные последствия, обусловленные загрязнением среды, могут проявляться через несколько поколений. Несмотря на то, что

методика стоимостной оценки ущерба от влияния опасной природной среды на здоровье населения постоянно улучшается, [2] пока нет методики для оценки влияния загрязненной среды на здоровье следующих поколений, и отсюда возникает существенная заниженность суммы ущерба. Создание методики с целью преодоления этого недостатка требует привлечения специалистов в сфере генетики.

Что касается самой ликвидации загрязнения, то это требует разработки химико-технологического решения, приобретения соответствующего оборудования и т.д. — т.е. значительных расходов. И тут возникает проблема источников для погашения необходимых расходов. Эта проблема для ряда территорий стоит очень остро. Так неотложную задачу представляет очистка территории бывшего «Средне-Волжского завода химикатов» (город Чапаевск). Накопленные за прошлые годы токсичные вещества из шламонакопителей проникают в подземные воды, а в результате смыва экотоксикантов с территории бывшего завода река Чапаевка стала одной из самых загрязненных рек Самарской области. Как отмечает меди-цинская статистика, в настоящее время среди местного населения не прекращается рост экогенных заболеваний (онкология, болезни эндокринной системы и т.д.). Страдает население и рядом расположенных поселков Кизнер, Щучье, Горный в связи с ликвидацией химического оружия согласно Конвенции «О запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» (1994 г.) Ратификация этой Конвенции Государственной Думой Российской Федерации в ноябре 1997 г. обязала Россию к выполнению ряда требований, связанных с уничтожением запасов химического оружия и конверсией бывших предприятий по его производству. Среди требований - обеспечение безопасности для проживания людей и защита окружающей среды [3].

Право на благоприятную окружающую среду провозглашается в статье 42 Конституции Российской Федерации (1993 г.). Но при реализации этого законного права, повторяем, встает вопрос: кто должен оплатить ликвидацию загрязнения, связанного с прошлой хозяйственной деятельностью? Согласно существующему законодательству при наличии действующих предприятий затраты на проведение компенсационных мероприятий должны покрываться за счет доходов предприятия-загрязнителя. Но для предприятия, которое уже ликвидировано, принцип «загрязнитель платит» не применим и не только за давностью срока: встает также вопрос, кого привлекать к экономической ответственности за экологический ущерб, если предприятие выполняло государственное задание?

В настоящее время экономическая сторона прошлого экологического ущерба заметно актуализируется, поскольку частные предприниматели не соглашаются нести расходы по очистке от загрязнения, к которому не имели отношения. Они отказываются инвестировать средства на загрязненных территориях даже при наличии инфраструктуры: автомагистралей, ТЭЦ и т.д. Поэтому ликвидация риска от загрязнения падает на региональный бюджет, размер которого не позволяет улучшить экологическую ситуацию. В порядке обсуждения можно предложить такой выход: средства для ликвидации риска от прошлого экологического ущерба должны обеспечиваться за счет поступлений от организаций, экспортирующих природные ресурсы, поскольку закрытие многих заводов в 1990-х гг. связано с потерей их доступа к отечественному сырью*.

А как решаются проблемы с поиском средств на ликвидацию риска от прошлого экологического ущерба в европейских странах?

В Германии при поиске средств на мероприятия по очистке загрязненных территорий акцент делается на частный сектор. Собственник земли, если ее загрязнение угрожает безопасности людей, обязан принять меры по ее рекультивации за свой счет. На землях бывшей Германской Демократической Республики очистка загрязненных территорий финансируется государством в рамках программ по реконструкции заброшенных объектов. Причем специальные природоохранные органы контролируют выполнение восстановительных работ, когда покрытие расходов осуществляется из государственного бюджета. В Великобритании при очистке загрязненных территорий органы местной власти обязаны не только выявлять загрязненные участки, но и контролировать проведение восстановительных мероприятий: они имеют право на взыскание штрафов в пользу местного бюджета, когда новый собственник отказывается от очистных мероприятий. В Бельгии существует специальное Агентство по обращению с отходами, которое составляет реестр загрязненных территорий и при каждой сделке по передаче прав собственности на землю выдает сертификаты о состоянии почвы. Если загрязнение достигает концентрации, превышающей нормативные пределы и необходимо выполнить восстановительные работы,

* В данной статье не рассматривается такой социальный ущерб от закрытия предприятий, как снижение уровня профессионального образования занятого населения, поскольку на уровне банкротства оказались самые наукоемкие отрасли промышленности. Ущерб от того, что экономика в 1990-х гг. стала и «грязнее» и «глупее» ложится на будущие поколения, и его нельзя будет компенсировать никакими выплатами.

то затраты, связанные с ними, включаются в цену контракта по купле-продаже земли.

Новые собственники за очистку территории от загрязнения иногда получают экономическую поддержку государства через снижение налогов. Кроме того, поскольку в этих странах в результате кризиса, разразившегося в 2008 году, наблюдается экономический спад, то государство иногда все расходы берет на себя, если при этом гарантируется увеличение рабочих мест. Практикуется и создание целевых государственных фондов для покрытия затрат в случаях загрязнения, не влекущего за собой ответственности для собственника (например, в чрезвычайных ситуациях).

В странах Центральной и Восточной Европы (на постсоциалистическом пространстве) иностранные инвесторы не желают брать на себя ответственность за загрязнение, которого они не причиняли, и получают возмещение затрат от государства. Тем предпринимателям, которые приобрели промышленные объекты в процессе приватизации 1990-х гг., такая помощь от государства не предлагается. Например, в Польше проблемы прошлого экологического ущерба в процессе приватизации сразу решались посредством передачи ответственности новому собственнику. И только в отдельных случаях сумма затрат, необходимая для проведения мероприятий по очистке, перечислялась государством новому собственнику на специальный счет. В Чехии ответственность за безопасность территории полностью должен нести новый собственник, который приобрел права собственности на объект со всеми его обременениями. В Болгарии важную роль играет государство, создавая специальные структуры для решения экологических проблем, порожденных предшествующей хозяйственной деятельностью, и принимая на себя расходы для проведения работ по очистке загрязненных территорий. Но, в основном, практически во всех европейских странах ликвидация риска от прошлого экологического ущерба возлагается на нового собственника. При этом существуют стандарты качества почв и воды на основе критерия «пригодности для конкретного вида функционального использования», которые помогают определить, какие именно восстановительные работы нужно будет организовать и какие суммы расходов придется оплатить новому собственнику.

Обязательность ликвидации риска от прошлого экологического ущерба в европейских странах обеспечивается посредством лицензирования, налогообложения, штрафования и т.д., построенных в соответствии с Программой по переходу к Зеленой промышленности. На это работают и кредитные учреждения. Так многие банки отказывают в предоставлении кредитов

тем предприятиям, которые не проходят предварительной экологической экспертизы по состоянию производства и прилегающей территории. Дело в том, что при обнаружении экологической опасности предприятию придется выделять средства на природоохранные цели, и это может привести к задержке в погашении кредита. В случае же закрытия этого предприятия именно банк отвечает за ликвидацию негативных последствий прошлой хозяйственной деятельности: за рекультивацию земель, за утилизацию накопленных отходов, за восстановление чистоты речных водоемов и т.д. Но, многие зарубежные банки в процессе кредитования пытаются не только учитывать, но и регулировать экологическую ситуацию в тех районах, где расположены их клиенты-заемщики. Так некоторые банки выдают льготные кредиты на энергосберегающие и водосберегающие проекты. И не только в сфере производства. Снижение расходов на коммунальные услуги (воду, электроэнергию) экономит средства владельцев домов, давая им возможность возвращать кредиты, снижая риск невыполнения обязательств перед банком. Поэтому банки предлагают более дешевые кредиты на приобретение домов с энергосберегающим и водосберегающим оборудованием, на проекты по использованию возобновляемых источников энергии (ветер, солнце), развитию сельского хозяйства без применения химикатов. Такую работу банков, стимулирующих природопользование экологически безопасное для будущих поколений, определяет целая система законодательных актов. Не менее важны и такие соображения акционеров банков как позиционирование на рынке экологически безопасных инвестиций. Этому способствует общественное мнение – существующий в зарубежных странах климат ожидания экологической безопасности национальной экономики. Такому климату способствуют и СМИ, повышая престиж банков, получающих бренд «Этических» или «Зеленых». В результате банки стремятся участвовать в проектах с высоким уровнем природоохранной ответственности, ибо риск возможных потерь, репутационного ущерба, контроль со стороны населения – все это важные факторы экологизации банковской деятельности. Помимо зеленых банков, существуют и так называемые “Ethical or Environmental Investment” инвестиционные фонды. Предприятия, в акции которых эти фонды инвестируют свои средства, получают финансовую поддержку при ликвидации риска заболеваемости для населения от прошлого экологического ущерба [4].

В ликвидации риска от прошлого экологического ущерба в западных странах активно участвует и молодежь. Так движение волон-

теров «Let's Do It!» объявило о проведении Всемирной уборки с 24 марта по 25 сентября 2012 г. На уборку вышли миллионы молодых людей, используя «мусорную» электронную карту для сбора информации о характере и месте нахождения отходов [5]. Благодаря этому появился ряд практических решений по ликвидации обнаруженных накоплений отходов.

В нашей стране Постановлением Правительства РФ от 27.01.2009 № 53 «Об осуществлении государственного контроля в области охраны окружающей среды» были утверждены правила, устанавливающие порядок контроля за деятельностью в сфере обращения с отходами. Но эти правила, как правило, (простите за тавтологию) не выполняются. И, видимо, пока не будут приняты меры по изъятию лицензий у таких предприятий, риски для здоровья будущих поколений будут нарастать. Однако, переход к экологически безопасному развитию нельзя строить на компенсационных мерах, применяемых лишь по факту обнаруженного загрязнения. Для превентивного решения проблемы требуется изменение сложившегося подхода не только к определению размеров экологического риска и ущерба, а также и экономической за него ответственности. Стратегическая политика Зеленой промышленности изначально не должна допускать экологического ущерба, построив согласование экологических и экономических требований на следующих принципах.

- «Принцип приоритетности требований экологической безопасности на долгосрочную перспективу при определении текущей экономической эффективности промышленного природопользования». Этот принцип требует учета того, что отрицательные экологические последствия загрязнения среды могут проявляться через некоторое время и будущие эколого-экономические издержки приведут к падению эффективности производства, хотя в текущий момент на прибыльности природопользования это не отражается.

- «Принцип долгосрочной ответственности», при котором компенсация экологического ущерба осуществляется не только за уже причиненный вред, но и за последствия, которые наступят в будущем».

Эти и другие эколого-экономические принципы [6] должны обеспечить такую направ-

ленность промышленной политики, которая сократит экологические проблемы, оставляемые нами для будущих поколений. Эти эколого-экономические принципы должны использоваться при экологизации полномочий собственности и размещении промышленных предприятий, а также при формировании налогов, платежей, штрафов, условий кредитования инвестиций. Для конкретных случаев эти принципы должны иметь свой набор показателей, соответствующих конкретным производственным и природным условиям. Но для реализации этих принципов должна существовать институциональная система, охватывающая всю экономику, а также науку и образование. И медлить с формированием такой институциональной системы нельзя, поскольку Эксперты ЮНЕСКО и Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), которые регулярно проводят исследования по жизнеспособности народов в зависимости от экологической ситуации в стране, считают, что выживаемость россиян достигла критической отметки. Индекс, который характеризует возможность сохранения генофонда народа в условиях существующей экологической обстановки (по пятибалльной шкале) в России составляет всего 1,5 балла.

Без создания такой институциональной системы нельзя рассчитывать на успешную реализацию Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба на 2014 – 2025 годы», концепция которой разрабатывается в соответствии с «Основами государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года», где одной из центральных задач государственной политики является восстановление нарушенных естественных экологических систем и ликвидация экологического ущерба, связанного с прошлой экономической и иной деятельностью. Началась организация работ по оценке и поэтапной ликвидации экологических последствий прошлой экономической и иной деятельности. Успешное решение данной задачи является одним из условий достижения цели Концепции долгосрочного социально-экономического развития Российской Федерации до 2020 года по улучшению качества окружающей среды и экологических условий жизни человека [7].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ревич Б.А., Сидоренко В.Н. Методика оценки экономического ущерба здоровью населения от загрязнения атмосферного воздуха: пособие по региональной политике / Под ред. В.М. Захарова, С.Н. Бобылева. М.: Агрополь, ЦЭПР, 2006. 89 с.
2. Мекуш Г.Е. Экологическая политика и устойчивое развитие: анализ и методические подходы. М.: Экономика, 2011. 255 с.
3. Шкодик П.Е., Желтобрюхов В.Ф., Клаучек В.В. Эколого-гигиенические аспекты проблемы уничтожения химического оружия. Волгоград: ВолГУ, 2004. 236 с.

4. Сухорукова С.М., Сухоруков П.В., Хабарова Е.И., Пронин И.С., Тумин В.М. Экологический менеджмент в условиях глобализации экономики. М.: КолосС, 2009. С. 128–144.
5. О Всемирной уборке 2012: www.letsdoitworld.org/countries
6. Сухорукова С.М. Эколого-экономическое направление в России (XVIII–XXI вв.). – М.: Издательский дом «Орион», 2010. С. 325–328.
7. Разработка проекта ФЦП по ликвидации прошлого экологического ущерба. – Сайт Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации: <http://www.mnr.gov.ru/activities/list.php>

THE PROBLEM OF COMPENSATING PAST ECOLOGICAL DAMAGE

S.M. Sukhorukova[@], M.V. Bayukin, A.M. Pogoreliy

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: sukhorukova@inbox.ru

The article reveals the contents of ecological-economic information, which is necessary for economic growth in the field of nature management when preserving ecological sustainability of biosphere. The article demonstrates the fact that violation of the bio-geo-chemical unity of the biosphere results in ecological diseases. Besides, economic efficiency of production slows down due to the increase of ecological-economic costs. As a solution of the problem the author's position for including standards of cosmic ecology into ecological-economic information is proposed.

Key words: *green industry, last ecological damage, ecological-economic principles, sustainable development.*