

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

1/2012

февраль

Научно-технический
журнал

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

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
проф. В.С. Тимофеев
Зам. главного редактора:
проф. А.К. Фролова
проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
доц. Р.Р. Биглов
проф. Д.В. Дробот
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. Л.А. Серафимов
проф. С.М. Сухорукова
проф. В.А. Тверской
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАН В.И. Швец
доц. В.Д. Юловская

Международная
редакционная коллегия:
проф. К.А. Кордона
(Carlos A. Cardona),
Колумбия
проф. Т. Пакканен
(Tapani Pakkanen),
Финляндия
проф. А. Трохимчук
(Andrzej W. Trochimczuk)
Польша

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аль-Вадхав Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе 3

Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. О комплексных соединениях бромид самария с карбамидом 19

Головизин В.С., Левченко Л.М., Трубин С.В., Саланов А.Н., Серкова А.Н. Сорбция платинохлористоводородной кислоты модифицированными углеродными материалами 23

Мельников А.П., Ловчиновский И.Ю., Шорин С.В., Зайцев Н.К. Определение перренат-иона в технологических и природных объектах методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит–электролит 29

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А. Математическое моделирование равновесия жидкость–пар в системе продуктов синтеза оксида пропилен в среде метанола 34

Захаров М.К., Моханд Аббаси. Сравнение затрат теплоты на ректификацию при различных состояниях исходной бинарной смеси 40

Носов Г.А., Попов Д.А., Казеева Н.И., Яковлев Д.С. Очистка веществ от примесей путем их перекристаллизации с использованием бинарных растворителей 44

Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей 49

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Есипов Д.С., Есипова О.В., Зиневич Т.В., Горбачева Т.А., Невредимова Т.С., Крушинский А.Л., Кузнецов В.С., Реутов В.П. Анализ содержания 8-оксо-2'-дезоксигуанозина в ДНК клеток мозга крыс при изучении защитного действия кортексина 59

Хлебников В.К., Вишвасрао Х.М., Сокольская М.А., Кабанов А.В. Водорастворимые магнитные наночастицы как потенциальные агенты для магнитной гипертермии 64

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Карташов Э.М. Теория теплового удара на основе обобщенной модели динамической термоупругости 69

Ломовский В.А., Коровайцева Е.А. Влияние изменяемости параметров сечений стержней на их динамические характеристики 73

Медведков М.С., Колыбанов К.Ю., Брыкин С.Н., Якушев С.А. Разработка единого хранилища информации системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов 78

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Дорофеев К.Н., Сухорукова С.М., Панова С.А. Социо-эколого-экономическая политика внедрения химико-технологических инноваций 81

Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Особенности эксергетического анализа энергоресурсосберегающих систем водного хозяйства 84

Мандыч И.А., Люкманов В.Б. Возможность использования сетевых планов для решения экологических проблем реконструкции систем водоснабжения 89

Самбурский Г.А. Эколого-экономический подход к оптимизации водоочистных сооружений 93

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ФЕСТИВАЛЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ТВОРЧЕСТВА МОЛОДЕЖИ ЗАО, г. Москва – 2011 95

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ 113

Vestnik MITHT

1/2012

Редакция:

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

Адрес редакции:

119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
15.02.2012 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ №24.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, ул. акад. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- Al-Wadhaf Hussein Ali.* Carbon supports and synthesis of palladium catalysts supported on them 3
- Alikberova L.Yu., Albov D.V., Bushmeleva A.S., Fedorova G.A., Kravchenko V.V., Rukk N.S.* About samarium bromide – carbamide complexes 19
- Golovizin V.S., Levchenko L.M., Trubin S.V., Salanov A.N., Serkova A.N.* Study of chloroplatinic acid sorption by modified carbon materials 23
- Melnikov A.P., Lovchinovskiy I.J., Shorin S.V., Zaytsev N.K.* Determination of perhenate ion in industrial and natural solutions by the means of voltammetric ion-selective electrodes 29

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A.* Mathematical modelling of vapor–liquid equilibrium in system of products of propylene oxide synthesis in a methanol medium 34
- Zakharov M.K., Mohand Abbasi.* Comparison of heat input for rectification at various states of the initial binary mixture 40
- Raeva V.M., Serafimov L.A., Stepanov V.N.* The analysis of structure – excess thermodynamic property diagrams of ternary mixtures 44
- Nosov G.A., Popov D.A., Kazeeva N.I., Yakovlev D.S.* Removal of impurities from substances by recrystallization with the use of binary solvents 49

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- Esipov D.S., Esipova O.V., Zinevich T.V., Gorbacheva T.A., Nevredimova T.S., Krushinsky A.L., Kuzenkov V.S., Reutov V.P.* 8-Oxo-7,8-dihydro-2'-deoxyguanosine values measured in brain DNA of rats upon investigating cortixin protective action 59
- Khlebnikov V. K., Vishwasrao H. M., Sokolskaya M.A., Kabanov A.V.* Water-soluble magnetic nanoparticles as potential agents for magnetic hyperthermia 64

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

- Kartashov E.M.* Theory of thermal shock based on the generalized dynamic thermoelasticity model 69
- Lomovskoy V.A., Korovaitseva E.A.* Effect of variability of parameters of cross-sections of rods on their dynamic performance 73
- Medvedkov M.S., Kolybanov K.Yu., Brykin S.N., Yakushev S.A.* Development of an integrated information storage of the system of the state accounting and control of radioactive substances and radioactive waste 78

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

- Dorofeev K.N., Suhorukova S.M., Panova S. A.* Socio-ecological-economic policy of introduction of chemical-technological innovations 81
- Kashina O.V., Bushuev M.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A.* The peculiarities of exergy analysis of energy-resource-saving water management systems 84
- Mandych I.A., Lyukmanov V.B.* Possibility of using network plans for solving ecological problems of water supply systems reconstruction 89
- Samburskiy G.A.* Ecological and economic approach to wastewater treatment facilities 93

- Abstracts of reports made on the III Festival of scientific-technical creative work of young people of the West Administrative District** 95

- RECOMMENDATIONS FOR AUTHORS** 113

УГЛЕРОДНЫЕ НОСИТЕЛИ И СИНТЕЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Х.А. Аль-Вадхав, аспирант

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: al-zeer@mail.ru

Данный обзор посвящен изучению методов синтеза палладиевых гетерогенных катализаторов на углеродных носителях. Обзор состоит из 3 частей: в первой части рассмотрены различные группы углеродных носителей; во второй – методы активации углеродных носителей; в третьей части обсуждены методы приготовления палладиевых катализаторов на углеродных носителях.

This review is devoted to the synthesis of palladium heterogeneous catalysts on carbon supports. The review consists of three parts. In the first part different types of carbon supports are explored. The second part is devoted to methods of activation of carbon supports, and in the third part methods of preparation of palladium catalysts supported on carbon are investigated.

Ключевые слова: углеродные носители, активация, поверхность, нанокатализаторы, палладий, частица, метод, восстановление.

Key words: carbon supports, activation, surface, nanocatalysts, palladium, particle, method, reduction.

Введение

Интенсивное развитие производства продуктов нефтехимии и органической химии, лекарств, биологически активных соединений, красителей определяет постоянный интерес науки и промышленности к палладиевым катализаторам [1, 2]. Приготовление катализаторов предполагает использование носителей, в качестве которых служат, например, оксиды алюминия, магния, кремния, бария, гидроксиды и соли металлов, цеолиты и т.д. [3]. Важное место среди носителей для приготовления палладиевых катализаторов занимают углеродные материалы [1, 2]. Хорошо развитая каталитическая химия палладия, включающая реакции гидрирования, дегидрирования, изомеризации, гидрогенолиза и др. [4], а также разнообразие углеродных материалов с широким спектром свойств позволили создать большой набор палладиевых катализаторов на углеродных носителях [1].

Палладиевые катализаторы на углеродных носителях в настоящее время нашли широкое применение в процессах органического синтеза. Основными инструментами для оптимизации их свойств стало варьирование структурных характеристик палладия (дисперсность, форма частиц, распределение по зерну носителя) и свойств углеродного носителя (размер гранул, пористость, удельная поверхность и т.д.). Хотя в обзоре [5] и оригинальных публикациях [6, 7] предприняты попытки установления строения катализаторов палладия на угле, однако полной ясности в вопросе о том, как создать палладиевый катализатор с заданными свойствами, до сих пор нет. По мнению автора работы [1], основными характеристиками палладиевых катализаторов на углеродных носителях являются свойства и текстура углеродного носителя, размер и структура

нанесенных частиц палладия, распределение частиц палладия по поверхности носителя.

Рассмотрим имеющиеся в литературе данные по методам получения и свойствам палладиевых монометаллических катализаторов на углеродных носителях.

1. Углеродные материалы как носители для гетерогенных катализаторов

Широкое применение углерода в качестве носителя в катализаторах связано с двумя важными характеристиками: большой удельной поверхностью и химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований. Кроме того, он обладает высокой термостабильностью, что весьма важно для высокотемпературных газофазных процессов. Электропроводность углерода делает этот носитель весьма перспективным для синтеза электрокатализаторов для топливных элементов [8]. Углеродные материалы весьма интересны в качестве носителей из-за легкой регенерации металлов платиновой группы путем сжигания отработавших свой срок катализаторов [1, 2].

Применяемые в качестве носителей углеродные материалы можно разделить на несколько групп.

Активированные угли (АУ). На 87–97% состоят из углерода. Являются наиболее распространенным типом среди углеродных носителей из-за высокой удельной поверхности (500–1200 м²/г) и низкой стоимости. Активированный уголь получают пиролизом природных и синтетических материалов. В основном используются природные материалы, такие, как каменный уголь, полукокс, растительные материалы (древесина, кокосовая скорлупа, косточки фруктов и т.д.). Продукты карбонизации этих материалов активируются воздухом или паровой обработкой, чтобы увеличить величину

доступной поверхности. После активации углерод содержит другие элементы – водород, кислород и нежелательную для катализаторов серу.

Структура активированного углерода чрезвычайно сложна, так как она может содержать поры, которые принято разделять по их линейным размерам [9, 10]. Согласно данным ИЮПАК, поры классифицируются в зависимости от их радиуса как микропоры (< 2 нм), мезопоры ($2 - 50$ нм) и макропоры (> 50 нм). Классификация пор приведена в табл. 1.

Таблица 1. Классификация пор в активированных углях.

Тип пор	Линейный размер, x^* , нм	Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$
Супер-микропоры	$x \leq 0.6-0.7$	0.15–0.2
Микропоры	$0.6-0.7 < x < 1.5-1.6$	0.2–0.6
Мезопоры	$1.5-1.6 < x < 100-200$	0.02–0.10
Макропоры	$x > 100-200$	0.2–0.8

* x – полуширина для щелевидной модели пор, радиус – для цилиндрической или сферической.

В активированных углях, как правило, существуют все виды пор, и дифференциальная кривая распределения их объема по радиусам имеет 2–3 максимума. В зависимости от степени развития супермикропор активированный уголь может содержать узкие (как правило, эти поры практически отсутствуют) и широкие.

На рис. 1 схематически показана усредненная структура активированного угля, состоящая из ароматических участков и полос, с разрывами, которые являются микропорами [11].

Из-за сложной структуры углеродного носителя нередко наблюдается плохая воспроизводимость в расположении активного компонента в объеме носителя и, соответственно, невоспроизводимость каталитических свойств для различных образцов [9, 10].



Рис. 1. Усредненная структура активированного углерода.

Существует и другой тип активированных углей, в которых поры имеют щелеобразный вид и почти однородны по размеру. Эти материалы подобны цеолитам и имеют даже некоторое преимущество перед ними как носители для катализаторов, которое состоит в

том, что такие угли могут быть приготовлены с большим объемом пор необходимого размера. Различие между ними и цеолитами – в геометрии микропор. В цеолитах поры – каналы и впадины, тогда как в этих углях поры имеют щелевидную форму, что обеспечивает доступность реагентов [10, 12].

Сажа. Это углеродный продукт, получаемый пиролизом углеводородов (природный газ или нефтяные фракции) при их неполном сгорании [8]. Наиболее широко применяемым методом получения сажи является сжигание углеводородного сырья в печах при температуре около 1400°C и ограниченной подаче воздуха.

Сажа является доступным продуктом, она выпускается промышленностью с широким диапазоном удельных поверхностей и пористости. В настоящее время производятся сажи, имеющие различные структуры – от непористых хорошо упорядоченных, гомогенно графитизированных до сильно пористых, с удельной поверхностью до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [9, 10, 13].

Характеристики некоторых марок саж приведены в табл. 2 [8, 14].

Таблица 2. Марки саж и их производители.

Сажа	Производитель	Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$)
Denka black AB	Denkikagaku kogyo	58
Exp. sample AB	Denkikagaku kogyo	835
Shavinigan AB	Gulf Oil	70–90
Conductex 975 FB	Columbian	250
Vulcan XC-72R FB	Cabot	254
Black pearls 2000 FB	Cabot	1475
3950 FB	Mitsubishi Kasei	1500

Здесь можно отметить, что Vulcan XC-72, выпускаемый компанией Cabot (размер частиц менее 0.044 мкм [15]), обладает высокой химической чистотой и широко используется в качестве носителей для катализаторов, в частности, для топливных элементов [8].

Графит. В отличие от активированных углей и сажи графит является высоко кристаллическим материалом, представляющим собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости, состоящих из ароматических колец и расположенных на расстоянии 0.335 нм [2] (рис. 2).

Электронный характер ароматических систем позволяет определенным атомам или молекулам расположиться между слоями, принимая или отдавая электроны, «сцепляясь» с углеродной системой. Этот процесс называется внедрением [9]. За исключением указанной межплоскостной области частицы графита являются непористыми, однако после окислительной обработки на краях плоскостей содержатся кислые функциональные группы, которые

позволяют адсорбировать молекулы или частицы различных соединений, например, катионы из нейтральных и основных сред. Обычно величина поверхности графита составляет $100 - 300 \text{ м}^2/\text{г}$, и он представляет интерес в качестве носителя катализаторов на основе благородных металлов [16, 17].

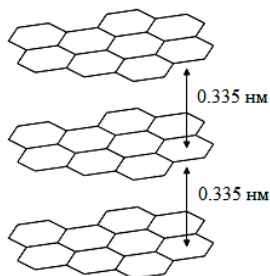


Рис. 2. Структура графита.

Новые углеродные материалы. В последние годы в распоряжении специалистов в области катализа появились новые углеродные материалы, которые потенциально могут служить носителями для катализаторов [8]. Примерами таких материалов являются упорядоченные мезопористые угли, углеродные аэрогели, углеродные нанотрубки, нанонити, наноспираль и нановолокна. Они могут быть приготовлены из микросфер с использованием стандартного метода [18] или углеродных гелей [19] или их можно вырастить прямо на поверхности углерода [20], полимерной [21] или металлической [22] микросферы.

Остановимся на характеристике некоторых из них.

а) Мезопористые угли. По сравнению с сажами, которые имеют высокую удельную поверхность с труднодоступными микропорами менее 1 нм, мезопористые угли характеризуются большей величиной удельной поверхности и меньшим количеством микропор или их отсутствием, что является очень важным при приготовлении катализаторов. Большая величина удельной поверхности, особенно с размером пор $>20 \text{ нм}$, приводит к высокой дисперсности частиц металла, например, платины, которая способствует высокой каталитической активности. Если микропоры аморфных частиц углерода плохо связаны между собой, то структура мезопористых частиц обеспечивает равномерный перенос масс и их строго определенные потоки. Недавние исследования показали [23], что физические свойства углеродного носителя могут существенно влиять на электрохимические свойства катализаторов.

б) Углеродные нановолокна (УНВ). Волокна с диаметром $10 - 200 \text{ нм}$. Выращиваются при осаждении углерода в атмосфере газа (например, CH_4 , CO , C_2H_4) на маленьких металличе-

ских частицах таких же размеров [2]. Углеродные атомы, полученные на свободной металлической поверхности, мигрируют и путем сегрегации преобразуются в графитовое волокно. При надлежащем выборе условий синтеза (температура, газ и используемый металл) волокна могут получаться либо параллельного типа, либо типа «рыбья кость» (рис. 3). Типы структур УНВ приведены на рис. 3, вид нановолокон – на рис. 4.

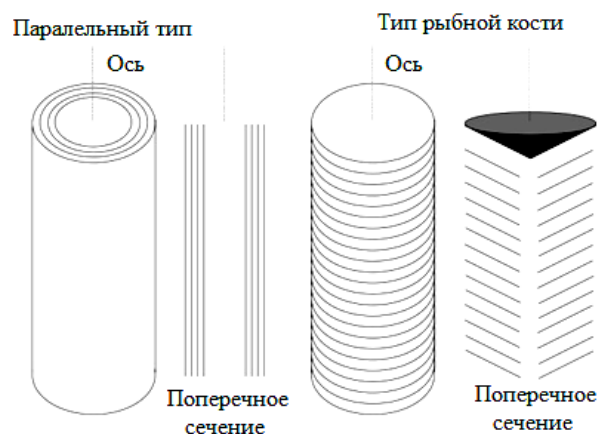


Рис. 3. Структура углеродных нановолокон.

Иными словами, нановолокна содержат внутреннюю полость с перегородками и состоят из вложенных друг в друга искаженных конусов с графеновыми (сетки, подобные слоям в графите) стенками. Удельная поверхность нановолокон составляет $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, они хорошо проводят электрический ток.

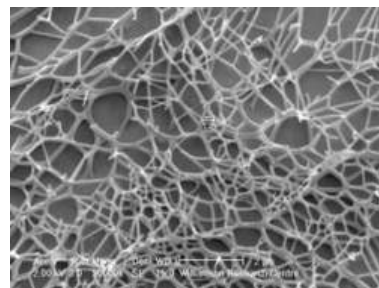


Рис. 4. Нановолокно.

Отметим, что для получения УНВ применяют различные катализаторы, например, катализатор состава Ni-MgO [24]. Источником углерода служит этилен. Нановолокна используются в качестве носителя для платиновых и палладиевых катализаторов в топливных элементах [24] и в реакции дегидрохлорирования [25].

Указанные материалы имеют уникальные свойства: они имеют высокую удельную поверхность ($10 - 200 \text{ м}^2/\text{г}$), и в них нет микропор. Кроме того, нановолокна не содержат примеси, такие, как сера или неорганические вещества [9, 26, 27].

Изучены текстурные характеристики углеродного волокна методом анализа изотерм адсорбции азота и диоксида углерода (рис. 5) [28].

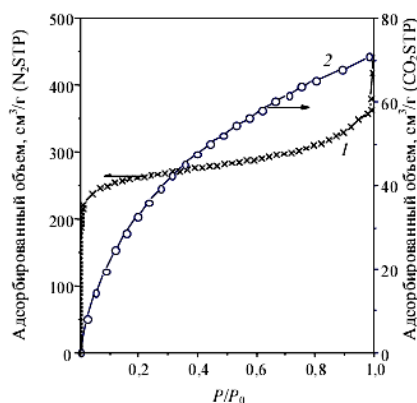


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота на углеродном волокне при -196°C (1) и диоксида углерода при 0°C (2).

Установлено, что углеродное волокно имеет развитую нанопористую структуру. Удельная поверхность БЭТ (N_2) достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Суммарный объем пор, определенный по адсорбции азота при -196°C , равен $0.56 \text{ см}^3/\text{г}$. Мезопористая структура представлена порами с размерами от 4.5 до 10.0 нм, объем которых достигает $0.227 \text{ см}^3/\text{г}$. Объем микропор с размером менее 1.0 нм, рассчитанный из данных по адсорбции азота, составляет $0.297 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. на их долю приходится более 50% от суммарного объема пор исследованного углеродного волокна.

Детальное исследование микропористой структуры углеродного волокна выполнено с использованием адсорбции диоксида углерода при 0°C . Определенные из анализа изотерм адсорбции CO_2 объем и поверхность микропор исследованного углеродного волокна составляют $0.245 \text{ см}^3/\text{г}$ и $345 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, при среднем эффективном размере (диаметре) пор 0.7 нм. Сопоставление характеристик микропористой структуры, рассчитанных по адсорбции N_2 и CO_2 с применением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), позволяет утверждать, что в образце преимущественно формируются микропоры с размером менее 0.7 нм. В предельном случае объем ультрамикропор размерами менее 0.5 нм, которые доступны только для диоксида углерода, может достигать $0.20 - 0.25 \text{ см}^3/\text{г}$, что составляет до 35% от общего объема микропор.

Главными недостатками, ограничивающими ранее применение углеродных нановолокон в каталитических целях, были их дефицитность и высокая стоимость. Однако в настоящее время эти недостатки преодолены путем создания новой технологии для их крупномасштабного производства [27, 29].

Имеющиеся данные по синтезу и применению углеродных нановолокон обобщены в обзоре [27].

в) Углеродные нанотрубки (УНТ). Представляют собой протяжённые цилиндрические

структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров. Они состоят из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчиваются обычно полусферической головкой (рис.6, а и б).

Однослойные и многослойные коаксиальные нанотрубки образуются в результате свертывания полос плоских атомных сеток графита в бесшовные цилиндры. Внутренний диаметр углеродистых нанотрубок может варьироваться от 0.4 до нескольких нанометров, а в объем внутренней полости могут входить другие вещества. Углеродные нанотрубки представляют собой промежуточное состояние между фуллереном, способным образовывать молекулярные кристаллы, и графитом как слоистым полимерным кристаллом. Однослойные трубки содержат меньше дефектов, чем многослойные, а после высокотемпературного отжига в инертной атмосфере можно получить и бездефектные трубки. Индивидуальные трубки агрегируют с образованием различных типов сростков, в которых имеются щели [30].

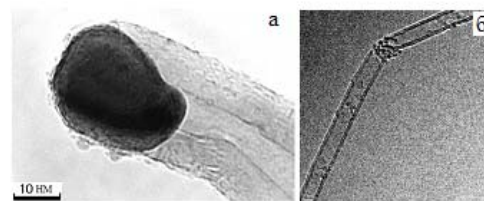


Рис. 6. Однослойная (а) и многослойная (б) углеродные нанотрубки.

Тип строения трубки влияет на ее химические, электронные и механические свойства. Нанотрубки обладают большой удельной поверхностью, электрической проводимостью и высокой химической устойчивостью, что позволяет использовать их в качестве подложки для синтеза различных катализаторов [31].

В целом получение нанотрубок – трудно контролируемый процесс, обычно он сопровождается образованием других форм углерода. Большинство известных на сегодняшний день методов синтеза углеродных нанотрубок требуют присутствия катализатора, от которого потом необходимо отмывать полученные нанотрубки.

2. Методы активации углеродных носителей

Углерод обладает определенной химической инертностью, что в некоторой степени затрудняет осаждение на него соединений металлов. Поэтому перед взаимодействием углеродных носителей с прекурсорами, как правило, требуется предварительная обработка углерода с целью повышения его реакционной способности [8–10]. Она предполагает создание на

поверхности угля специальных функциональных групп, которые оказывают большое влияние на сорбционное взаимодействие активного компонента с носителем [1].

Наибольший интерес для приготовления нанесенных катализаторов представляют поверхностные кислородные группировки. Они являются, безусловно, наиболее важными и существенно влияют на поверхностные особенности и адсорбционные свойства активированного угля. Количество кислородных группировок, которые всегда присутствуют на активированном угле, зависит от способа приготовления и активации углей.

Получение углеродных носителей, содержащих кислородные группы, осуществляют различными способами. Остановимся на наиболее распространенных. Углеродные носители перед окислением нередко подвергают термической обработке в инертной атмосфере при 800 – 1100°C [8, 32]. Окисление поверхности носителей чаще всего осуществляют кислородом при температуре 400 – 500°C, реже – озоном и CO_2 [8, 33]. Иногда окислительную обработку производят одновременно с карбонизацией [34]. Активация поверхности может осуществляться и при обработке носителя растворами HNO_3 , HCl , пероксида водорода, гипохлорита [35].

Природа углерод-кислородных структур окончательно не установлена, но результаты многих исследований показывают наличие

нескольких типов кислородсодержащих групп [10, 36–40] (рис. 7). Карбоксильные, хиноновые и лактоновые группы – это кислотные группы. Они обеспечивают взаимодействие между углеродной поверхностью и положительно заряженными катионами металла прекурсора. Кроме того, они уменьшают гидрофобность углерода, что, таким образом, делает поверхность более доступной для водных растворов прекурсоров [10, 40, 41]. Д. Сух с соавторами показали [42], что дисперсность металлического палладия на угле возрастает с увеличением количества поверхностных кислородных групп. Фенольные, карбонильные и эфирные группы являются слабокислыми или нейтральными. Прадо с соавторами нашли [41], что указанные кислородные группы также увеличивают взаимодействие металлсодержащего прекурсора или металлической частицы с носителем, способствуя увеличению дисперсности за счет минимизации эффекта спекания. Углерод, нагретый в кислороде, наряду с кислотными, всегда содержит и основные группы. Углеродная поверхность освобождается от всех поверхностных групп при нагревании в вакууме или инертной атмосфере при температуре около 1000°C. Однако впоследствии, когда она после охлаждения входит в контакт с кислородом, формируются преимущественно основные поверхностные группы.

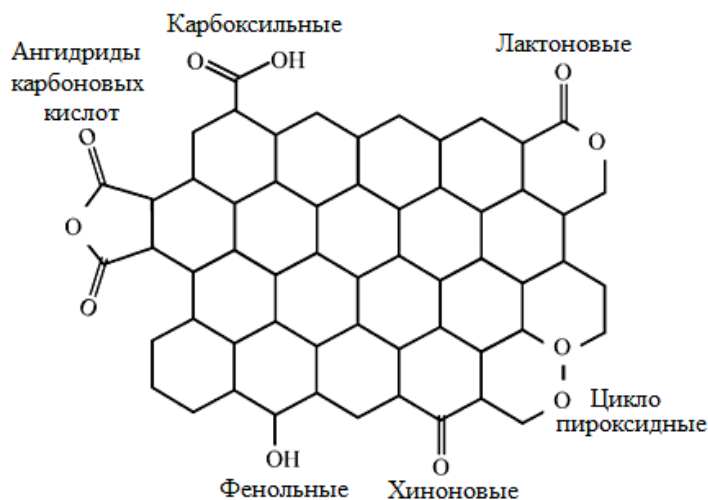


Рис. 7. Кислородсодержащие группы на поверхности активированного угля [40].

Увеличение количества основных участков на поверхности способствует повышению электростатического притяжения с анионными комплексами и росту дисперсности [10, 36, 43].

Азот не всегда присутствует на углероде, но он может быть специально введен. Аммиак часто используется для приготовления такого азотсодержащего углерода. Идентификация азотсодержащих групп является довольно сложной, потому что ИК спектры кислород- и азотсодержащих групп совпадают. Однако предполагается [10], что амиды, имиды и лактамы получаются при температурах около

200°C в токе NH_3 ; при более высоких температурах в инертной атмосфере они преобразовываются в пиридины и пирролы.

Так как на углеродной поверхности могут быть различные количества и типы кислородсодержащих групп, возникают отрицательно и положительно заряженные поверхностные участки. В зависимости от pH водного раствора соединения – прекурсора сорбируются либо катионы (при $\text{pH} > \text{pI}$, здесь pI – это pH в изоэлектрической точке, ИЭТ) либо анионы (при $\text{pH} < \text{pI}$) [10, 44]. Амфотерный характер углерода иллюстрирован рис. 8.

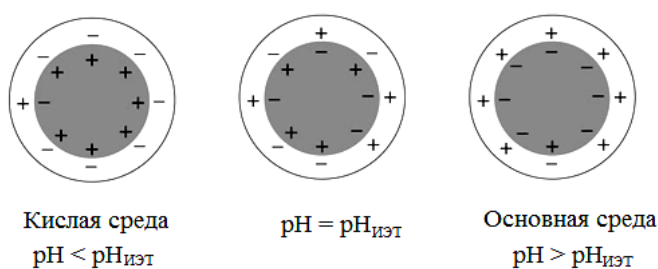


Рис. 8. Схематическое изображение амфотерного характера углерода [10]

Соотношение между группировками разных типов можно изменять путем подбора условий обработки носителя и природы окислительного агента [45].

Обращают на себя внимание результаты исследований, приведенные в работе [46]. В ней описано получение углерода из кокосовой скорлупы карбонизацией (CSC) с последующей

обработкой такими окислителями, как азотная кислота, пероксид водорода и персульфат аммония (обозначены, соответственно, CSCN, CSCN и CSCA). Поверхности неокисленных и окисленных углей охарактеризованы методами Boehm, потенциометрического титрования и ИК спектроскопии и апробированы в процессе сорбции Ni(II) из водных растворов.

Результаты титрования по методу Boehm показали, что количество всех кислотных центров, а именно лактоновых, фенольных и карбоксильных, увеличивается, когда CSC вступает в реакцию с окислителями (табл. 3). Количество основных центров, наоборот, как правило, при этом снижается, причем указанный эффект наиболее выражен для концентрированной HNO_3 . Не исключено, что азотная кислота способна нейтрализовать и даже уничтожить основные центры.

Таблица 3. Результаты титрования Boehm для CSC и модифицированных углей [46].

Углерод	Поверхностные группы, мг-экв/г				
	лактоновые	фенольные	карбоксильные	кислотные	основные
CSC	0.023	1.021	0.280	1.324	0.562
CSCN	0.023	0.882	0.558	1.463	0.235
CSCA	0.095	1.021	0.764	1.880	0.400
CSCN	0.162	1.160	0.697	2.019	0.235

Количество и тип кислородсодержащих групп на активированном угле можно также определять методом адсорбции и температурно-программируемой десорбции (TPD) CO и CO_2 [47] или с помощью TPD в атмосфере гелия с использованием квадрупольного масс-спектрометра [48].

Окисление поверхности носителя кислородом при 300°C [49] не изменяет его адсорбционных свойств, тогда как жидкофазное окисление сильными окислителями (H_2O_2 , KMnO_4) приводит к заметному уменьшению концентрации центров адсорбции [50]. При этом размер частиц восстановленного палладия не существенно зависит от объема микропор углеродного носителя, но резко уменьшается после обработки носителя азотной кислотой, в результате которой на поверхности происходит образование кислородных группировок [45, 51]. По-видимому, увеличение дисперсности металлического палладия в результате окисления поверхности обусловлено не изменением адсорбции комплексов, а стабилизацией металлических частиц на окисленных участках при восстановлении адсорбированных соединений.

Активация углей должна, по-видимому, приводить не только к возникновению на его поверхности функциональных групп, но и к изменениям микроструктуры носителя. В этом плане большой интерес вызывает работа [52], в которой различные углеродные носители подвергали обработке кислородом, водородом, хлором или аммиаком при повышенных тем-

пературах для получения носителей, отличающихся структурой пор и поверхностными свойствами. Палладий наносили из анионных ($\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ в воде), нейтральных ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ацетоне) и катионных ($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ в воде) комплексов для изучения различий в их взаимодействии с активированными носителями. Предварительная обработка кислородом приводила к образованию носителей с большим числом кислотных групп при одновременном сокращении числа основных групп; обработка хлором, водородом и аммиаком вызывала обратный эффект. Однако в пористой структуре угля произошли лишь незначительные изменения. Температурно-программированное восстановление, хемосорбция CO и каталитическое гидрирование олефинов использовали для изучения возможных последствий такой обработки. Авторы [52] не обнаружили однозначной корреляции между свойствами катализаторов и предварительной обработкой углей. Они сделали вывод, что эффект носителя связан, в основном, с различиями в пористой структуре углей и с возникновением стерических препятствий для органических субстратов при контакте с частицами металла, расположенными в микропорах носителя.

Результаты исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) показывают, что размеры, морфология частиц нанесенного палладия и характер их распределения по поверхности носителя существенно

различаются для различных типов используемых подложек из графита [53].

В литературе описаны также различные методы активации не только углей, но и современных углеродных материалов. Ниже приводится ряд таких примеров.

Углеродные нановолокна активировали, выполняя следующую процедуру [54, 55]: в круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 1 г нановолокон и обрабатывали 100 см³ (65 мас.%) HNO₃ при 70°C. Полученный материал промывали дистиллированной водой до pH 5 – 6, затем сушили в течение ~12 ч при 100°C. В [56] нановолокна активировали обработкой 70% – ной азотной кислотой при 80°C в течение 3 ч. Хуненрад и др. [57] изучали влияние предварительной обработки углеродных нановолокон. Обнаружено, что если углеродные волокна не были предварительно обработаны азотной кислотой, то нанесение палладия на них практически не происходит. Предварительная обработка нановолокон в HNO₃ в течение всего лишь 10 мин достаточна для получения частиц с содержанием Pd ~ 2.5 – 3 мас. %. Кислородсодержащие группы, генерируемые таким образом либо закрепляют палладиевые прекурсоры прямо на поверхности, либо делают гидрофобные волокна более доступными для водного раствора прекурсора.

Активацию нанотрубок можно проводить путем кипячения их в 3 М HNO₃ () в течение 24 ч с последующей промывкой деионизированной водой до нейтральной pH и сушкой на воздухе в течение 30 мин при температуре 100°C [58].

Чрезвычайно важным остается вопрос, насколько и как влияет активация углеродного носителя на дисперсность металла. Так, в [59] наносили палладий (1 мас.%) на сибунит (величина поверхности около 400 м²/г). Уголь предварительно обрабатывали следующим образом:

1. окисляли углеродную поверхность в мягких условиях раствором перманганата калия;
2. окисленные носители нагревали при 500°C в вакууме в течение 5 ч, затем охлаждали ампулу до комнатной температуры.

Авторы [59] обнаружили четкое влияние окислительной обработки носителя на дисперсность лишь в двух случаях: а) при синтезе катализаторов из диацетата палладия на сибуните (нанесение из раствора в бензоле), когда появление на поверхности карбоксильных групп, способных закреплять соединение палладия путем лигандного обмена, позволило получить частицы палладия с размером около 1 нм; б) при нанесении анионного комплекса палладия из щелочной среды, когда предварительное окисление угля вело к снижению дисперсности металла из-за увеличения концентрации поверхностных карбоксильных групп и усилению отталкивания между поверхностью

и отрицательно заряженным предшественником металла.

Концентрацию различных функциональных групп на поверхности носителей определяли методом обратного потенциометрического титрования растворами NaOH, Na₂CO₃ и NaOEt [59]. Перед нанесением ацетата палладия носитель обрабатывали в вакууме при температуре 100°C для удаления адсорбированной воды. Установлено, что предварительное окисление поверхности углеродного носителя позволяет повысить дисперсность и активность Pd/C катализаторов, полученных восстановлением нанесенного Pd(OAc)₂, в реакции гидрирования олефинов.

Кришнанкутти и др. [60 – 62] исследовали влияние предварительной обработки углерода при приготовлении Pd/C катализаторов методом пропитки. Уголь предварительно нагревали в токе H₂ в течение 16 ч при 950°C. Обнаружено, что после такой обработки носитель не содержит серу, которая является ядом для катализатора.

3. Методы приготовления палладиевых катализаторов на углеродных носителях

Известно [1], что свойства палладиевых катализаторов на угле сильно зависят от природы прекурсора и от характера его взаимодействия с носителем, поэтому способы нанесения комплексов палладия на углеродный носитель обычно относят к технологическим секретам. В то же время приготовление палладиевых гетерогенных катализаторов включает в себя следующие базовые стадии: 1) подготовка носителя, 2) нанесение прекурсора на поверхность носителя и 3) превращение исходного соединения палладия в активную форму [1, 3].

Первая стадия и, прежде всего, активация углеродных носителей описана в предыдущем разделе настоящего обзора.

Осаждение палладиевых прекурсоров осуществляют двумя основными путями [63, 64].

Первый путь – взаимодействие соединений палладия, находящихся в растворе, с поверхностью носителя: это или физическая адсорбция, или химическое связывание с функциональными группами поверхности, или ионный обмен и т.д. Катализаторы, полученные таким образом, часто называют адсорбционными. Общепринято, что в таких катализаторах, как правило, металл присутствует в виде высокодисперсных частиц и характеризуется высокой каталитической активностью.

Второй путь – пропитка носителя растворами прекурсора, приводящая к заполнению пор носителя, причем в этом случае взаимодействие между соединением палладия и углеродом

весьма слабое [65]. Такие катализаторы называют пропиточными.

В последние годы появились работы, в которых предприняты попытки выявить характер взаимодействия исходных соединений палладия с поверхностью углеродного носителя.

В.А. Лихолобов и др. провели детальное исследование процессов, которые происходят при взаимодействии соединений палладия с углеродными носителями в кислых средах [66, 67]. Они нашли, что при контакте растворов $H_2[PdCl_4]$ с поверхностью углей или иных углеродных материалов в анаэробных условиях протекают два конкурирующих процесса:

а) восстановление ионов $Pd(II)$ до металлического состояния «электронным газом» кристаллов углерода, которое сопровождается адсорбцией ионов Cl^- .

б) хемосорбция $PdCl_2$ на поверхностных фрагментах углеродного каркаса, который можно рассматривать как трехмерный полифункциональный макролиганд.

Предполагается [66, 67], что первый процесс протекает преимущественно на внешней поверхности углеродных частиц, поскольку скорость переноса электронов из объема углеродного кристалла на его поверхность больше, чем скорость диффузии ионов $[PdCl_4]^{2-}$ внутрь пористых частиц угля. При восстановлении углеродным носителем $Pd(II)$ до $Pd(0)$ не происходит окисления поверхности углерода с образованием кислородсодержащих поверхностных группировок или газообразных оксидов углерода, а из растворов адсорбируются анионы Cl^- в количествах, эквивалентных количеству электронов, потраченных пористым углеродом на восстановление металла. Непосредственное восстановление $H_2[PdCl_4]$ приводит к образованию частиц $Pd(0)$, характеризующихся широким диапазоном размеров от 6 до 100 нм.

Второй процесс имеет место на всей поверхности носителя и приводит к однородному распределению адсорбированного $PdCl_2$ (1.6 – 1.8 нм). Исследование РФЭС адсорбции $H_2[PdCl_4]$ на окисленном углероде показало, что комплексы $Pd(II)$ с кислородсодержащими поверхностными группировками не образуются.

$PdCl_2$ адсорбируется на неокисленных участках поверхности углей, при этом он образует π -комплексы с фрагментами $C=C$ углеродных сеток. Существует, по крайней мере, три типа адсорбционных центров (рис. 8): центры слабой (A_1), сильной (A_2) и очень сильной или необратимой адсорбции (A_3) – в микропорах. При обработке углерода участки A_2 и A_3 исчезают. Во время высыхания соединения $Pd(II)$ мигрируют вдоль поверхности, формируя

маленькие кластеры. Центрами скопления являются ступеньки поверхности из-за высокого адсорбционного потенциала этих областей [66, 68, 69].

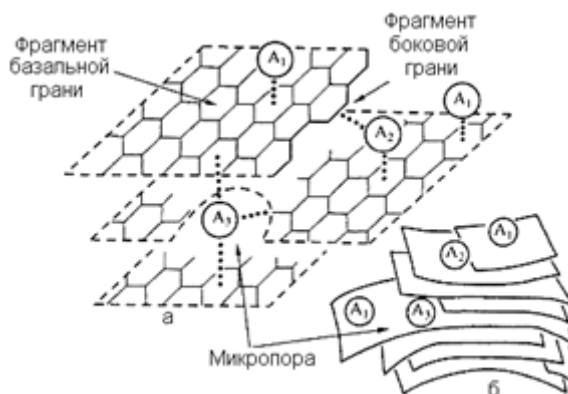


Рис. 9. Предполагаемые места локализации центров необратимой, сильной и слабой адсорбции $H_2[PdCl_4]$ на поверхности углеродных адсорбентов и характер химического связывания ионов $Pd(II)$ в этих центрах [66].

Для углеродных носителей, подвергавшихся предварительному окислению, ключевым вопросом является наличие взаимодействия между поверхностными кислородными группами и палладиевыми прекурсорами [2].

Изучая палладиевые катализаторы на углеродном волокне методом EXAFS, Моджет и др. [70] обнаружили, что ни один из атомов кислорода не присутствует в первой координированной сфере палладия после ионного обмена $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ с носителем. Данные этого же метода указывают на сильное металл-углеродное взаимодействие до и после восстановления палладия, ответственное за закрепление металлических частиц на поверхности углерода. Хотя прямое взаимодействие $Pd-O$ не обнаружено, авторы [70] предположили, что кислород мог бы быть расположен на немного более дальнем расстоянии. В работе [68] также не найдены доказательства взаимодействия между ионами $Pd(II)$ и содержащими кислород поверхностными группами. Возможно это связано с наличием отрицательного заряда у прекурсора, который они использовали ($[PdCl_4]^{2-}$). Отрицательный заряд имели и кислородсодержащие поверхностные группы.

Рассмотрим описанные в литературе методы получения палладиевых катализаторов, базирующихся на различных типах взаимодействия носителей с палладиевыми прекурсорами [1].

Осаждение соединений палладия в молекулярно-дисперсном состоянии на поверхность может осуществляться благодаря адсорбции или химическому взаимодействию исходных координационных соединений палладия либо предварительно приготовленных смесей прекурсоров с носителем.

3.1. Адсорбция координационных соединений палладия

Взаимодействие соединений палладия со структурными элементами поверхности носителя может проводить к их адсорбции [1]. Так, в работах [50, 71–73] показано, что палладий адсорбируется на поверхности носителя из хлоридных комплексов в виде PdCl_2 . Обычно определенное количество углеродного носителя добавляют к водному раствору, содержащему PdCl_2 и HCl (обычно в мольном соотношении 1:2), затем смесь перемешивают, образующийся продукт восстанавливают каким-либо восстановителем, отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат при 80 – 100°C на воздухе [74, 75] или при 40°C в вакууме [76].

Аналогично наносили палладий, используя в качестве прекурсора раствор ацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в ацетоне. Восстановление вели при 300°C в токе водорода. После окончания процесса восстановления образец выдерживали при той же температуре в течение 3 ч, затем продували азотом в течение 20 мин, чтобы десорбировать H_2 с поверхности катализатора. Эта операция необходима, чтобы предотвратить взаимодействие адсорбированного водорода с кислородом, когда образец будет извлечен на воздух [77].

В качестве исходного соединения брали также комплекс PdCl_2 с этилендиаминтетрауксусной кислотой [78], который осаждали на углеродный носитель Vulcan XC-72 и восстанавливали NaBH_4 . После приготовления катализаторы Pd/C подвергали термической обработке при различных температурах от 120 до 200°C в токе N_2 в течение 2 ч для получения катализаторов с различным размером частиц. Выявлено, что по мере увеличения температуры обработки средний размер образующихся частиц Pd , по данным ПЭМ, увеличивается от 3.3 до 9.2 нм.

Проводили адсорбцию соединений палладия на углеродном носителе Vulcan XC-72 в микроволновом поле из раствора PdCl_2 в этиленгликоле и получали материал с размером частиц 5 нм [79].

Следует подчеркнуть, что в зависимости от природы прекурсоров, восстановителя и условий восстановления образуются частицы палладия различных размеров. В качестве восстановителей чаще всего используют боргидрид натрия [78], гидразин гидрат [80], формальдегид [56] и водород [75]. Упомянется цитрат натрия как восстановитель [81].

Восстановление газообразным водородом адсорбированных хлоридных комплексов палладия приводит к формированию на поверхности углеродного носителя частиц металлического палладия размером от 1–2 до 3.4–3.7 нм [1]. Если же водородом восстанавливать адсорбиро-

ванный на поверхности углеродного носителя нитрат палладия, то образуются частицы металлического палладия размером около 9 нм [54].

Термическое разложение адсорбированной $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с последующим восстановлением водородом приводит к образованию катализаторов с размером частиц металлического палладия около 3 нм [82]. В случае такого разложения адсорбированной из водного раствора соли $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ [33, 83] с последующим восстановлением водородом дает катализаторы с размером частиц металлического палладия от 4 до 6 нм [83]. Эффективным методом получения катализаторов является также термолиз комплекса $\text{Pd}(0)$ с дибензилиденацетоном на углеродном носителе, обеспечивающий образование однородных кристаллов палладия [51].

Восстановление адсорбированных комплексов палладия на поверхности углеродного носителя можно осуществлять борагидридом NaBH_4 : оно приводит к образованию частиц металлического палладия, но, как правило, с размером большим, чем при восстановлении водородом. Однако размер частиц палладия зависит не только от восстановителя, но и от того, какой углеродный носитель применяется. Так, при использовании Vulcan XC-72 образуются частицы металлического палладия с размером 10.4 нм, а если подложкой является углеродная микросфера, то частицы металлического палладия имеют размер около 7.6 нм [76].

Янг и др. [80] использовали интересный метод адсорбции $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Они предварительно адсорбировали на поверхность углеродного носителя галогенид-ионы. Для этого активированный уголь погружали в водный раствор NaCl , KBr или NaI не менее, чем на 10 ч. После отделения исходного раствора вводили водный раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. После осаждения ионов Pd^{2+} смесь восстанавливали гидразином в течение нескольких часов. Авторы сравнили полученные результаты с теми, которые были получены для носителей, не обработанных галогенидами.

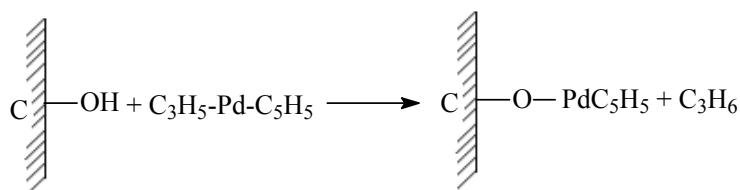
Установлено, что предварительная адсорбция различных галогенид-ионов на углероде сопровождается значительными изменениями в распределении частиц $\text{Pd}(0)$ по размерам. Если предварительно адсорбируются ионы Cl^- , образуются частицы Pd большего размера, чем без использования этой процедуры. Предварительная адсорбция ионов Br^- приводит к образованию более компактных частиц меньшего размера. В присутствии ионов I^- размер восстановленных частиц Pd сильно уменьшается (2 – 6 нм), и наблюдается равномерное распределение частиц по размерам. Авторы заключили, что предварительная адсорбция галогенид-ионов на носителе является эффективным методом приготовления высокодисперсных Pd/C катализаторов.

Адсорбция комплексов палладия PdL_x может происходить путем взаимодействия лигандов L с поверхностью углеродного носителя. Например, так адсорбируется комплекс нульвалентного палладия с дибензилиденацетоном из бензольного раствора на углеродный носитель [51].

3.2. Химическое связывание координационных соединений

Такое связывание прекурсора с поверхностью носителя может осуществляться несколькими путями.

а) *Химическое взаимодействие с функциональными группами носителя.* Метод широко используется для получения катализаторов на оксидных носителях, в которых активный компонент находится в молекулярно-дисперсном состоянии [84]. Он включает в себя, как правило, реакцию палладийорганического соединения с функциональными группами поверхности, приводящую к закреплению комплекса на носителе.



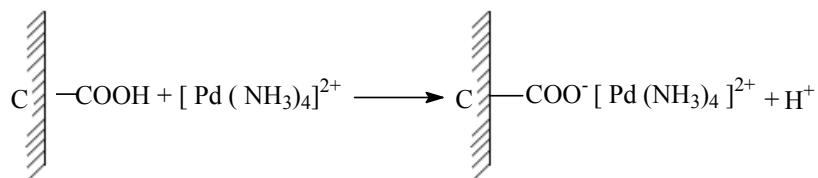
В качестве прекурсора используют аллильные комплексы палладия, например, аллилхлоридные, аллилциклопентадиенильные и др. Последующее восстановление образца в токе водорода приводит к формированию на поверхности частиц металлического палладия, преимущественно имеющих размер 1-3 нм [1].

Химическое связывание палладиевых прекурсоров с углеродным носителем протекает за счет взаимодействия соединений палладия(II) с поверхностными группировками углерода (ненасыщенные связи углерод-углерод, спиртовые группы и т.д.) [85] и/или функциональными

группами, возникающими при активации носителя (раздел 2) . Такое взаимодействие может происходить, например, по выше приведенной схеме [68, 86] .

Стоит заметить, что количество функциональных групп на поверхности носителя невелико даже для специально активированных углей (табл. 3) [46].

б) **Ионный обмен.** Метод ионного обмена наиболее широко применяют для нанесенных аммиачных комплексов палладия по следующей схеме:



Его осуществляют взаимодействием углеродного носителя с водными растворами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [57], $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ [87] в атмосфере азота при комнатной температуре и перемешивании. Далее соль восстанавливают, полученный катализатор фильтруют и сушат в инертной атмосфере.

Прокаливание при температуре 200°C с последующим восстановлением водородом при той же температуре позволяет получать катализаторы, с размером частиц металлического палладия 2 – 8 нм [88].

Готовили палладиевые катализаторы на активированном угле из катионных комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ [52]. Образцы после нанесения палладиевых солей высушивали при 107°C с последующей дегазацией в вакууме при той же температуре и восстановлении чистым водородом. Использование таких комплексов в качестве прекурсоров приводит к низкой дисперсности образующихся частиц палладия. Авторы [52] считают, что это связано с характером восстановления адсорбированного

комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ водородом, в результате чего образуется мобильная частица $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2]$, которая ответственна за легкую агрегацию частиц. Если сначала термическим путем разложить исходный комплекс $\text{Pd}(\text{II})$ в атмосфере гелия, то после восстановления водородом наблюдается более высокое значение дисперсности металла. Предложено несколько возможных объяснений влияния функциональных групп углеродной поверхности на дисперсность палладия в катализаторах, исследованных в данной работе.

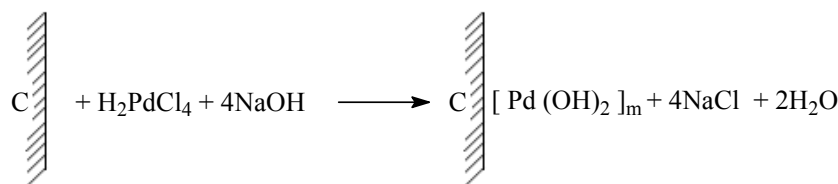
Ионный обмен и адсорбция из водных растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_4)_3]\text{Cl}_2$ позволяют получать палладиевые катализаторы на углеродных носителях с размером частиц 2.1 – 6.4 нм [89].

Значительное влияние на состояние металла оказывает природа прекурсора и температура восстановления. Об этом свидетельствуют результаты хемосорбции CO. Если прекурсором служит $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, наблюдается относительно небольшое поглощение CO после восстановления H_2 при температурах, близких к

комнатной. Однако катализаторы, приготовленные из аммиакатного комплекса и восстановленные при таких же температурах, показали существенно большее поглощение СО.

Высказано предположение, что ионный обмен может происходить при нанесении диацетата палладия из бензольных растворов на обычный или активированный перманганатом калия уголь путем обмена ацетатных лигандов на поверхностные карбоксилатные группы [59]. Однако прямых доказательств протекания такого обмена не приводится.

Те же авторы считают [52], что аналогичный механизм реализуется, когда $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ наносят на уголь из растворов в ацетоне. После осаждения прекурсора растворитель упаривают под вакуумом с последующим восстановлением



Гидролизу $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ способствует разбавление раствора, увеличение pH от 1 до 3 и снижение концентрации Cl^- [91]. В результате происходит образование полимерного гидроксида, причем росту полимерной цепи способствует увеличение концентрации комплексов палладия, повышение pH и снижение концентрации Cl^- [1].

Добавление соответствующих количеств NaOH в водные растворы $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ с последующим восстановлением осажденного гидроксида палладия KBH_4 позволяет получать высокодисперсные наночастицы Pd (менее 5 нм в диаметре) практически на любых углеродных носителях [92].

Другим вариантом этого метода является гидролиз щелочью соединений палладия с последующим восстановлением формальдегидом, при этом получают катализаторы с высокой степенью дисперсности [56].

Фаркас и др. [35] синтезировали катализаторы добавлением $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ в водную суспензию углеродного носителя, затем доводили pH раствора до 10–11 добавлением KOH. Осажденный $\text{Pd}(\text{OH})_2$ восстанавливали формиатом натрия или H_2 . Результаты исследований показали, что восстановление водородом приводит к гораздо более высокой дисперсности палладия, чем восстановление формиатом.

Можно получить палладиевые катализаторы на углеродном носителе с малым размером частиц металлического палладия (средний размер 3.2 нм), если восстановление адсорбированных хлоридных комплексов палладия на поверхности углеродного носителя проводить NaBH_4 в водном растворе NH_4F и H_3BO_3 [93].

В последние годы широкое распространение получил метод синтеза высокодисперсных пал-

ладия при высоких температурах. Содержание палладия при этом не превышает 0.02% [59].

Диацетат палладия также использовали для получения катализаторов на углеродных нанотрубках, причем размеры частиц после его восстановления составляли 2–10 нм [90].

с) Предварительное приготовление различного рода смесей для последующего осаждения активного компонента на углерод.

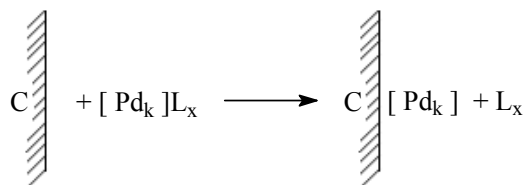
Одним из довольно распространенных является так называемый метод осаждения трудно-растворимых соединений палладия, который применяется для приготовления промышленных катализаторов.

В основе его лежит реакция гидролиза хлоридов палладия с образованием гидроксидов и нанесение их на углеродный носитель:

палладиевых катализаторов с узким распределением частиц металла по размерам, который включает в себя две стадии:

1) приготовление коллоидного раствора (золя) палладийсодержащего соединения $[\text{Pd}_k]\text{L}_x$ где L_x - лиганды, стабилизирующие коллоидную частицу палладия Pd_k в растворе.

2) нанесение золя на углеродный носитель.



Нанесение золя на углеродный носитель в принципе позволяет получать катализаторы с однородным распределением частиц по размерам путем подбора условий приготовления коллоидного раствора палладийсодержащего соединения.

Можно выделить два основных подхода к приготовлению растворов золя. Один подход заключается в конденсации паров палладия в матрицу инертного растворителя. Для этого палладий нагревают в вакуумной камере в потоке инертного растворителя. Образующиеся пары металла вместе с инертным растворителем конденсируют на охлаждаемой жидким азотом стенке ловушки. После нагревания ловушки до температуры плавления растворителя образуется коллоидный раствор палладия [1].

Другой подход к получению зольей предполагает восстановление комплексов палладия в растворе водородом, формальдегидом, цитратом натрия, оксидом углерода, формиатом натрия, хлоридом титана и др. [94].

В работе [95] описан достаточно простой способ получения высокодисперсных палладиевых наночастиц на углеродном носителе Vulcan XC-72 без стабилизирующих соединений. Для получения высокопроцентных катализаторов без использования поверхностно-активных веществ, авторы применяли аммиак для управления реакцией, чтобы избежать осаждения $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Таким образом, предотвращалась агломерация палладиевых наночастиц.

Следует отметить, что в литературе описано множество вариантов метода нанесения коллоидных частиц металла, стабилизированных различными добавками, экстракцией в органический растворитель, формированием обратных мицелл и т.п. При этом размер частиц может составлять 1 нм [96]. Отметим, однако, что катализаторы, полученные из коллоидов, не всегда отличаются высокой дисперсностью [97].

Довольно экзотический метод предложен в

работе [98]. Диацетилацетонат палладия адсорбировали на смолу, которую подвергали пиролизу в токе N_2 при 988°C. Это позволило получить углеродный материал, содержащий равномерно распределенный в нем металл.

В табл. 4 обобщены приведенные в настоящем обзоре данные по методам синтеза катализаторов и средним размерам образующихся частиц палладия. Очевидно, что разделение по методам синтеза весьма условно, т.к. в ряде случаев авторам не удалось установить, каким образом прекурсор осаждается на поверхность угля, например, диацетат палладия из органических растворителей.

Из данных табл. 4 видно, что пока невозможно установить прямой корреляции между методом синтеза и дисперсностью палладия. Очевидно, что при использовании в качестве восстановителя молекулярного водорода образуются высокодисперсные катализаторы.

Таблица 4. Методы синтеза катализаторов и размер образующихся частиц палладия.

Метод нанесения	Прекурсор	Носитель	Количество палладия	Восстановитель	Средний размер частиц, нм	Ссылка
Адсорбция	PdCl_2	Vulcan XC-72	27 мас.%	NaBH_4	10.4	[76]
	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Сибунит	1 мас.%	H_2	1–2	[59]
	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	УНТ	5 мас.%	H_2	4–6	[83]
	PdCl_2	УНТ	5 мас.%	Ar/H_2	3	[82]
	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	УНВ	5 мас.%	H_2/N_2	9	[54]
	$\text{Pd}(\text{ДБА})_3 \cdot \text{ДБА}$	сибунит	1–3 мас.%	H_2	~2	[51]
	PdCl_2	Vulcan XC-72	20 мас.%	NaBH_4	3.3–9.2	[78]
	PdCl_2	Vulcan XC-72	40 мас.%	формальдегид	14.9	[99]
Химическое взаимодействие	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	УНВ	2.5 мас.%	формальдегид	4	[57]
	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	УНВ	5 мас.%	H_2/Ar	2–4	[88]
	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	АУ	5 мас.%	H_2/Ar	3–8	[88]
	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	УНВ	5.04 мас.%	H_2	1.3–3.6	[87]
Другие методы	$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	Сажа и АУ	5 мас.%	KBH_4	Менее 5	[92]
	PdCl_2	Vulcan XC-72	20 мас.%	NaBH_4	3.2	[93]
	Золь Pd	углена	1 мас.%	Цитрат натрия	3	[81]
	Золь Pd	Vulcan XC-72	30 мас.%	H_2/Ar	3	[95]
	Золь Pd	АУ	0.5–1.5 мас.%	Пиролиз	10–40	[98]

ЛИТЕРАТУРА:

1. Семиколенов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320–331.
2. Toebe M.L., Dillen J.A. van, de Jong K.P. Synthesis of supported palladium catalysts // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001. V. 173. P. 75–98.
3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. 679 с.
4. Беренблум А.С. Кластеры палладия – катализаторы превращений непредельных соединений // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 1. С. 82–87.
5. Кричко А.А., Навалихина Н.Д. Катализаторы на основе активных углей // Итоги науки и техники. Технология органических веществ. 1977. Вып. 4. С. 95–111.
6. Boudart M., Hwang H.S. Solubility of hydrogen in small particles of palladium // J. Catalysis. 1975. V. 39. № 1. P. 44–52.
7. Mallat T., Polyanszky E., Petro J. Electrochemical study of palladium powder catalysts // J. Catalysis. 1976. V. 44. № 3. P. 345–351.
8. Ermete Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. V. 88. P. 1–24.
9. Studies in surface science and catalysis / R.A. Van Santen, P.W.N.M. Van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill (Eds.). – Elsevier, 1999. V. 123. Chapters 9 and 10.

10. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // *Carbon*. 1998. V. 36. № 3. P. 159–175.
11. Stoeckli H.F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art // *Carbon*. 1990. V. 28. № 1. P. 1–6.
12. Zhonghua H., Vansant E.F. Carbon molecular sieves produced from walnut shell // *Carbon*. 1995. V. 33. № 5. P. 561–567.
13. Lebeda R., Lodyga A., Gierak A. Carbon adsorbents as materials for chromatography. I. Gas chromatography // *Materials Chemistry & Physics*. 1997. V. 51. № 3. P. 216–232.
14. Uchida M., Aoyama Y., Tanabe M., Yanagihara N., Eda N., Ohta A. Influences of both carbon supports and heat-treatment of supported catalyst on electrochemical oxidation of methanol // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 8. P. 2572–2576.
15. <http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/VULCAN-XC72-English1.pdf>
16. Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P. Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts // *J. Catalysis*. 1997. V. 168. № 1. P. 104–109.
17. Richard D., Gallezot P., Neibecker D., Tkatchenko I. Characterization and selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of graphite-supported platinum catalysts prepared from a zero-valent platinum complex // *Catalysis Today*. 1989. V. 6. № 1-2. P. 171–179.
18. Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons // *Advanced Materials*. 2001. V. 13. № 9. P. 677–681.
19. Kim S.I., Yamamoto T., Endo A., Ohmori T., Nakaiwa M. Preparation of platinum nanoparticles supported on resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microspheres // *J. Ind. Eng. Chem.* 2006. V. 12. № 5. P. 769–776.
20. Su F., Li X., Li L., Zhao X.S. Ordered mesoporous carbon particles covered with carbon nanotubes // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 801–803.
21. Huang X., Li Y., Im H., Yarimaga O., Kim J., Jang D., Cho S., Cai W., Choi Y. Morphology-controlled SWCNT/polymeric microsphere arrays by a wet chemical self-assembly technique and their application for sensors // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. № 12. P. 2988–2993.
22. Han M., Zhang W., Gao C., Liang Y., Xu Z., Zhu J., He J. Hollow nickel microspheres covered with oriented carbon nanotubes and its magnetic property // *Carbon*. 2006. V. 44. № 2. P. 211–215.
23. Park K.W., Sung Y.E., Han S., Yun Y., Hyeon T. Origin of the enhance catalytic activity of carbon nanocoil-supported PtRu alloy electrocatalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 939–944.
24. Fangli Yuan, Hojin Ryu. The synthesis, characterization, and performance of carbon nanotubes and carbon nanofibres with controlled size and morphology as a catalyst support material for a polymer electrolyte membrane fuel cell // *Nanotechnology*. 2004. V. 15. P. 596–602.
25. Bueres R.F., Asedegbega-Nieto E., Diaz E., Ordonez S., Diez F. Preparation of carbon nanofibres supported palladium catalyst for hydrodechlorination reactions // *Catalysis Commun.* 2008. V. 9. № 10. P. 2080–2084.
26. Hoogenraad M.S. Growth and utilization of carbon fibrils: Ph.D. thesis. – Utrecht University. The Netherlands, 1995.
27. Jong K.P. de, Geus J.W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and application // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2000. № 42. P. 481–510.
28. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А., Зайковский В.И. Изучение структуры нанопористого углеродного волокна и нанесенных на его поверхность частиц палладия // *Рос. хим. журн. (Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. L. № 1. С. 104–106.
29. Parmon V.N., Kuvshinov G.G., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts catalytic processes to produce hydrogen and natural gas and light hydrocarbons // *Stud. Surf. Sci. Cat. (Natur. Gas Conv.)*. 1998. V. 119. P. 677–684.
30. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
31. Guo D.J., Li H.L. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified single-walled carbon nanotubes // *J. Power Sources*. 2006. V. 160. P. 44–49.
32. Тарасенко Ю.А., Герасимюк И.П., Лапко В.Ф., Лысенко А.А. Синтез и исследование нанесенных на синтетические активные угли палладиевых катализаторов гидрирования // *Катализ и нефтехимия*. 2001. № 9-10. С. 72–76.
33. Kang Min, Song Min Woo, Kim Kyung Lim. Palladium catalysts supported on activated carbon with different textural and surface chemical properties. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 76. № 2. P. 207–212.
34. Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. Carbons as supports for industrial precious metal catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 1998. № 173. P. 259–271.
35. Farkas G., Hegedus L., Tungler A., Mathe T., Figueiredo J.L., Freitas M. Effect of carbon support properties on enantioselective hydrogenation of isophorone over palladium catalysts modified with (–)-dihydroapovincaminic acid ethyl ester // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2000. V. 153. P. 215–219.

36. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // *Advances in Catalysis*. 1966. V. 16. P. 179–274.
37. Donnet J.B. Les fonction chimiques superflicielles // *Bull. Soc. Chim. France*. 1970. № 12. P. 3353–3366.
38. Ван дер Плас Т. Текстура и химия поверхности углеродных тел / В кн.: *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. – М.: Мир, 1973. С. 436–481.
39. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. 190 с.
40. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. *Preparation of solid catalysts*. – New York-Weinhein: Wiley-VCH. 1999. 622 p.
41. Prado-Burguete C., Linares-Solano A., Rodriguez-Reinoso F., Salinas-Martinez de Lecea C. The effect of oxygen surface groups on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts // *J. Catal.* 1989. V. 115. P. 98–106.
42. Suh D.J., Park T.-J., Ihm S.-K. Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts // *Carbon*. 1993. V. 31. № 1. P. 427–435.
43. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of Carbon black and other carbons // *Carbon*. 1994. V. 32. № 5. P. 759–769.
44. Brunelle J.P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides // *Pure Appl. Chem.* V. 50. № 9-10. P. 1211–1229.
45. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. 197 с.
46. Vasu A.E. Surface modification of activated carbon for enhancement of nickel(II) adsorption // *Journal of Chemistry*. 2008. V. 5. № 4. P. 814–819.
47. Li J., Ma L., Li X., Lu Ch., Liu H. Effect of nitric acid pretreatment on the properties of activated carbon and supported palladium catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. P. 5478–5482.
48. S'ipos E., Fogassy G., Tungler A., Samant P.V., Figueiredo J.L. Enantioselective hydrogenations with highly mesoporous carbon-supported Pd catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2004. V. 212. P. 245–250.
49. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувилин А.Л., Плаксин Г.В., Суровикин В.Ф., Ермаков Ю.И., Семиколенов В.А. Изучение морфологии и пористой структуры композиционных углерод-углеродных материалов // *Химия твердого топлива*. 1990. № 2. С. 125–129.
50. Симонов П.А., Семиколенов В.А., Лихоборов В.А., Воронин А.И., Ермаков Ю.И. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщение 1. Общие закономерности адсорбции H_2PdCl_4 // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1988. № 12. С. 2719–2724.
51. Lisitsyn A. S., Gurevich S.V., Chuvilin A.L., Boronin A.I., Bukhtiyarov V.I., Likholobov V.A. Preparation of palladium catalysts via thermal decomposition of supported Pd(0) complexes // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. V. 38. № 1. P. 109–114.
52. Gurrath M., Kuretzky T., Boehm H.P., Okhlopko L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A. Palladium catalysts on activated carbon supports influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface // *Carbon*. 2000. V. 38. № 8. P. 1241–1255.
53. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Финкельштейн В.А. Синтез и изучение свойств палладиевых катализаторов на углеродных подложках из терморасширенного природного графита // *Вестник КрасГУ. Сер. Естественные науки*. 2004. № 2. С. 74–79.
54. Anderson J.A., McKenna F.-M., Wells A., Linares-Solano R.P.K. Use of water as a solvent in directing hydrogenation reactions of aromatic acids over Pd/carbon nanofibre catalysts // *Catal. Lett.* 2007. V. 119. № 1-2. P. 16–20.
55. <http://www.aemac.org/pdf/ganf.pdf>.
56. Jin H., Park S.E., Lee J.M., Ryu S.K. The shape-selectivity of activated carbon fibers as a palladium catalyst support // *Carbon*. 1996. V. 34. № 3. P. 429–432.
57. Hoogenraad M.S., Leeuwarden R.A.G.M.M. van, Breda Vriesman G.J.B. van, Broersma A., Dillen A.J. van, Geus J.W. Metal catalysts supported on a novel carbon support // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 91. P. 263–271.
58. Morozan A., Dumitru A., Mirea C., Stamatina I., Nastase F., Andronie A., Vulpe S., Nastase C., Vaseashta A. Synthesis and characterization of carbon supported Pd and PtPd catalysts for DMFCs // *Functionalized Nanoscale Materials, Devices and Systems*. 2008. V. 2. P. 445–448.
59. Gurevich S.V., Simonov P.A., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Moroz E.M., Chuvilin A.L., Kolomiichuk V.N. Influence of carbon support pretreatment on properties of Pd/C catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1990. V. 41. № 1. P. 211–216.
60. Krishnankutty N., Vannice M.A. The effect of pretreatment on Pd/C catalysts: I. Adsorption and adsorption properties // *J. Catal.* 1995. V. 155. P. 312–326.
61. Krishnankutty N., Vannice M.A. The effect of pretreatment on Pd/C catalysts: II. Catalytic Behavior // *J. Catal.* 1995. V. 155. P. 327–335.

62. Krishnankutty N., Li J., Vannice M.A. The effect of Pd precursor and pretreatment on the adsorption and absorption behavior of supported Pd catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 1998. V. 173. P. 137–144.
63. James A. Schwarz, Contescu Cristian Adriana. Methods for preparation of catalytic materials // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 3. P. 477–510.
64. Perego C., Villa P. Catalyst preparation methods // *Catalysis Today*. 1997. V. 34. P. 281–305.
65. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. – М.: Наука, 1988. 303 с.
66. Simonov P.A., Troitskii S.Yu., Likholobov V.A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation // *Kinetics & Catalysis*. 2000. V. 41. № 2. P. 255–269.
67. Simonov P.A., Romanenko A.V., Prosvirin I.P., Moroz E.M., Boronin A.I., Chuvilin A.L., Likholobov V.A. On the nature of the interaction of H_2PdCl_4 with the surface of graphite-like carbon materials // *Carbon*. 1997. V. 35. № 1. P. 73–82.
68. Ryndin Y.A., Aleceev O.S., Simonov P.A., Likholobov V.A. Influence of Zr ions on the properties of Pd supported on graphite and diamond // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 55. P. 109–125.
69. Moroz E.M., Simonov P.A., Bogdanov S.V., Chuvilin A.L. Pd-clusters on carbon: Structure of adsorbed $PdCl_2$ clusters and interaction with matrix // *Materials Science Forum*. 2000. V. 321-324. P. 1074–1077.
70. Mojet B.L., Hoogenraad M.S., Dillen A.J. van, Geus J.W., Koningsberger D.C. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. № 93. P. 4371–4375.
71. Ермаков Ю.И., Суровикин В.Ф., Семиколенов В.А. Адсорбционные свойства и структура новых пористых углеродных носителей для катализаторов. – М., 1988. 11 с. / Рукопись деп. в ЦНИИТЭнефтехим, 5-нх 88.
72. Симонов П.А., Чувилин А.Л., Лихолобов В.А. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщение 2. Описание равновесий адсорбции $Pd(II)$ в системе H_2PdCl_4 -HCl-углеродный носитель // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 9. С. 1952–1956.
73. Симонов П.А., Мороз Э.М., Лихолобов В.А., Плаксин Г.В. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщение 3. Взаимосвязь субструктурных и адсорбционных свойств углеродных носителей // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1990. № 7. С. 1478–1483.
74. Choi J.H., Noh S.Y., Han S.D., Yoon S.K., Lee C.-S., Hwang T.-S., Woo R.Y. Formic acid oxidation by carbon-supported palladium catalysts in direct formic acid fuel cell // *Korean J. Chem. Eng.* 2008. V. 25. № 5. P. 1026–1030.
75. Cho H.-B., Park J.-H., Hong B.-E., Bull Park Y.-H. Effect of catalyst preparation on the selective hydrogenation of biphenol over Pd/C catalysts // *Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29. № 2. P. 328–334.
76. Changwei X., Liqiang C., Peikang S., Yingliang L. Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. № 5. P. 997–1001.
77. Moreira J., Angel P. del, Ocampo A.L., Sebastiao P.J., Montoya J.A., Castellanos R.H. Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. V. 29. № 9. P. 915–920.
78. Zhu Y., Kang Y., Zou Z., Zhou Q., Zheng U., Xia B., Yang H. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid // *Electrochem. Commun.* 2008. V. 10. № 5. P. 802–805.
79. Liu Z., Hong L., Tham M.P., Lim T.H., Jiang H. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. № 2. P. 831–835.
80. Yang Y., Zhou Y., Cha C., Carroll W.M. A new method for the preparation of highly dispersed metal/carbon catalyst – Pd/C catalyst and its properties // *Electrochim. Acta*. 1993. V. 38. № 15. P. 2333–2341.
81. Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф. Адсорбция и растворение водорода монодисперсными палладиевыми катализаторами // *Электрохимия*. 1983. Т. 19. С. 938–940.
82. Jun Z., Jinghong Z., Tiejun Z., Xingguo Z., De C., Weikang Y. Carbon nanofiber-supported palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Heck reaction // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 352. № 1-2. P. 243–250.
83. Tessonnier J.-P., Pesant L., Ehret G., Ledoux M.J., Pham-Huu C. Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 288. № 1-2. P. 203–210.
84. Yarmakov Yu.I. Organometallic compounds in the preparation of supported catalysts // *J. Mol. Catal.* 1983. V. 21. № 1-3. P. 35–55.
85. Пат. 3138560 США. Process for producing palladium on carbon catalysts, 1964.
86. Ryndin Y.A., Stenin M.V., Boronin A.I., Bukhtyarov V.I., Zaikovskii V.I. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties acetylene and vinylacetylene hydrogenation // *Appl. Catal.* 1989. V. 54. № 3. P. 277–288.

87. Markus H., Plomp A.J., Maki-Arvela P., Bitter J.H., Murzin D.Yu. The influence of acidity of carbon nanofibre-supported palladium catalysts in the hydrogenolysis of hydroxymatairesinol // *Catalysis Lett.* 2007. V. 113. № 3-4. P. 141–146.
88. Jun-Sheng Z., Xin-Sheng Z., Ping L., Jun Z., Xing-Gui Z., Wei-Kang Y. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium // *Electrocatalyst Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. № 5. P. 895–900.
89. Tribolet P., Kiwi-Minsker L. Palladium on carbon nanofibers grown on metallic filters as novel structured catalyst // *Catalysis Today.* 2005. V. 105. № 3-4. P. 337–343.
90. Corma A., Garcia H., Leyva A. Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon. Study of the Heck and Suzuki couplings, aerobic alcohol oxidation and selective hydrogenation // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2005. V. 230. № 1-2, 6. P. 97–105.
91. Пшеницын Н.К., Гинзбург С.И. Изучение гидролиза комплексных хлоридовоплатиновых металлов и pH начала выделения их гидроокисей // *Изв. сектора платины АН СССР.* 1949. Вып.2. С. 100–114.
92. Takashi Harada, Shigeru Ikeda, Mayu Miyazaki, Takao Sakata, Hirotaro Mori, Michio Matsumura. A simple method for preparing highly active palladium catalysts loaded on various carbon supports for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2007. V. 268. P. 59–64.
93. Lingling Z., Tianhong L., Jianchun B., Yawen T., Cun L. Preparation method of an ultrafine carbon supported Pd catalyst as an anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell // *Electrochem. Commun.* 2006. V. 8. P. 1625–1627.
94. Turkevich J., Kim G. Palladium: Preparation and catalytic properties of particles of uniform size // *Science.* 1970. V. 169. № 3948. P. 873–879.
95. Huanqiao L., Gongquan S., Qian J., Mingyuan Z., Shiguo S., Qin X. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. P. 1410–1415.
96. Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W., Behal S. Surface chemistry on transition metal colloids. An infrared and NMR study of carbon monoxide adsorption on colloidal platinum // *J. Catalysis.* 1991. V. 129. № 2. P. 530–539.
97. Troitski S.Y., Serebriakova M.A., Fedotov M.A., Ignashin S.V., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Novgorodov B.N., Kochubey D.I., Likholobov V.A., Blanc B., Gallezot P. Synthesis and study of palladium colloids and related catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2000. V. 158. № 1. P. 461–465.
98. Hisashi Tamai, Yasuyuki Kataoka, Fumitaka Nishiyama, Hajime Yasuda. Characteristics and catalytic activity of carbons obtained from pitch containing noble metal complexes // *Carbon.* 2000. V. 38. № 6. P. 899–906.
99. Grigoriev S., Lyutikova E., Martemianov S., Fateev V., Lebouin C., Millet P. Palladium-based electrocatalysts for PEM applications // *Materials of the 16th World Hydrogen Energy Conference.* 13–16 June 2006. Lyon, France. P. 1–9.

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ БРОМИДА САМАРИЯ С КАРБАМИДОМ

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, Н.С. Рукк, доцент

МИТХТ им М.В. Ломоносова

*Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Представлены данные по синтезу, ИК-спектроскопическому и рентгеноструктурному исследованию новых комплексных соединений бромидов самария с карбамидом состава $[\text{Sm}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (I) и $[\text{Sm}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ (II). Показано, что в кристаллах комплексов I и II координация лигандов (воды и карбамида) металлом осуществляется через атомы кислорода. Координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы ($KЧ = 8$). Координация четырех молекул карбамида в комплексах I не приводит к изменению их плоского строения, в то время как в комплексах II отмечено искажение плоского строения одного карбамидного лиганда. Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. В структуре комплексов обоих типов реализуется большое число водородных связей.

The synthesis and data of the study of new complexes of samarium bromides with carbamide, $[\text{Sm}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (I) and $[\text{Sm}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ (II), by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis are presented. For these compounds, coordination with the metal occurs through the oxygen atoms of the water and carbamide molecules. The coordination polyhedra are distorted tetragonal antiprisms. The coordination of four carbamide molecules in I does not change their planar structures, but in II one carbamide ligand is distorted. The bromide ions are not coordinated and are situated in the external sphere. Many hydrogen bonds are observed in the structures of both complexes.

Ключевые слова: комплексные соединения, самарий, бромид, карбамид, строение.

Key words: complexes, structure, carbamide, samarium, bromide.

Соединения редкоземельных элементов с карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Ur) вызывают неизменный интерес исследователей. Они перспективны как прекурсоры для получения материалов, востребованных в различных областях новой техники, в атомной энергетике и производстве материалов для медицинской диагностики, в синтезе катализаторов и т.п. Карбамид координируется атомами лантаноидов через атом кислорода карбонильной группы и образует многочисленные водородные связи, что зачастую приводит к формированию в кристаллических комплексах структур клатратно-координационного типа [1]. Хотя исследование взаимодействия галогенидов редкоземельных элементов с карбамидом началось более 30 лет назад, структура выделенных комплексов до сих пор изучена недостаточно, а имеющиеся сведения о составе соединений порой противоречивы [1, 2]. Так, препаративно полученные при комнатной температуре кристаллические комплексные соединения иодидов лантаноидов состава $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{Ur} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) характеризуются наличием в их структуре комплексных катионов $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$, причем координация иодид-ионов атомами лантаноида отсутствует [3]. При комнатной температуре синтезировано также безводное соединение $\text{SmI}_3 \cdot \text{Ur}$, в структуре которого обнаружены катионы окта(карбамид)самария и некоординированные внешнесферные иодид-ионы [4]. Синтезированы и изучены комплексные соединения бромидов эрбия и лютеция с карбамидом, имеющие большее разнообразие составов, а именно $[\text{Ln}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ и $[\text{Ln}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ ($\text{Ln} =$

La, Er и Lu [5, 6]), и $[\text{Y}(\text{Ur})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$. Установлено, что в этих соединениях координация лигандов осуществляется через атомы кислорода молекул воды и карбамида. Координационные полиэдры – искаженные тетрагональные антипризмы ($KЧ = 8$). Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере.

Сведения о синтезе и свойствах комплексных соединений бромидов самария с карбамидом в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – синтез и установление строения карбамидных производных бромидов самария.

Экспериментальная часть

В работе использовали карбамид («осч. 3–3», ТУ 6-09-2117-87) и гексагидрат бромидов самария состава $\text{SmBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, синтезированный из карбоната самария («х.ч.», МРТУ 6-09-4863-67) по реакции с бромоводородной кислотой («ч.д.а.», ГОСТ 2062-77), взятой в 20–30%-ном избытке. Полученный раствор бромидов самария выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над оксидом фосфора(V) до постоянной массы: найдено самария в кристаллогидрате 30.0%, вычислено для $\text{SmBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 30.17\%$.

Комплексные соединения самария синтезировали смешением бромидов и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в

Результаты исследований будут опубликованы в статье Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений галогенидов иттрия, лантана и эрбия с карбамидом в журнале Координационная химия, 2012, № 5.

молярных отношениях 1 : 4 и 1 : 6 (без добавления воды). Взаимодействие солей самария с карбамидом ведет к растворению реагента в выделяющейся в результате реакции кристаллизационной воде. При этом образуется прозрачный раствор, из которого после выдерживания в течение 30–40 суток выпадают желтые призматические кристаллы. Полученные кристаллы довольно гигроскопичны; однако длительное выдержи-

вание их в эксикаторе над P_4O_{10} , очевидно, приводит к частичному выветриванию.

Содержания самария в полученных комплексах определяли методом трилометрического титрования [6]; C, H, N – на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения 0.2–0.3% для C, H, N. Результаты анализа полученных комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты элементного анализа комплексов $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]Br_3$ (I) и $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]Br_3$ (II).

Соединение	Содержание (найденно/вычислено), %				Молярное отношение SmBr ₃ : Ur
	C	H	N	Sm	
I	7.38 / 7.21	3.12 / 3.27	16.0 / 16.25	21.4 / 22.06	1 : 3.96
II	9.26 / 9.18	3.44 / 3.56	20.7 / 20.75	19.1 / 18.47	1 : 6.03

Отклонение содержания анализируемых элементов от теоретического значения связано с гигроскопичностью препаратов и их постепенным обезвоживанием при хранении над осушителем (см. выше).

Результаты ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов (ИК-Фурье спектрометр EQUINOX 55, BRUKER, Германия) суммированы в табл. 2. Наблюдаемую в спектрах полосу поглощения при 1584 см^{-1} , очевидно, следует интерпретировать как смещенную от 1625 см^{-1} , включающую валентные колебания связей CO и деформационные – NH_2 . Такое смещение полосы поглощения может быть вызвано ослаблением связи CO в результате координирования карбамида атомом самария. В то же время наблюдается смещение максимумов полос поглощения валентных колебаний CN (1064 см^{-1}) в более низкую область ($1021\text{–}1022\text{ см}^{-1}$), что подтверждает наличие связей карбамида с комплексообразователем через атом кислорода.

Таблица 2. Частоты максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах карбамида и комплексных соединений I и II, см^{-1} , и их отнесения.

Карбамид	I	II	Отнесение полос
559	524	524	
573	574	576	
789	771	775	$\delta(NCN)$
1064	1022	1021	$\nu_s(CN)$
1153	1145	1153	$\rho(NH_2)$
1625	1584	1584	$\delta(NH_2) + \nu(CO)$
1680	1644	1649	$\nu(CO) + \delta(NH_2) + \delta(NOH)$
3259	3384		
3345	3443	3437	$\nu(OH) + \nu(NH)$
3440			

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной

температуре на дифрактометре CAD-4 (AgK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование) [7]. Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов $\theta\ 12^\circ\text{--}13^\circ$. Поправка на поглощение сделана методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов. Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [8]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX 97 [9]. 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 и 2 получены с помощью программы Mercury [10].

Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: № 852913 (I) и 852914 (II), <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk.

Кристаллографические характеристики представлены в табл. 3

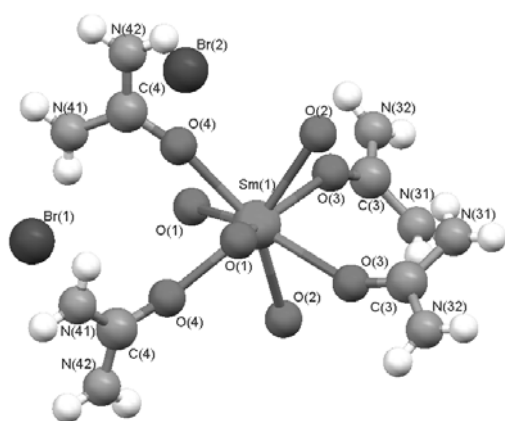
В кристаллических структурах I и II присутствуют комплексные катионы $[Sm(Ur)_4(H_2O)_4]^{3+}$ и $[Sm(Ur)_6(H_2O)_2]^{3+}$, соответственно. Координационный полиэдр в обоих случаях – искаженная тетрагональная антипризма, КЧ самария равно 8. Карбамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями. В случае соединения I координация не приводит к изменению плоского строения четырех молекул карбамида (рис. 1), в случае II – одна из координированных молекул карбамида искажается и приобретает двугранный угол $N\text{--}C(O)\text{--}N$, не равный 180° (а именно: 138.52°) (рис. 2). Подобное искажение только одной молекулы лиганда карбамида уже

наблюдалось в случае $[\text{La}(\text{Ur})_6(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ [6]. Причинами искажения формы лиганда являются пространственные затруднения размещения шести карбамидных лигандов в окружении центрального атома, которые сказываются тем сильнее, чем меньше размер самого централь-

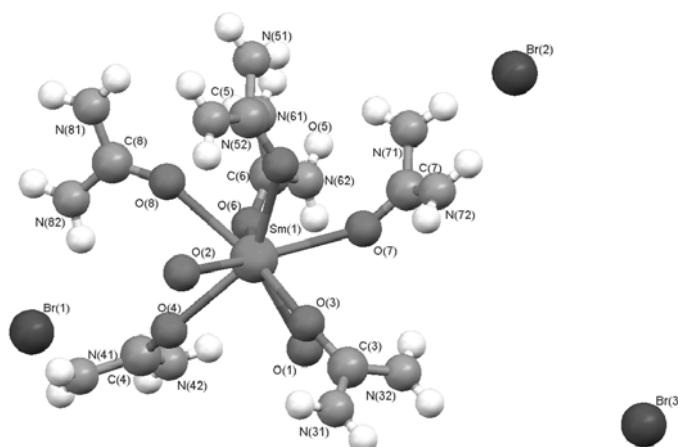
ного атома. Так, в шестикарбамидных комплексах эрбия и лютеция [5] искажается плоское строение уже двух (из шести) координированных молекул карбамида. Действительно, размеры атомов Er и Lu существенно меньше, чем атомов La и Sm [11].

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры соединений I и II.

	I	II
Эмпирическая формула	$\text{C}_4\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{N}_8\text{O}_8\text{Sm}$	$\text{C}_6\text{H}_{28}\text{Br}_3\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Sm}$
Молекулярная масса	702.49	786.48
Сингония	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	$P 2_1/n$	$P \bar{1}$
a , Å	7.536(6)	8.825(2)
b , Å	10.217(7)	10.531(8)
c , Å	13.939(9)	14.741(9)
α , град.	90.00	96.86(5)
β , град.	100.59(8)	104.16(4)
γ , град.	90.00	105.89(5)
V , Å ³	1055.0(13)	1251.9(13)
T , K	293(2)	293(2)
Z	2	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.221	2.086
Излучение	$\text{AgK}\alpha$	$\text{AgK}\alpha$
$\mu(K\alpha)$, мм ⁻¹	4.567	3.847
Область углов θ , град.	1.57–19.98	1.15–19.97
Интервал индексов	$-9 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 16$	$-10 \leq h \leq 10$ $-12 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 17$
Размеры кристалла, мм	0.3 x 0.3 x 0.3	0.2 x 0.2 x 0.2
Всего отражений	2007	4742
Независимых отражений	1636	3751
Число уточняемых параметров	110	271
GOOF	1.027	1.018
R -фактор $R_1/wR_2/[I \geq 2\sigma(I)]$	0.0366 / 0.0815	0.0415 / 0.0927
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.838 / -0.901	1.933 / -0.779



а



б

Рис. 1. Строение комплексных соединений I (а) и II (б). Атомы водорода координированных молекул воды не показаны. Значения двугранных углов (φ , град) в структуре II: $\text{N}(31)\text{--C}(3)\text{--O}(3)\text{--N}(32) = 177.78$; $\text{N}(52)\text{--C}(5)\text{--O}(5)\text{--N}(51) = 179.80$; $\text{N}(81)\text{--C}(8)\text{--O}(8)\text{--N}(82) = 175.76$; $\text{N}(62)\text{--N}(61)\text{--C}(6)\text{--O}(6) = 179.37$; $\text{N}(42)\text{--C}(4)\text{--O}(4)\text{--N}(41) = 178.67$; $\text{N}(72)\text{--C}(7)\text{--O}(7)\text{--N}(71) = 138.52$.

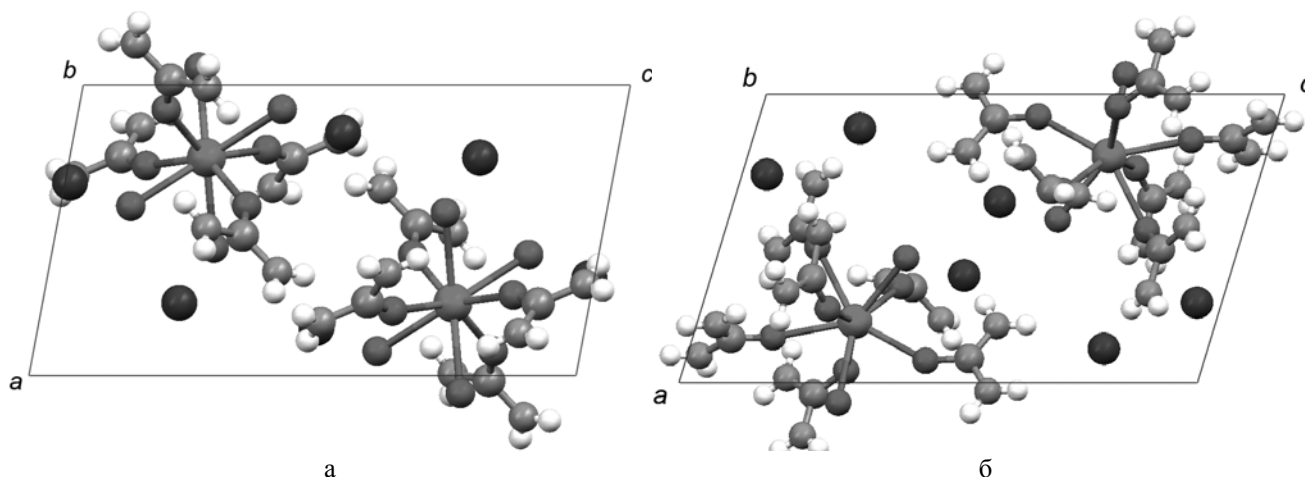


Рис. 2. Элементарные ячейки соединений **I** (а) и **II** (б) (проекция вдоль оси *b*).

В структуре четырехкарбамидного комплекса имеются протяженные полости диаметром 3.3 – 3.6 Å, в которых располагаются колонки из бромид-ионов. То же характерно и для комплексного соединения бромид самария, содержащего шесть молекул карбамида, однако полости, содержащие бромид-ионы, более широкие (около 5 Å) и включают двойные колонки бромид-ионов. Как и для всех ранее изученных карбамидных комплексов, длины связей самария – кислород карбамида несколько ниже, чем

длины связей самария – кислород воды (усредненные значения для **I**: Sm–OC(NH₂)₂ 2.33 Å и Sm–OH₂ 2.46 Å; для **II**: Sm–OC(NH₂)₂ 2.37 Å и Sm–OH₂ 2.52 Å). Следовательно, молекулы карбамида связаны с комплексообразователем прочнее, чем молекулы H₂O.

В структуре всех изученных комплексов реализуется большое число водородных связей между соседними комплексными катионами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М., Абыкеев К. Системы бромид эрбия – карбамид – вода и хлорид эрбия – ацетилкарбамид – вода при 30°C // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 211–213.
2. Рукк Н.С., Аликберова Л.Ю., Кузнецова Г.П., Зайцева М.Г., Оликов И.И., Степин Б.Д. Карбамидные производные иодидов тяжелых лантаноидов // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 1970–1974.
3. 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 // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 11. С. 820–827.
4. Savinkina E.V., Al Ansari Y.F., Zamilatskov I.A., Albov D.V., Tsivadze A.Yu. Octaurea-samarium(III) triiodide // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. P. m664–m 666.
5. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений бромидов эрбия и лютеция с карбамидом // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 8. С. 635–640.
6. Patrovsky V. Kompleksometrische titrationen (chelatometrie). XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
7. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius, 1989.
8. Farrugia L.J. Win GX suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
9. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
10. 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.
11. Бандуркин Г.Н., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1984. 232 с.

СОРБЦИЯ ПЛАТИНОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*В.С. Головизин, аспирант, *Л.М. Левченко, заведующий лабораторией,

*С.В. Трубин, научный сотрудник, **А.Н. Саланов,

старший научный сотрудник, **А.Н. Серкова, инженер

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

**Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

e-mail: Wlad2007INX@yandex.ru

Изучено влияние окисления и импрегнации углеродного материала на сорбцию $H_2[PtCl_6]$. Методами РЭМ, ЭДС, РФЭС и EXAFS изучено состояние платины на поверхности.

The influence of oxidation and impregnation of the carbon materials on the sorption of H_2PtCl_6 was studied. The state of platinum on the surface was studied with the SEM, EDS, XPS and XAFS methods.

Ключевые слова: сорбция, платина, углеродные материалы, модификация.

Key words: sorption, platinum, carbon materials, modification.

Введение

Сорбция является эффективным способом извлечения и концентрирования металлов платиновой группы (МПГ) из технологических растворов [1–5]. Ввиду низкой стоимости и высокой поглотительной способности для этой цели нередко используют углеродные материалы [6–8]. Способность углеродных материалов извлекать комплексы МПГ ряд авторов [9, 10] объясняет протеканием на поверхности сорбентов ионообменных, донорно-акцепторных и окислительно-восстановительных реакций.

Ранее нашими работами [11–13] было показано, что нанопористые композиционные углеродные материалы производства Омского Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) обладают развитой поверхностью, при окислении которой происходит увеличение поверхностных функциональных групп (ПФГ), за счет чего улучшаются сорбционные свойства материалов. Аналогичный эффект достигается путем модифицирования поверхности спиртовым раствором йода.

Известно [9, 14], что углеродные сорбенты проявляют селективность по отношению к МПГ, обусловленную, вероятно, образованием комплексов различной прочности с ПФГ. Химическое модифицирование поверхности углерода способствует росту сорбционной способности углеродных материалов [13, 15]. Отсюда можно предположить, что углеродный материал, подвергнутый модифицированию (окисление либо импрегнация), будет представлять интерес для изучения сорбции МПГ.

Целью данной работы явилось выявление особенностей процесса сорбции платинохлористоводородной кислоты на поверхности модифицированных углеродных материалов.

Экспериментальная часть

Растворы $H_2[PtCl_6]$ (концентрация растворов 10^{-4} – 10^{-2} моль/л) готовили растворением метал-

лической платины в растворе «царской водки». Концентрацию $H_2[PtCl_6]$ в исходном и конечном растворах определяли спектрофотометрически на приборе «Specord M-40» по методике с применением дихлорида олова [16].

В качестве матрицы использовали углеродный материал (УМ) марки «Техносорб» со средним размером частиц 0.7 – 1.5 мм производства Омского ИППУ.

Процесс модифицирования углеродного материала марки «Техносорб» проводили двумя путями: окислением (газофазным или жидкофазным) и импрегнацией органическими экстрагентами. В результате получали следующие образцы сорбентов: УМ-450 (УМ окисляли кислородом воздуха при температуре 450°C, методика описана в работе [12]); УМ 70-30 (УМ окисляли 30%-ным раствором пероксида водорода при 70°C [11]); УМ-J (УМ пропитывали 10%-ным спиртовым раствором йода по методике [13]); УМ-ТОА (УМ пропитывали три-*n*-октиламином $C_{24}H_{51}N$, ТОА); УМ-ОА (УМ пропитывали октиланилином $C_6H_5NH(CH_2)_7CH_3$, ОА). Методика приготовления образцов УМ-ТОА и УМ-ОА заключалась в следующем: 3 мл ТОА либо ОА смешивали с 6 мл толуола, трехкратно экстрагировали 10 мл конц HCl, отделяли органическую фазу и промывали ее 10 мл 2 М HCl. Фазы оставляли на 12 ч до полного отстаивания, после чего отделяли органическую фазу. Затем к 11 г УМ добавляли 3.3 мл полученной органической фазы и 20 мл толуола и выдерживали образцы в течение 12 ч. По истечении указанного периода времени образцы высушивали при $t = 100^\circ C$. Содержание ОА и ТОА в УМ составило 20%.

Исследования по сорбции проводили в статических условиях, время контакта сорбента с раствором варьировали от 5 мин до 1 ч, соотношение «УМ: раствор» = 1 г: 50 мл.

Удельную поверхность сорбентов определяли на анализаторе Сорбтометр-М. Ста-

тическую обменную емкость (СОЕ по 0.1 М NaOH) определяли согласно ГОСТ 20255–74. Количество ПФГ определяли аналогично [11]. Содержание йода в сорбенте находили по следующей методике: навеску УМ–J массой 1 г помещали в трубчатую печь при $t=300^{\circ}$ с подачей воздуха со скоростью 4 $\text{дм}^3/\text{мин}$ и отгоняли йод в поглотитель с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в течение 30 мин. После этого аликвоту раствора из поглотителя оттитровывали иодом с крахмалом в качестве индикатора.

Химический состав и морфологию поверхности модифицированных УМ до и после сорбции определяли на растровом электронном микроскопе JSM-6460 (РЭМ) с приставкой INCA Energy-350 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Рентгено-фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) поверхности образцов выполняли на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия). Для возбуждения РФЭС спектров использовали монохроматизированный алюминиевый источник с энергией линии Al K α , равной 1486.74 эВ, мощность источника составляла 200 Вт, диаметр рентгеновского пучка 6 мм. Калибровку энергии связи в методе РФЭС выполняли по методу внутреннего стандарта на энергию связи углерода (линия C 1s – 284.6 эВ). Полученные спектры обрабатывали с помощью специализированного программного обеспечения «CASA». Для расчета концентрации элементов брали

коэффициенты элементной чувствительности, предложенные в программе обработки РФЭС спектров «CASA».

Измерения $\text{Pt}L_{III}$ рентгеновских спектров поглощения проводили с использованием синхротронного излучения (СИ) накопителя ВЭПП–3 Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск). Полученные данные обрабатывали, применяя программные пакеты VIPER и EXCURVE 98. Предварительная обработка спектров заключалась в вычитании фона и атомного поглощения, нормировке и преобразовании в k -пространство с использованием взвешивающего коэффициента k^2 (в программе VIPER). Моделирование спектров осуществляли в k -пространстве с использованием программного пакета EXCURVE 98. Для моделирования Pt –Cl координационной сферы проводили Фурье-фильтрацию EXAFS $\chi(k)k^2$ ($\Delta k=3\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$) спектра в реальном пространстве ($\Delta r=1.5\text{--}3.3 \text{ \AA}$).

Обсуждение результатов

Характеристики полученных модифицированных материалов приведены в табл. 1, где: $A_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность модифицированных УМ; СОЕ – статическая обменная емкость (СОЕ в $\text{мг}/\text{м}^2$ – емкость, отнесенная к площади поверхности материалов), сорбционная емкость СЕ по Pt(IV) в таблице представлена для растворов с $C_{\text{Pt}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, поскольку именно для этой концентрации СЕ для всех сорбентов была максимальна.

Таблица 1. Характеристики модифицированных углеродных материалов.

Образцы	$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$-\text{COOH}$, $\text{мкг}/\text{м}^2$	$-\text{OH}$, $\text{мкг}/\text{м}^2$	СОЕ по 0.1 N NaOH, $\text{мг}/\text{г}$	СОЕ по 0.1 М NaOH, $\text{мкг}/\text{м}^2$	СЕ по Pt(IV) , $\text{мг}/\text{г}$	СЕ по Pt(IV) , $\text{мкг}/\text{м}^2$
УМ	408.6	36.7	35.4	26.1	63.8	42	102.7
УМ–450	422.8	66.4	33.8	34.2	80.8	94	222.3
УМ 70–30	390.2	74	51.2	44.9	115.1	88	225.5
УМ–J	328.1	–	–	–	–	100	304.7
УМ–ТОА	153.7	31.1	30.5	8.5	55.3	60	390.3
УМ–ОА	136.6	31.3	31.7	7.8	57.1	50	366

Из данных табл. 1 следует, что удельная поверхность окисленного образца УМ–450 увеличилась по сравнению с исходным УМ, что, согласно [12], связано с разрушением микро- и мезопор, а также с образованием макропор, с частичной газификацией УМ и одновременным образованием на поверхности кислородсодержащих ПФГ. Окисление УМ 70–30 привело к незначительному уменьшению удельной поверхности до 390.2 $\text{м}^2/\text{г}$, что, вероятнее всего, обусловлено увеличением числа кислородсодержащих ПФГ на поверхности УМ [11].

Поверхность образцов, модифицированных методом импрегнирования, уменьшилась до 153.7 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–ТОА), 136.6 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–ОА) и 328.1 $\text{м}^2/\text{г}$ (УМ–J). По всей видимости, импрег-

нированные вещества, связываясь с УМ, делали недоступным определенную часть пор.

В случае окисленных материалов УМ–450 и УМ 70–30 отмечалось также увеличение СОЕ до 34.2 $\text{мг}/\text{г}$ и 44.9 $\text{мг}/\text{г}$, соответственно, что связано с ростом на поверхности ПФГ – качественный и количественный состав ПФГ описан в работах [11, 12]. Учитывая, что сорбционные процессы происходят на поверхности УМ, а при окислении она изменяется, необходимо было соотнести такую характеристику, как удельная поверхность с СОЕ, пересчитанной на м^2 поверхности. Так, при пересчете для окисленных образцов СОЕ увеличилась в 2 раза, хотя поверхность изменилась незначительно. При этом у импрегнированных образцов СОЕ,

напротив, уменьшилась до 8.5 мг/г и 7.8 для УМ–ТОА и УМ–ОА, соответственно. Однако при расчете на площадь поверхности разница оказалась незначительна: СОВ уменьшилась от 63.8 мкг/м² (УМ) до 55.3 и 57.1 мкг/м² (УМ–ТОА и УМ–ОА, соответственно). При этом количество ПФГ также изменилось незначительно. Следовательно, при импрегнации органические реагенты связывались с поверхностью углеродного материала, не взаимодействуя с ПФГ.

Содержание йода в образце УМ–J составило 20.4 %. При титровании УМ–J 0.1 М раствором NaOH не удалось обнаружить на поверхности такие ПФГ, как –COOH и –OH, которые обнаруживаются на поверхности УМ, УМ–450, УМ 70–30 [11, 12]. Можно предположить, что все ПФГ на поверхности УМ связаны с йодом. Эта мысль находит подтверждение в работе [15].

Изучено влияние модификации на скорость сорбции H₂[PtCl₆]. Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что скорость извлечения H₂[PtCl₆] окисленными материалами и УМ–J выше, чем исходным УМ. Для УМ 70–30, УМ–450 и УМ–J время достижения равновесной концентрации составило 15–30 мин, для сорбентов, импрегнированных экстрагентами ТОА и ОА, равновесная концентрация достигается через 40 мин, что, возможно, связано с гидрофобностью данных экстрагентов и меньшей удельной поверхностью.

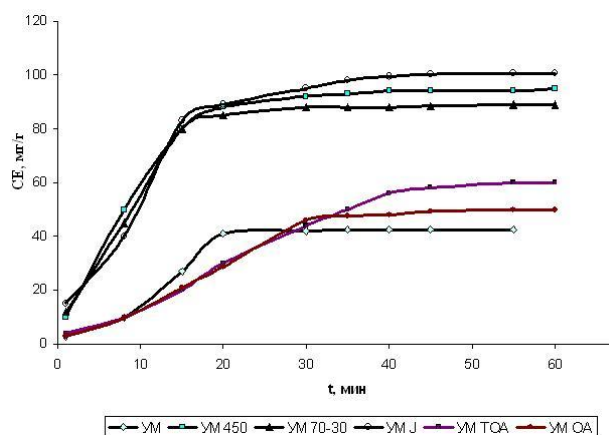


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции H₂[PtCl₆]: 1 – УМ, 2 – УМ 450, 3 – УМ 70–30, 4 – УМ–J, 5 – УМ ТОА, 6 – УМ ОА.

Изотермы сорбции H₂[PtCl₆] представлены на рис. 2. Очевидно, что для всех модифицированных УМ характерно увеличение СЕ по H₂[PtCl₆] по сравнению с исходным УМ. Так, окисление УМ приводит к росту СЕ в 2 раза: окисление пероксидом водорода привело к уменьшению удельной поверхности сорбента, что повлияло на его сорбционную емкость. Поэтому СЕ УМ 70–30 ниже СЕ УМ–450 и составляет 88 мг/г. При пересчете емкости на метр поверхности были получены следующие

результаты: СЕ УМ 70–30 составила 225 мкг/м², а СЕ УМ–450 равна 222 мкг/м². Как следствие, окисление углеродного материала различными способами дает равноценный эффект по СЕ относительно платинохлористоводородной кислоты.

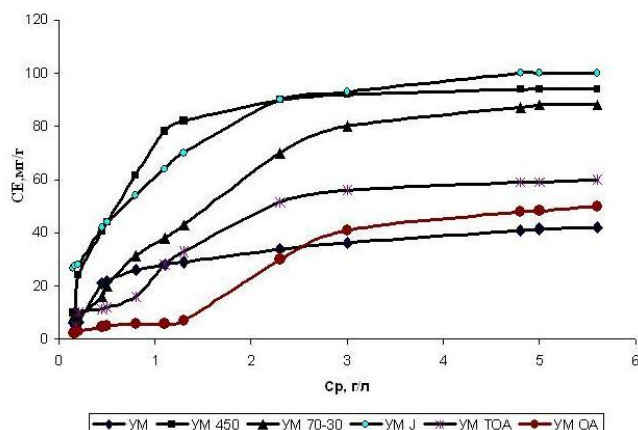


Рис. 2. Изотермы адсорбции H₂[PtCl₆]: 1 – УМ, 2 – УМ 450, 3 – УМ 70–30, 4 – УМ–J, 5 – УМ ТОА, 6 – УМ ОА.

Кривые сорбции металла на модифицированных УМ имеют канонический ленгмюровский вид и должны описываться уравнением:

$$CE = CE_{\infty} \{kC / (1 + kC)\}. \quad (1)$$

Однако теория Ленгмюра применима для описания процессов адсорбции растворенных веществ при небольших концентрациях адсорбата, когда на поверхности углеродного материала образуется мономолекулярный адсорбционный слой и все активные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. В наших экспериментах концентрация растворенной платины была значительной, а поверхность УМ не являлась однородной, поэтому решено было использовать эмпирическое уравнение Фрейндлиха (2):

$$CE = kC^{1/n}. \quad (2)$$

Прологарифмировав эмпирическое уравнение, получили:

$$\lg CE = \lg k + \lg C \cdot 1/n. \quad (3)$$

Константы k и n уравнения (3) определяли по экспериментальным данным. При построении графиков функции было установлено, что экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой линией и могут быть удовлетворительно описаны уравнением (3).

Таким образом, найдены значения коэффициентов уравнения Фрейндлиха для модифицированных УМ, которые представлены в табл. 2. Однако, согласно [17], в области высоких концентраций могут наблюдаться отклонения между экспериментальной и теоретической емкостью. Исходя из полученных данных, можно говорить о полимолекулярной адсорбции H₂[PtCl₆] на неоднородной поверхности окисленных УМ, где возможно взаимодействие между сорбированными частицами.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха для модифицированных УМ.

Образцы	k	$1/n$
УМ-450	63.1	1.6
УМ 70-30	35.5	1.6
УМ-J	63	1.6
УМ-ТОА	25.5	1.7
УМ-ОА	11.5	1.16

Кроме этого обнаружено, что для окисленных материалов существует зависимость между сорбционной емкостью и количеством групп $-\text{COOH}$ на поверхности. Так, у исходного УМ количество групп $-\text{COOH}$ и СЕ составляло соотношение 1:3; для УМ-450 и УМ 70-30 это соотношение сохранилось, что указывает на влияние именно поверхностных карбоксильных групп на величину СЕ.

Говоря о механизме сорбции комплексов МПГ окисленными углеродными материалами, следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по этому вопросу неоднозначны. Так, согласно [6, 10], значительная часть сорбированного комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ восстанавливается до металла. Однако в работе [18] показано, что при сорбции палладия на углеродном материале степень восстановления Pd(II) незначительна. Вероятнее всего, на окисленных УМ наблюдается селективная сорбция, обусловленная образованием комплексов донорно-акцепторного типа между платиной и определенными активными центрами углеродной поверхности, на которых возможно взаимодействие ионов платины с π -системами углеродной матрицы, а также частичным восстановлением Pt(IV) до Pt(II) .

СЕ по $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ для УМ-J составила 100 мг/г, что превышает СЕ УМ в 2.5 раза, а при пересчете на удельную поверхность – в 3 раза. Так как на поверхности УМ-J при титриметрическом исследовании не были обнаружены ПФГ и не установлено значение СОЕ, можно полагать, что взаимодействие $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с поверхностью УМ-J происходит аналогично [15].

СЕ УМ-ОА и УМ-ТОА вопреки ожиданиям оказалась невысокой и составила 50 и 60 мг/г, соответственно, что, по всей видимости, явилось следствием уменьшения поверхности в 2.5–3 раза. Поэтому при пересчете на площадь поверхности СЕ фактически возросла в 4 раза. Механизм сорбции, по всей видимости, аналогичен описанному в работе [19] (она обосновывается образованием связей с атомами азота).

Исследование окисленных УМ методом РЭМ свидетельствует об изменении поверхности в результате окисления. На микрофотографиях видно (рис. 3), что поверхность УМ после окисления становится более упорядоченной, равномерно покрытой глобулярными

образованиями размером от 10 до 50 нм, являющимися предположительно ПФГ. В процессе сорбции поверхность окисленных УМ покрывается, по-видимому, агломератом сорбированных комплексов платины размером до 200 нм (рис. 4). При этом элементный анализ методом ЭДС выявил на поверхности окисленных УМ наличие платины, хлора и кислорода, при этом соотношение $\text{Pt} : \text{Cl}$ составило 1:5.

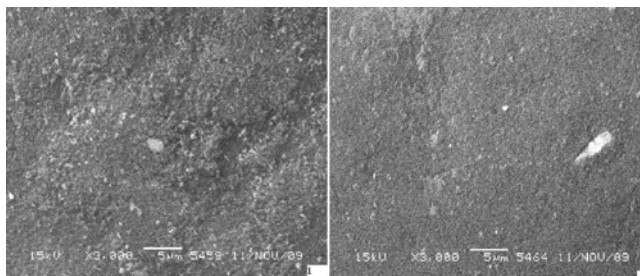
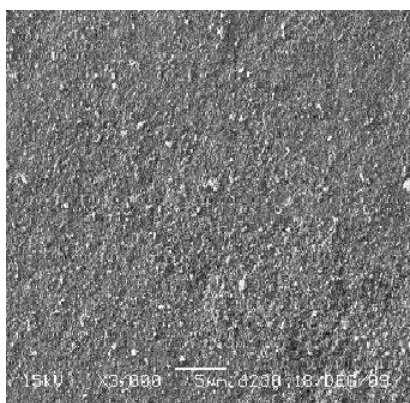


Рис. 3. Микрофотография поверхности УМ: 1 – до окисления, 2 – после окисления.



Элемент	Весовой %	Атомный %
С К	89.18	95.88
О К	3.11	2.51
Cl К	3.69	1.34
Pt М	4.01	0.27
Итого	100.00	

Рис. 4. РЭМ и ЭДС поверхности окисленного УМ после адсорбции $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Исследование химического состава образцов сорбентов методом РФЭС показало, что на поверхности находится Pt(IV) и Pt(II) . Это подтверждается положением энергии связи линии $\text{Pt } 4f_{7/2}$ образца УМ-450, которая равна 74.6 эВ и 72.5 эВ, соответственно [10]. Следует отметить, что спектр этого образца (рис. 5) является характерным и наблюдаемые в остальных случаях изменения касаются лишь соотношения Pt(IV) и Pt(II) . Из анализа данных EXAFS установлено, что в первой сфере окружения Pt присутствует четыре атома Cl для образца УМ-450 и пять атомов Cl для образца УМ 70-30. Можно предположить, что второй образец содержит смесь двух структур, содержащих группы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в соотношении 1:1. Кроме этого, обнаружено, что для образца УМ-J в первой сфере окружения Pt присутствуют атомы Cl и J, причем количество атомов J больше, чем атомов Cl. Следовательно, на поверхности окисленных УМ Pt может находиться в виде $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$. На УМ-J Pt, по-видимому, связана с поверхностью посредством ионов J, входящих во внутреннюю сферу комплекса.

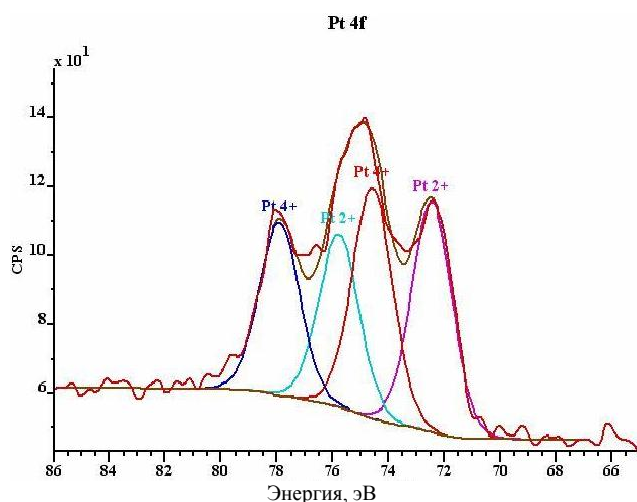


Рис. 5. РФЭС адсорбированных соединений платины на поверхности УМ 450.

Исследование раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ до и после сорбции показало, что в растворе $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ остается неизменной, следовательно, восстановление металла происходит только на поверхности УМ, не затрагивая металл в растворе.

Эксперименты показали, что восстановление Pt(IV) на поверхности характерно для всех образцов, независимо от способа модификации и вида ПФГ. Следовательно, восстановительной способностью по отношению к

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ обладает непосредственно сама углеродная поверхность.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что окисление увеличивает сорбционную емкость углеродного материала по $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 2 раза, импрегнация йодом - в 3 раза, импрегнация ТОА и ОА - в 4 раза (при пересчете сорбционной емкости на кв. метр удельной поверхности). Процесс сорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. Отмечено, что с ростом количества поверхностных функциональных групп на углеродном материале увеличивается и его сорбционная емкость. Методами РФЭС, ЭДС и EXAFS установлено, что на поверхности углеродного материала, независимо от вида модифицирования, сорбция сопровождается восстановлением Pt(IV) до Pt(II) .

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХ СО РАН Эренбургу С.Б. и Трубиной С.В. за проведение измерений методом EXAFS-спектроскопии и анализ полученных данных.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Тимофеев Н.И., Смирнов А.Л., Зонов А.Л., Гроховский С.В., Оносов В.Н., Горбатова Л.Д., Богданов В.И. Способ извлечения платиновых металлов из растворов аффинажного производства: пат. №2188247 РФ. – № 2001106447/02; заявл. 07.03.2001; опубл. 27.08.2002.
2. Печенюк С.И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. – Л.: Наука, 1991. 246 с.
3. Мясоедова Г.В., Комозин П.Н. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // Журн. неорганич. химии. 1994. Т. 39. № 2. С. 280–288.
4. Блохин А.А., Абовский Н.Д., Мурашкин Ю.В. Ионообменное извлечение палладия(II) из хлоридных растворов сложного состава // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1089–1093.
5. Абовский Н.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции платины(II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1094–1098.
6. Тарковская И.А., Тихонова Л.П., Томашевская А.Н., Гоба В.Е., Сварковская И.П. Сорбция макроколичеств палладия из воды и водных растворов углеродными сорбентами // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 6. С. 93–98.
7. Тихонова Л.П., Тарковская И.А., Росоха С.В., Сварковская И.П., Кулик Н.В., Коровин Ю.Ф., Коровин Ю.Ф., Комаров В.П., Кадочников В.А. Селективная сорбция соединений платиновых металлов различными материалами // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 10. С. 1632–1638.
8. Головизин В.С., Левченко Л.М., Саланов А.Н., Серкова А.Н. Исследование сорбированной H_2PtCl_6 на поверхности окисленного углеродного материала методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии // Материалы XIX Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Новосибирск, 4–8 окт. 2010 г. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010. Т. 2. С. 46–47.
9. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2328–2332.
10. Van Dam H.E., Van Bekkum H. Preparation of platinum on activated carbon // J. Catalysis. 1991. № 131. P. 335–349.

11. Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шелудякова Л.А., Керженцева В.Е. Функциональные кислородсодержащие группы на окисленной поверхности наноуглеродного материала // Журн. Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548–554.
12. Левченко Л.М., Головизин В.С. Изучение текстурных характеристик углеродного материала марки «Техносорб» в процессе окисления // Журн. структурной химии. 2010. Т. 51. Приложение. С. 92–95.
13. Шавинский Б.М., Левченко Л.М., Митькин В.Н. Исследование процессов сорбции йода и ртути из водных растворов углеродными сорбентами // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 2. Т. 14. С. 181–187.
14. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. 198 с.
15. Тарковская И.А., Кулик Н.В., Росоха С.В., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П. Сорбция платиновых металлов углеродными сорбентами // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 899–903.
16. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. 597 с.
17. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. 214 с.
18. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. Особенности поглощения палладия из растворов активными углями // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 233–238.
19. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Афонин М.В. Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 4. С. 19–24.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ЭЛЕКТРОЛИТ/ЭЛЕКТРОЛИТ

*А.П. Мельников, аспирант, И.Ю. Ловчиновский, доцент,

**С.В. Шорин, начальник отдела, *Н.К. Зайцев, профессор

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

**ООО «Эконикс-Эксперт»

e-mail: melnic256@yandex.ru

Статья посвящена определению перренат-аниона в реальных образцах растворов, полученных методом подземного выщелачивания, методом вольтамперометрии на границе электролит/электролит и на серийном амперометрическом электроде. Рассмотрены способы устранения влияния различных мешающих факторов, таких, как присутствие молибдена, низкое значение pH проб и высокое содержание железа. На основании проведенного исследования составлена и метрологически аттестована методика определения концентрации рения в реальных промышленных растворах.

The article is devoted to the determination of the perrhenate anion in real in-situ leaching solutions by means of voltammetry on the interface between two immiscible electrolyte solutions and a mass-produced voltammetric ion-selective electrode. Methods of overcoming the interfering influence of different factors, e.g., high amounts of molybdenum, low pH and high concentration of iron, are also discussed. On the basis of this study a method for the determination of rhenium concentration in real industrial solutions was developed and certified.

Ключевые слова: АИСЭ, вольтамперометрия, ГРДНРЭ, инверсионный режим, ионоселективный электрод, подземное выщелачивание, перренат, перхлорат, электрохимический анализ, Эконикс-Эксперт, Экотест-ВА.

Key words: AISE, voltammetry, ITIES, stripping voltammetry, ion-selective electrode, in-situ leaching, perrhenate, perchlorate, electrochemistry, Econix-Expert, Ecotest-VA.

Потенциометрия, использующая ионоселективные электроды, и вольтамперометрия применяются для анализа объектов окружающей среды как рутинные методы, однако амперометрические ионоселективные электроды (АИСЭ) с жидкой или гелевой рабочей поверхностью до сих пор находят ограниченное применение [1–3].

Создание АИСЭ с жидкой или гелевой рабочей мембраной, принцип работы которых основан на ионном транспорте через границу электролит/электролит, обусловлено необходимостью определения ионов, для которых невозможно подобрать подходящие окислительно-восстановительные реакции. АИСЭ наиболее эффективны для определения ионов, проявляющих одновременно и гидрофильные, и гидрофобные свойства. Перренат-ион является примером такого полугидрофобного иона, для которого сигнал межфазного перехода на границе раздела фаз электролит/электролит хорошо различим на вольтамперных кривых.

В связи с возрастающей потребностью в рении существует проблема определения его содержания в технологических растворах, в частности, в промышленных растворах подземного выщелачивания рудного сырья. Концентрации рения в растворах, представляющих коммерческий интерес, составляют менее 0.1 мг/дм^3 , что требует от методики анализа высокой чувствительности.

Настоящая статья посвящена разработке вольтамперометрической методики определения

содержания рения в растворах, основанной на регистрации тока межфазного перехода ReO_4^- . Особенностью работы является применение амперометрического электрода с органической мембраной к реальному раствору подземного выщелачивания, содержащему серную кислоту, молибдат-ион, соли железа и другие мешающие примеси.

Экспериментальная часть

Растворы готовили из сухих реактивов: калия перренат (ТУ–6–09–01–268–75), сульфат магния семиводный (ч.д.а., ГОСТ 4523–77) – для приготовления водного фоновых электролита, тетраакис-(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония (Fluka, Швейцария) и *o*-нитрофенилоктиловый эфир (Aldrich, Швейцария) – для приготовления органического электролита, Трилон Б (ч.д.а., ГОСТ 10652–73) – как комплексообразователь, гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4328–77) и кальция карбонат (ГОСТ 8253–79) – для нейтрализации кислых растворов, молибдат аммония (ч.д.а., ГОСТ 3765–78). Все реактивы использовали без предварительной очистки. Бидистиллированная вода для приготовления растворов отвечала требованиям ГОСТ Р 52501–2005.

Вольтамперометрию с АИСЭ выполняли на четырехэлектродном автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА-4» с датчиком (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия, КТЖГ 414314.005.РЭ), совместимом с персональным компьютером. Устройство АИСЭ представлено на рис. 1.

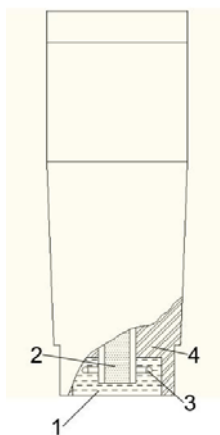


Рис. 1. Устройство АИСЭ: 1 – органическая мембрана; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – корпус электрода.

В рабочую мембрану АИСЭ (1) внедрены электрод сравнения (2) и вспомогательный (поляризующий) электрод (3). Вспомогательный электрод выполнен в виде платинового кольца, расположенного вокруг электрода сравнения, подведенного к поверхности органической мембраны. Электрод сравнения – твердотельный, из модифицированного графита; органическая фаза – пластифицированный поливинилхлоридом раствор органической соли тетраакс-(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония.

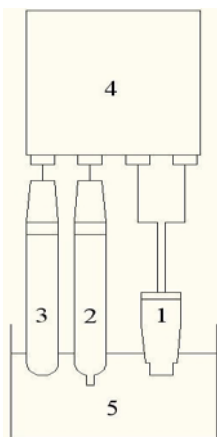


Рис. 2. Схема электрохимической ячейки для работы с применением АИСЭ:

- 1 – АИСЭ, 2 – электрод сравнения водной фазы,
- 3 – вспомогательный электрод водной фазы,
- 4 – вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА-4», 5 – анализируемый раствор.

Наблюдаемый на вольтамперных кривых ток – это ток, возникающий при прохождении ионов определяемого вещества из водного раствора в органическую мембрану и наоборот. При наличии сорбции сигнал определяемого объекта наблюдается в околонулевой области потенциалов (нулевая разность межфазных потенциалов определяется согласно гипотезе Паркера [4]). Шкале напряжения на вольтамперных кривых соответствует разность потенциалов, измеряемая между водной и органической (мембрана АИСЭ) фазами. Ток при этом протекает между вспомогательными

электродами водной и органической фаз. Схема включения АИСЭ показана на рис. 2.

Измерения pH выполняли на приборе «Эксперт-pH». Описание использованных процессов пробоподготовки изложено ниже.

Постоянноточковые вольтамперограммы модельных растворов. Для отработки методики и определения оптимальных потенциалов накопления перренат-иона использовали постоянноточковую вольтамперометрию. Результаты исследования вольтамперограмм модельных растворов перренат-иона в постоянноточковом режиме представлены на рис. 3.

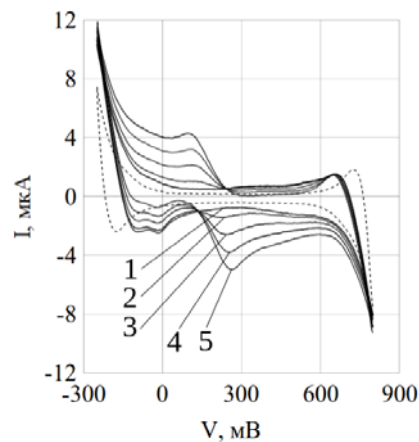


Рис. 3. Вольтамперные кривые чистого фонового электролита – 0.01 М MgSO_4 (пунктирные кривые) и фонового электролита со стандартными добавками KReO_4 в присутствии MoO_4^{2-} . Концентрация MoO_4^{2-} -иона – $5.5 \cdot 10^{-5}$. Концентрации рения: 1 – 0; 2 – $8.9 \cdot 10^{-6}$; 3 – $2.5 \cdot 10^{-5}$; 4 – $3.9 \cdot 10^{-5}$; 5 – $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Условно называемая катодной кривая, представленная нижней полувольтной, соответствует увеличению потенциала водной фазы. Граница раздела водной фазы и органической мембраны поляризуема в пределах -180 – $+720$ мВ, и на вольтамперных кривых, представленных пунктирными линиями на рис. 3, пики не наблюдаются. В присутствии перренат-иона в анализируемом растворе в области поляризуемости границы раздела фаз наблюдается сигнал на катодной кривой в области 260 мВ, соответствующий выходу перренат-иона из органической фазы, и на анодной – в области 100 мВ – вход ReO_4^- в органическую фазу. Как видно из рис. 3, потенциал сигнала межфазного перехода перренат-иона незначительно изменяется при изменении его концентрации в растворе. При введении равных добавок перрената калия высота результирующих сигналов равномерно возрастает от добавки к добавке.

Вне области потенциалов, в которой наблюдается поляризация границы раздела фаз, ток, протекающий сквозь границу, зависит линейно от напряжения и обусловлен межфазным переходом ионов фонового электролита.

Один из мешающих ионов в обычной потенциометрии при определении перренат-

иона – это молибдат-ион. Чтобы выявить мешающее влияние MoO_4^{2-} при определении перренат-иона, вольтамперные измерения проводили в растворе с высоким (10 мг/дм^3) содержанием молибдена. Как видно из рис. 3, потенциалы пиков перренат-иона и молибдат-иона отличаются примерно на 250 мВ, что позволяет исключить из процесса пробоподготовки устранение присутствующего в пробе молибдена.

Переменнотоковые вольтамперограммы модельных растворов. Переменнотоковый режим характеризуется более высокой чувствительностью в сравнении с постояннотоковым. В этом случае на потенциал развертки накладывается переменная составляющая, а значение тока получают в виде разности значений тока перед скачком изменения потенциала, что приводит к уменьшению влияния тока зарядки границы раздела фаз. При проведении вольтамперометрии в переменнотоковом режиме пик молибдат-иона не наблюдается.

Инверсионные переменнотоковые вольтамперограммы модельных растворов. В качестве основного аналитического режима применяли инверсионную вольтамперометрию. Такой выбор вызван недостаточной чувствительностью режимов без накопления и удобством обработки пиков на вольтамперных кривых переменнотокового режима вместо полярографических волн. При проведении инверсионной вольтамперометрии на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) на рабочий электрод органической фазы подается напряжение, вызывающее межфазный перенос определяемого вещества из водной фазы в органическую, где оно накапливается, не претерпевая окислительно-восстановительных превращений. Ток межфазного перехода определяемого вещества в обратном направлении используется в качестве аналитического сигнала.

При проведении экспериментов на модельных образцах перрената калия в различных режимах (постоянно- и переменнотоковый и их комбинации с инверсионным режимом) наиболее подходящей для определения небольших (от 0.01 до 5.5 мг/дм^3) концентраций рения оказалась комбинация переменнотокового режима с инверсионным.

На рис. 4 представлены вольтамперные кривые модельных растворов перрената калия, измеренные в инверсионном переменнотоковом режиме.

Зависимость площади пика перренат-иона от его концентрации в модельном растворе имеет прямолинейный характер и может служить градуировочным графиком.

В выбранном режиме удалось получить наибольшую сходимость между отдельными параллельными результатами определений

концентрации перренат-иона в модельных растворах перрената калия. Процедура предварительного накопления позволила обеспечить высокую чувствительность метода (минимальная определяемая концентрация рения – 0.01 мг/дм^3).

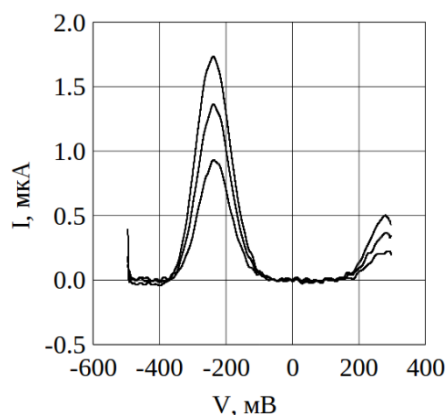


Рис. 4. Вольтамперные кривые модельных растворов перрената калия с концентрацией $4.5 \cdot 10^{-6}$; $7.4 \cdot 10^{-6}$ и $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (из вольтамперных кривых вычтены вольтамперограммы фонового электролита).

Результаты и их обсуждение

Выполняя анализ растворов подземного выщелачивания, необходимо учитывать их характерные особенности – низкий pH растворов, высокую концентрацию различных химических форм железа. Кроме того, в промышленных образцах рений также присутствует в различных степенях окисления в виде комплексов. Разработанный нами АИСЭ (амперометрический ионоселективный электрод) чувствителен только к рению, находящемуся в виде перренат-иона, что может привести к заниженным значениям его содержания при анализе. Таким образом, пробоподготовка должна предусматривать подавление всех трех основных мешающих факторов.

Методика определения рения в пробах растворов подземного выщелачивания состоит из нескольких стадий:

- 1) вольтамперометрирование чистого фонового электролита для определения площади остаточного пика перренат-иона;
- 2) разбавление пробы фоновым электролитом;
- 3) маскирование выпадения солей железа добавлением Трилона Б;
- 4) приведение pH пробы к значению выше 4 единиц карбонатом кальция;
- 5) вольтамперометрирование пробы с использованием АИСЭ;
- 6) численная обработка полученных данных.

Методика имеет следующие характеристики: минимально определяемая концентрация – 0.01 мг/дм^3 рения; время выполнения анализа – около 40 мин, включая фотохими-

ческую стадию и установку рН. Возможна параллельная фотохимическая обработка нескольких проб.

Для перевода всего содержащегося в растворе рения в форму перренат-иона опробовано три способа окисления – в микроволновой системе минерализации «Минотавр – 2», в чашке на водяной бане и фотохимическое окисление в ультрафиолетовой камере. Последний метод оказался наиболее подходящим из-за простоты и скорости метода, при этом проба не подвергается тепловому воздействию, которое может привести к улетучиванию части рения, содержащегося в пробе.

Окисление проводили добавлением к пробе 1 см³ 37%-ного раствора пероксида водорода на каждые 8 см³ пробы и последующим облучением в УФ камере в течение 20 мин.

Особенностью растворов, полученных методом подземного выщелачивания, является низкое (ниже 2.2) значение рН, что препятствует их анализу с помощью АИСЭ. Примененный в работе амперометрический ионоселективный электрод может работать в диапазоне значений рН от 2.5 до 9.0, поэтому необходимость контроля рН является обязательным этапом подготовки пробы к анализу. Необходимое значение рН пробы устанавливали добавлением твердого гидроксида натрия, карбоната кальция и Трилона Б. Твердый гидроксид натрия эффективно нейтрализует пробы, но есть опасение, что катион натрия в больших концентрациях может, увеличивая солевой фон, оказывать влияние на эффективность определения содержания рения. Наиболее эффективна, по нашему мнению, нейтрализация раствора с помощью карбоната кальция. Для достижения необходимых значений рН раствора необходимо его добавление около 100 мг на 40 см³ пробы. Важным преимуществом карбоната кальция является отсутствие мешающего действия катиона кальция, сигнал которого близок по значению к потенциалу межфазного перехода катиона магния, который применяется в разработанной методике в качестве фонового электролита, гарантирующего электропроводность водной фазы.

При рН = 3.5 наблюдается выпадение бурого осадка гидроксида железа(III), который захватывает содержащийся в пробе перренат – ион. Устранение мешающего влияния железа достигается введением комплексона (Трилона Б). Трилон Б добавляют в количестве 0.5 г на каждые 10 см³ пробы. Растворы Трилона Б проявляют буферные свойства, что позволяет контролировать рН пробы. Таким образом, добавление карбоната кальция необходимо только в случае низких значений рН образцов, когда даже после добавления Трилона Б рН не превышает 3.

Анализ пробы с изначально подходящим для

анализа рН 7.2 без добавления комплексообразователя и с добавлением показал, что значения концентрации перренат-ионов, полученные без добавления комплексообразователя и с его добавлением, сошлись с необходимой точностью.

Эффект памяти заключается в появлении остаточного пика вещества, появляющегося при анализе образцов, не содержащих его. Пик появляется за счет остаточного количества вещества, осевшего на рабочей поверхности электрода. В случае с перренат-ионом остаточный пик имел довольно большие значения, возможно, из-за большого размера перенат- иона и связанной с этим небольшой скоростью диффузии перренат-иона в органической мембране.

Уменьшение влияния эффекта памяти достигается вычитанием площади остаточного пика при анализе. Площадь остаточного пика определяется очисткой электрода путем многократного циклического измерения чистого фонового электролита до стабилизации его площади (площади пиков при последовательных измерениях не должны отличаться более, чем на 5%). Как показал опыт, такой подход позволяет получать приемлемые результаты при многократных измерениях.

Разработанная методика была апробирована на реальных растворах подземного выщелачивания. Результаты анализа некоторых из проанализированных образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализа растворов подземного выщелачивания.

№	Способ выщелачивания	рН	Содержание рения, мг/дм ³
1	сернокислотный	1.5	0.03±0.01
2	сернокислотный	2.3	не обнаружен
3	гидрокарбонатный	7.3	0.04±0.01
4	сернокислотный	2.2	0.38±0.04
5	гидрокарбонатный	6.5	0.02±0.01

Согласно методике, готовили пробу объемом 40 см³. Сначала отбирали и переносили в кварцевую кювету от фотолизной камеры ФК-12 М 32 см³ образца, к которому добавляли 4 см³ 37% - ного раствора пероксида водорода. Образец облучали в УФ камере в течение 20 мин, добавляли 2 г Трилона Б для предотвращения осаждения гидроксидов железа, после чего образцы с низким (меньше 4) рН нейтрализовали карбонатом кальция до рН 4 – 7. Перед анализом в пробу добавляли 4 см³ фонового электролита для обеспечения необходимой электропроводности и далее проводили вольтамперометрические измерения.

В качестве примера на рис. 5 приведены вольтамперные кривые, измеренные в инвер-

сионном переменноточном режиме для образца №4. Каждая кривая, представленная на графике – усредненная из трех параллельных измерений. На графике также представлены вольтамперные кривые образца с внесенными стандартными добавками перрената калия. Математическую обработку полученных результатов проводили с использованием программного обеспечения управления полярографа.

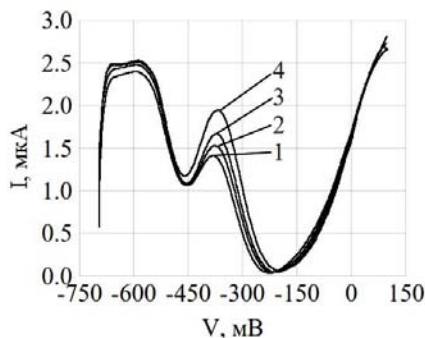


Рис. 5. Вольтамперные кривые пробы №4 с внесенными стандартными добавками перренат-ионов, полученные в переменноточном режиме с накоплением: 1 – проба, 2 – добавка 0.3 см^3 перрената калия с концентрацией 10 мг/дм^3 в пересчете на рений, 3 – добавка 0.6 см^3 , 4 – добавка перрената калия 1.4 см^3 .

При разработке и аттестации методики анализа метрологические характеристики оце-

нивали с учетом основных требований ГОСТ Р ИСО 5725–2002 и РМГ 61–2003 с участием метрологической службы Томского политехнического университета, аккредитованной на право аттестации методик измерений. При проверке правильности методики определения перренат-ионов использовали аттестованные смеси (образцы реальных природных и техногенных вод, в которые вносили добавки стандартных растворов перрената калия), которые проводили через все стадии пробоподготовки и регистрации сигналов. Расчеты по полученным экспериментальным данным показали практическую незначимость показателя правильности (характеристики систематической погрешности).

Оценку показателя точности проводили по значениям характеристик случайной и систематической погрешности. Метрологические характеристики разработанной методики представлены в свидетельстве об аттестации методики в виде табл. 2.

Методика внесена в Федеральный Реестр аттестованных методик измерений, допущенных к применению в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Разработанная методика была апробирована на сернокислых и гидрокарбонатных растворах, полученных методом подземного выщелачивания. Измеренные концентрации рения составили $0.05 — 1.0 \text{ мг/дм}^3$.

Таблица 2. Диапазоны определяемых концентраций рения, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0.95$.

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости),	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости),	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики),
	$\sigma_r, \%$	$\sigma_R, \%$	$\delta, \%$
От 0.01 до 0.10 включ.	12	18	37
Св. 0.1 до 1.0 включ.	10	13	26
Св. 1.0 до 10.0 включ.	7	12	22

Выводы

Разработана методика вольтамперометрического определения рения в растворах подземного выщелачивания рудного сырья. Разделение пиков перренат- и сопутствующего молибдат-ионов на вольтамперограмме позво-

ляет анализировать природные образцы без предварительного удаления или маскирования содержащихся в них молибдатов. Предлагаемая методика аттестована метрологической службой Томского политехнического университета (МУ 08–47/261 в реестре ТПУ).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. 592 с.
2. Дедов А. Г., Зайцев Н. К., Юрицын В. В., Шорин С. В. Амперометрические ион-селективные электроды для обычной и инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 2. С. 18–21.
3. Зайцев Н.К. Перенос заряда через границу раздела фаз электролит-электролит и его приложения в аналитической химии: дис. д-ра хим. наук. – М., 2004. 387 с.
4. Parker A.J. Solvation of ions – enthalpies, entropies and free energies of transfer // Electrochim. Acta. 1976. V. 21. № 9. P. 671–679.
5. Брайнина Х. З., Нейман Е. Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. – М.: Химия, 1982. 264 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СИСТЕМЕ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ОКСИДА ПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ МЕТАНОЛА

С.М. Данов, заведующий кафедрой, А.В. Сулимов, доцент,

А.А. Овчаров, аспирант

кафедра Технология органических веществ, Дзержинский политехнический институт

e-mail: epoxide@mail.ru

Проведено сравнение литературных и расчетных данных по парожидкостному равновесию для систем, образованных продуктами синтеза оксида пропилена. На основе моделей NRTL и UNIQUAC оптимизированы приведенные в литературе данные о равновесии жидкость–пар для исследуемых систем, оценены значения параметров модели и их погрешности, рассчитаны и построены соответствующие фазовые диаграммы.

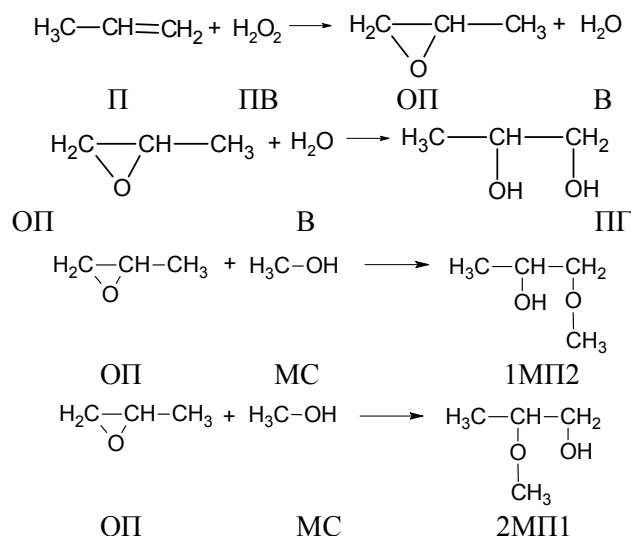
Comparison of literature and calculated data on vapor–liquid equilibrium for systems formed by products of propylene oxide synthesis was carried out. On the basis of models NRTL and UNIQUAC the literature data on vapor–liquid equilibrium for the investigated systems were optimized. The values of model parameters and their deviations were estimated. The corresponding phase diagrams were calculated and plotted.

Ключевые слова: математическое моделирование, равновесие жидкость–пар, бинарные системы, оксид пропилена, метиловый спирт.

Key words: mathematical modelling, vapor–liquid equilibrium, binary system, propylene oxide, methanol.

Перспективным направлением синтеза оксида пропилена (ОП) является прямое эпоксилирование пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метилового спирта, катализируемое титан-

содержащим цеолитом. Однако при получении товарного оксида пропилена возникает проблема его выделения из реакционной смеси, содержащей кроме основных продуктов ряд побочных.



Для выяснения возможности выделения ОП из реакционной смеси методом простой ректификации необходимы сведения о фазовых равновесиях в системах продуктов синтеза ОП. В настоящее время при решении подобных задач все большее распространение находит математическое моделирование. При применении в исследовательской практике данного метода актуальными являются проблемы выбора адекватной модели и оценки ее параметров, позволяющих качественно и количественно описать термодинамическое поведение бинарных, а впоследствии и многокомпонентных систем [1].

Для рассматриваемой органической системы нами были использованы модели локальных составов – NRTL и UNIQUAC [2].

Важно отметить, что в некоторых случаях какое-либо одно из уравнений дает лучшие результаты при описании равновесия жидкость–пар. При этом важно учитывать данные по азеотропии, которые накладывают существенные ограничения на процесс разделения реакционной смеси.

В рамках данной работы было проведено определение параметров моделей NRTL и UNIQUAC, позволяющих воспроизвести совокупность имеющихся экспериментальных данных

по бинарным равновесиям и полученных расчетным путем по равновесию жидкость–пар для систем, не представленных в литературе: В–1МП2, П–МС, П–ОП, МС–В, П–В, ОП–МС, В–ПГ, ОП–В, ПГ–1МП2 и ОП–ПГ, МС–ПГ, ОП–1МП2, МС–1МП2, П–1МП2, П–ПГ, 2МП1–МС, 2МП1–П, 2МП1–В, 2МП1–ОП, 2МП1–1МП2, 2МП1–ПГ. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы для расчета равновесий в системах большей размерности, в частности, для проектирования узла выделения ОП.

При расчетах равновесия жидкость–пар в вышеперечисленных системах использовали наборы экспериментальных данных (p , T , x , y) о равновесиях жидкость–пар, представленные в литературе, и псевдоэкспериментальные данные, полученные с использованием модели UNIFAC. Все литературные данные по парожидкостному равновесию (ПЖР) перед их использованием проверяли на термодинамическую согласованность по методу Редлиха-Кистера [2].

Описание паровой фазы проводили как с учетом её идеальности, так и с учетом неидеальности. Во втором случае для описания паровой фазы использовали уравнение Редлиха-Квонга, которое хорошо описывает газовую фазу при умеренных давлениях во всем интервале температур [3]. При оценке свойств растворов использовали симметричную нормировку коэффициентов активности. Давление насыщенных паров индивидуальных веществ, определяли по уравнению Антуана с использованием соответствующих параметров, представленных в литературе [3].

Для оценки качества описания всего массива данных использовали среднеквадратичное отклонение, рассчитываемое по температуре, давлению, составу жидкости и пара для различных моделей с учетом идеальности и неидеальности паровой фазы, а также остаточную дисперсию. Расчет среднеквадратичных отклонений (1) и остаточной дисперсии (2) проводили по формулам:

$$\sigma_F = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (F_i^{расч} - F_i^{эксн})^2}{n} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$s_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{F_i^{расч} - F_i^{эксн}}{F_i^{эксн}} \right)^2}{n - m}, \quad (2)$$

где σ_F – среднеквадратичное отклонение соответствующего параметра, s_R^2 – остаточная дис-

персия, n – общее число экспериментальных точек, m – число коэффициентов регрессии (неизвестных параметров), $F_i^{эксн}$, $F_i^{расч}$ – экспериментальное и соответствующее ему расчетное значение температуры, давления, состава жидкой или паровой фазы.

Определение неизвестных параметров бинарного взаимодействия уравнений NRTL и UNIQUAC проводили из условия минимизации целевой функции Q (3), которая представляла собой сумму квадратов относительных отклонений рассчитанных и экспериментально измеренных величин в виде вектор-столбцов для разных серий данных:

$$Q = \sum_{T-x-y} \left(\frac{T_{расч} - T_{эксн}}{T_{эксн}} \right)^2 + \sum_{P-x-y} \left(\frac{P_{расч} - P_{эксн}}{P_{эксн}} \right)^2 + \sum_{T-x-y} \sum_{P-x-y} \left(\frac{x_{расч} - x_{эксн}}{x_{эксн}} \right)^2 + \sum_{T-x-y} \sum_{P-x-y} \left(\frac{y_{расч} - y_{эксн}}{y_{эксн}} \right)^2, \quad (3)$$

где Q – минимизируемая целевая функция.

Оценку параметров для бинарной системы П–МС проводили по набору экспериментальных данных по ПЖР при постоянной температуре $T = 25^\circ\text{C}$ представленных в [4]. По этим данным нами были оценены параметры уравнения NRTL и UNIQUAC с учетом идеальности и неидеальности паровой фазы, с использованием которых проведено математическое моделирование ПЖР в указанной системе. В табл. 1 представлены расчетные значения среднеквадратичных отклонений и остаточной дисперсии.

Как видно из полученных результатов, фазовое равновесие жидкость–пар в бинарной системе П–МС достаточно хорошо описывается как уравнением UNIQUAC, так и уравнением NRTL, с учетом идеальности паровой фазы. На рис. 1а представлена диаграмма равновесия жидкость–пар для системы П–МС.

Для системы В–ПГ были использованы экспериментальные данные, полученные при постоянной температуре $T = 98^\circ\text{C}$ [5], по которым нами оценены параметры уравнения UNIQUAC и NRTL и смоделировано ПЖР.

Таблица 1. Погрешность описания равновесий жидкость–пар уравнениями NRTL и UNIQUAC бинарных систем процесса синтеза оксида пропилена.

Система	Уравнение	С учетом идеальности паровой фазы					С учетом неидеальности паровой фазы				
		$\sigma_T \cdot 10^1$, °C	$\sigma_P \cdot 10^4$, МПа	$\sigma_{X1} \cdot 10^4$, м.д.	$\sigma_{Y1} \cdot 10^3$, м.д.	$S_R^2 \cdot 10^4$	$\sigma_T \cdot 10^1$, °C	$\sigma_P \cdot 10^4$, МПа	$\sigma_{X1} \cdot 10^4$, м.д.	$\sigma_{Y1} \cdot 10^3$, м.д.	$S_R^2 \cdot 10^4$
В-МП2	UNIQUAC	2.06	0.17	0.48	8.18	0.09	2.04	0.18	0.50	8.71	0.09
	NRTL	2.82	0.28	0.53	7.21	0.18	3.14	0.23	0.52	7.34	0.22
П-МС	UNIQUAC	2.22	18.53	1.44	1.60	1.00	4.89	59.75	1.18	4.18	4.98
	NRTL	3.95	29.61	1.21	1.44	3.11	10.16	86.54	3.67	5.48	20.77
П-ОП	UNIQUAC	3.72	18.91	11.14	26.63	3.39	1.74	6.83	4.03	14.00	0.72
	NRTL	12.18	54.89	6.87	33.04	34.77	2.03	7.35	1.32	15.13	0.96
МС-В	UNIQUAC	1.14	0.31	0.30	3.35	0.03	1.11	0.29	0.26	3.04	0.02
	NRTL	1.18	0.32	0.20	3.11	0.03	1.16	0.31	0.19	2.81	0.03
П-В	UNIQUAC	2.31	19.89	0.00	0.99	0.67	4.43	18.71	0.02	1.60	2.45
	NRTL	15.14	263.42	0.15	0.84	45.45	4.30	25.05	0.00	1.70	2.24
ОП-МС	UNIQUAC	8.21	2.57	3.43	10.71	4.47	8.14	2.39	2.71	8.47	4.29
	NRTL	8.40	2.57	2.68	8.67	4.71	8.35	2.47	2.62	8.33	4.63
В-ПГ	UNIQUAC	9.28	1.84	21.42	5.27	1.75	9.08	1.74	20.09	5.19	1.66
	NRTL	3.83	0.14	6.73	12.55	0.26	3.85	0.14	5.89	12.17	0.26
ОП-В	UNIQUAC	6.43	2.24	0.41	13.33	1.29	6.49	2.25	0.42	12.67	1.31
	NRTL	7.44	2.46	0.53	14.57	2.02	7.56	2.49	0.55	14.09	2.09
ПГ-1МП2	UNIQUAC	1.23	0.41	0.22	0.61	0.01	1.05	0.35	0.24	1.61	0.01
	NRTL	1.23	0.41	0.23	0.60	0.01	1.04	0.34	0.23	1.60	0.01

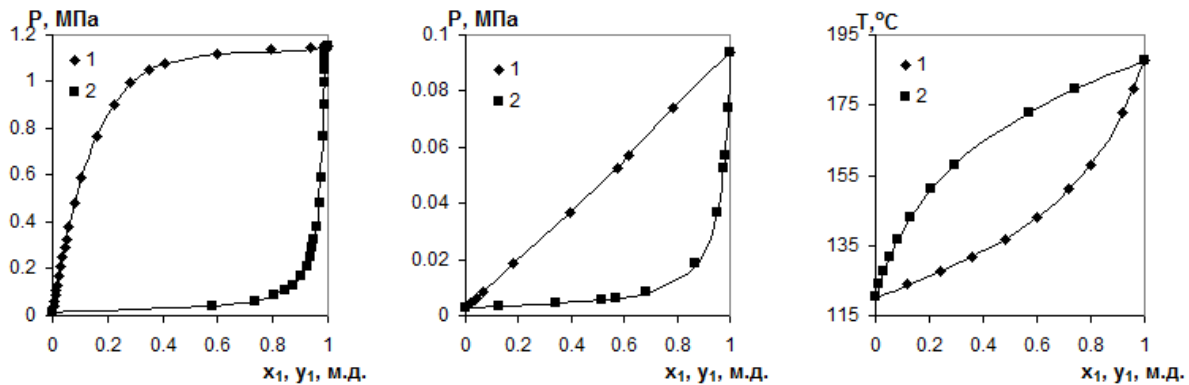


Рис. 1. Зависимости $P = f(x_1, y_1)$ для систем П (1)–МС (2) при $T = 25^\circ\text{C}$ (а), В (1)–ПГ (2) при $T = 98^\circ\text{C}$ (б) и $T = f(x_1, y_1)$ для системы ПГ (1)–1МП2 (2) при $P = 0.101$ МПа (в): 1, 2 – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты расчета.

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что уравнение NRTL с учетом идеальности паровой фазы дает меньшие погрешности, чем уравнение UNIQUAC. Диаграмма равновесия жидкость–пар для рассматриваемой системы представлена на рис. 1б.

Для системы ПГ–1МП2 наиболее точное описание экспериментальных данных по фазовому равновесию [6] достигается с использованием уравнения NRTL с учетом неидеальности паровой фазы (табл. 1). Диаграмма равновесия жидкость–пар системы ПГ–1МП2 представлена на рис. 1в.

В литературе приведены экспериментальные данные по ПЖР для систем МС–В [7] и ОП–МС [8] при постоянном давлении $P = 0.101$ МПа и для системы П–ОП при постоянной температуре $T = 25^\circ\text{C}$ [4].

Проанализировав полученные результаты (табл. 1), можно сделать вывод, что более

точное описание экспериментальных данных по ПЖР достигается при использовании модели UNIQUAC с учетом неидеальности паровой фазы.

На рис. 2 изображены диаграммы фазового равновесия для систем МС–В, ОП–МС и П–ОП, полученные с помощью уравнения UNIQUAC. Из рис. 2б видно, что система ОП–МС при атмосферном давлении представляет собой тангенциальную азеотропную смесь. В результате расчетов было установлено, что незначительное изменение давления мало влияет на положение азеотропа. Однако, использование достаточно глубокого вакуума ($P = 0.013$ МПа) позволяет разрушить тангенциальный азеотроп.

Для систем П–В, В–1МП2 и ОП–В были найдены экспериментальные данные полученные при постоянной температуре $T = 38^\circ\text{C}$ [9] и $T = 80^\circ\text{C}$ [10] и постоянном давлении $P = 0.101$ МПа [7], соответственно.

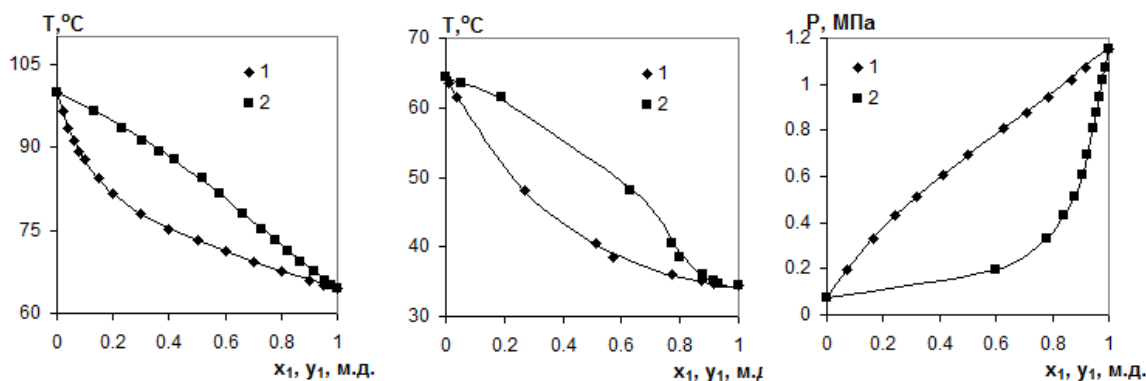


Рис. 2. Зависимости $T=f(x_1, y_1)$ для систем МС (1)–В (2) (а), ОП (1)–МС (2) (б) при $P = 0.101$ МПа и $P=f(x_1, y_1)$ для системы П (1)–ОП (2) при $T = 25^\circ\text{C}$ (в): 1, 2 – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты расчета.

На рис. 3 приведены диаграммы равновесия жидкость–пар для систем П–В, В–1МП2 и ОП–В, соответственно. Из табл. 1 видно, что уравнение UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы дает более точное описание. Однако, система В–1МП2 характеризуется наличием азеотропа и для окончательного выбора уравнения необходима оценка точности описания параметров азеотропа.

Из литературы [11] известно, что в системе В–1МП2 наблюдается образование азеотропа с содержанием В 48.5% масс. и температурой кипения 96°C . В табл. 2 приведены характеристики азеотропа в системе В–1МП2, найден-

ные расчетным путем по уравнению UNIQUAC и NRTL. Анализ данных таб. 2 показывает, что ближе всего к литературным данным характеристики азеотропа рассчитанные по модели UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы.

Таким образом, обобщенный анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что уравнение UNIQUAC описывает экспериментальные данные по парожидкостному равновесию с меньшими погрешностями по температуре, давлению, составу жидкости и пара, чем уравнение NRTL, поэтому для дальнейших расчетов нами определялись только параметры уравнения UNIQUAC.

Таблица 2. Характеристики азеотропа в системе В–1МП2 ($P = 0.101$ МПа).

	С учетом идеальности паровой фазы		С учетом неидеальности паровой фазы	
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Содержание В, % масс.	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Содержание В, % масс.
UNIQUAC	95.69	45.35	97.31	52.86
NRTL	92.22	34.99	94.34	38.26

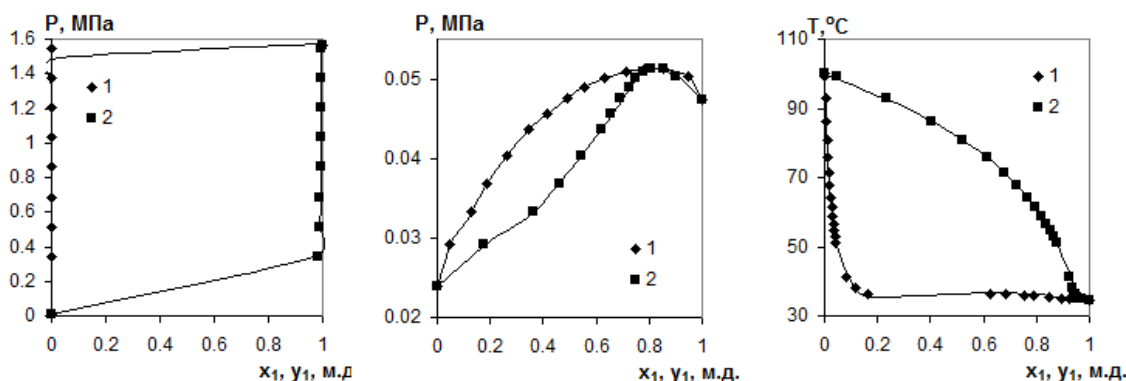


Рис. 3. Зависимости $P=f(x_1, y_1)$ для систем П (1)–В (2) при $T = 38^\circ\text{C}$ (а), В (1)–1МП2 (2) при $T = 80^\circ\text{C}$ (б) и $T=f(x_1, y_1)$ для системы ОП (1)–В (2) при $P = 0.101$ МПа (в): 1, 2 – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты расчета.

Для оценки параметров уравнения UNIQUAC, для систем экспериментальные данные по которым в литературе не представлены, были использованы наборы псевдоэкспериментальных данных, рассчитанные с помощью модели UNIFAC. Для оценки возможности применения уравнения UNIFAC для рассматриваемой системы продуктов синтеза оксида

пропилена нами было проведено сравнение экспериментальных данных представленных в литературе, с псевдоэкспериментальными, полученными расчетным путем с использованием уравнения UNIFAC.

Найденные отклонения расчетных данных (модели UNIFAC) и экспериментальных представлены в табл. 3.

Таблица 3. Погрешность описания равновесий жидкость–пар бинарных систем с использованием псевдоэкспериментальных и литературных данных с помощью уравнения UNIFAC.

Отклонение	МС–В	ОП–МС	ОП–В	П–МС	П–ОП	ПГ–1МП2
σ_{Xl} , м.д.	0.008	0.026	0.151	0.112	0.016	0.010
σ_{Yl} , м.д.	0.023	0.034	0.022	0.054	0.010	0.001
S_R^2	0.014	0.123	0.164	0.098	0.002	0.006

Из табл. 3 видно, что для рассматриваемых систем наблюдается хорошая согласованность экспериментальных и расчетных данных, полученных с использованием модели UNIFAC.

На основании этого, расчет систем, для которых данные по равновесию жидкость–пар в литературе не представлены, осуществляли с использованием псевдоэкспериментальных данных, полученных по уравнения UNIFAC.

Как было показано выше, уравнение UNIQUAC дает более точное описание экспериментальных данных. В связи с этим по псевдо-

экспериментальным данным, для систем не представленных в литературе, была проведена оценка параметров уравнения UNIQUAC как с учетом, так и без учета идеальности паровой фазы.

Полученные результаты показывают (табл. 4), что для систем ОП–ПГ, МС–ПГ, ОП–1МП2, МС–1МП2, П–1МП2, 2МП1–МС, 2МП1–П, 2МП1–ОП, 2МП1–ПГ уравнение UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы описывает псевдоэкспериментальные данные по ПЖР с наименьшими отклонениями.

Таблица 4. Погрешность описания равновесий жидкость–пар бинарных систем с использованием псевдоэкспериментальных данных с помощью уравнения UNIQUAC.

Система	С учетом идеальности паровой фазы					С учетом неидеальности паровой фазы				
	$\sigma_T \cdot 10^1$, °C	$\sigma_P \cdot 10^4$, МПа	$\sigma_{Xl} \cdot 10^4$, м.д.	$\sigma_{Yl} \cdot 10^3$, м.д.	$S_R^2 \cdot 10^4$	$\sigma_T \cdot 10^1$, °C	$\sigma_P \cdot 10^4$, МПа	$\sigma_{Xl} \cdot 10^4$, м.д.	$\sigma_{Yl} \cdot 10^3$, м.д.	$S_R^2 \cdot 10^4$
ОП–ПГ	0.04	0.02	0.02	0.00	0.00	2.34	1.08	1.08	4.25	0.11
МС–ПГ	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.79	0.26	0.68	1.84	0.01
ОП–1МП2	1.63	0.58	3.77	3.21	0.13	2.48	0.89	6.13	5.89	0.27
МС–1МП2	0.75	0.23	0.34	2.30	0.01	0.98	0.29	0.73	4.85	0.01
П–1МП2	8.15	59.95	9.86	2.40	13.22	13.19	34.40	6.76	0.46	33.08
П–ПГ	17.05	160.26	21.73	0.052	67.62	4.21	22.45	5.98	0.01	3.96
2МП1–МС	0.57	0.17	1.12	0.84	0.01	0.92	0.27	1.28	2.94	0.02
2МП1–П	1.77	11.18	1.52	0.06	0.61	10.13	78.33	7.61	1.11	20.03
2МП1–В	2.69	0.85	1.95	8.68	0.09	2.65	0.84	1.92	8.92	0.09
2МП1–1МП2	1.23	0.39	0.23	1.30	0.01	1.11	0.36	0.12	0.83	0.01
2МП1–ОП	2.75	1.09	7.04	2.83	0.36	3.59	1.40	9.33	4.89	0.60
2МП1–ПГ	0.12	0.03	0.09	0.05	0.01	0.26	0.09	0.16	1.10	0.01

Для систем П–ПГ, 2МП1–В, 2МП1–1МП2 рассчитанные данные по равновесию жидкость–пар показывают, что уравнение UNIQUAC с учетом неидеальности паровой фазы описывает псевдоэкспериментальные данные по ПЖР с наименьшими отклонениями (табл. 4).

Важно отметить, что система 2МП1–В характеризуется наличием положительного азеотропа с концентрацией В 67% масс. и температурой

кипения 98°C [11]. В табл. 5 приведены характеристики азеотропа системы 2МП1–В рассчитанные с использованием уравнения UNIQUAC с учетом идеальности и неидеальности паровой фазы.

Из табл. 5 видно, что более близкое описание азеотропа достигается с использованием уравнения UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы.

Таблица 5. Характеристики азеотропа в системе 2МП1–В ($P = 0.101$ МПа).

	С учетом идеальности паровой фазы		С учетом неидеальности паровой фазы	
	$T_{\text{кип}}$, °C	Содержание В, % масс.	$T_{\text{кип}}$, °C	Содержание В, % масс.
UNIQUAC	96.9	64.61	96.84	63.97

Таким образом, проанализировав качество описания различных наборов экспериментальных и псевдоэкспериментальных (модель UNIFAC) данных по ПЖР в бинарных системах, при помощи уравнений было установлено, что для большинства систем наиболее подходящей моделью описания параметров бинарного взаи-

модействия является уравнение UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы. Учет неидеальности паровой фазы в рассматриваемых системах не приводит к статистически значимому улучшению качества описания ПЖР. Параметры этого уравнения для различных бинарных пар приведены в табл. 6.

Таблица 6. Параметры уравнения UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы.

Система	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}
В (1)– 1МП2 (2)	-12.20	19.32	4547.13	-7306.27
П (1)–МС (2)	-12.55	-2.37	3087.78	694.63
П (1)–ОП (2)	-9.33	-4.95	2819.48	1334.76
МС (1)–В (2)	1.25	0.20	-205.00	-500.18
П (1)–В (2)	0.00	-150.50	-10464.87	46172.29
ОП (1)–МС (2)	5.92	-1.46	-2113.28	488.83
В (1)–ПГ (2)	27.95	28.71	-9899.41	-11708.98
ОП (1)–В (2)	-1.57	0.34	25.11	-50.59
ОП (1)–ПГ (2)	0.41	-0.50	-263.47	56.34
МС (1)–ПГ (2)	0.24	-0.40	-44.72	53.64
ОП (1)– 1МП2 (2)	3.03	-0.93	-1308.76	529.55
МС (1)– 1МП2 (2)	-2.69	1.27	695.96	-268.54
ПГ (1)– 1МП2 (2)	-0.18	0.17	82.54	-118.59
П (1)– 1МП2 (2)	16.68	3.79	-5335.99	-1051.39
П (1)–ПГ (2)	-4.08	-1.97	969.04	524.14
2МП1 (1)–МС (2)	0.59	-1.76	5.99	287.96
2МП1 (1)–П (2)	0.90	-6.06	-206.92	1490.07
2МП1 (1)–В (2)	-3.02	3.83	1127.48	-1608.49
2МП1 (1)– 1МП2 (2)	0.10	0.03	23.86	-75.58
2МП1 (1)–ОП (2)	-0.66	3.64	493.99	-1614.10
2МП1 (1)–ПГ (2)	-0.15	0.14	-4.93	-30.55

В работе впервые были обобщены и проанализированы данные по ПЖР в системе продуктов синтеза оксида пропилена, получаемого методом прямого эпоксидирования пропилена водным раствором пероксида водорода в среде метилового спирта на титансодержащем катализаторе.

Было установлено, что наиболее точным уравнением для описания ПЖР в указанных

системах является уравнение UNIQUAC с учетом идеальности паровой фазы. Полученные бинарные параметры уравнения UNIQUAC могут быть использованы для математического моделирования ПЖР в многокомпонентных системах, образованных продуктами синтеза ОП, с целью разработки схемы выделения товарного продукта из реакционной массы методом ректификации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Челюскина Т.В., Марченкова М.Ю., Кулакова А.А. Математическое моделирование и исследование парожидкостного равновесия в системах этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 18–25.
2. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. 592 с.
4. Ohgaki K., Takata H., Washida T., Katayama T. Phase equilibria for four binary systems containing propylene // Fluid Phase Equilibria. 1988. V. 43. P. 105–113.
5. Parsons M.T., Frankie W., Lau F.W., Yee E.G., Yoshikata K. Excess chemical potentials and partial molar enthalpies in aqueous 1,2- and 1,3-propanediols at 25°C // J. Solution Chem. 2003. V. 32. P. 137–153.
6. Wilding W.V., Wilson L.C., Wilson G.M. Vapor–liquid equilibrium measurements on eight binary mixtures // Am. Inst. Chem. 1991. № 1. P. 6–23.
7. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. – М.: Наука, 1966. 1440 с.
8. Вострикова В.Н., Комарова Т.В., Платонов В.М. [и др.] Равновесие жидкость–пар в бинарных системах, содержащих окись пропилена // Журн. прикл. химии. 1974. № 3. С. 568–571.
9. Li C.C., McKetta J.J. Vapor–liquid equilibrium in the propylene–water system // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. № 2. P. 271–275.
10. Chiavone-Filho O., Proust P., Rasmussen P. Vapor–liquid equilibrium for glycol ether + water systems // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 128–131.
11. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. – Л.: Химия, 1971. 848 с.

СРАВНЕНИЕ ЗАТРАТ ТЕПЛОТЫ НА РЕКТИФИКАЦИЮ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ИСХОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ

М.К. Захаров, профессор, Моханд Аббаси, аспирант

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: mkzakharov@mtu-net.ru

Проведено сравнение затрат теплоты на ректификацию при различных состояниях исходной бинарной смеси. Показано, что минимальные суммарные затраты теплоты на ректификацию имеют место при подаче в колонну исходной смеси, недогретой до температуры кипения.

Comparison of heat input for rectification at various states of the initial binary mixture was carried out. It is shown that the total heat input for rectification is minimal at a column feed of the initial mixture lower than its boiling point.

Ключевые слова: ректификация, затраты теплоты, флегмовое число, кипящая жидкость, насыщенный пар.

Key words: rectification, heat input, reflux ratio, boiling liquid, saturated vapour.

Затраты теплоты на процесс ректификации, как известно [1–3], зависят от флегмового числа. Рабочее флегмовое число R должно быть больше минимального $R_{\min}$, обеспечивающего заданное разделение при бесконечном числе тарелок в колонне:

$$R = \sigma R_{\min}, \quad (1)$$

где σ – коэффициент избытка флегмы; определяется на основании технико-экономического расчета, учитывающего и затраты теплоты на процесс, и стоимость оборудования ректификационной колонны.

В случае подачи исходной смеси в колонну при температуре ее кипения, предусматривая оптимальный уровень подачи, минимальное флегмовое число $R_{\min}$ рассчитывается по формуле [1, 2]

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}. \quad (2)$$

При других состояниях исходной смеси («холодная», то есть недогретая до температуры кипения, в виде пара – насыщенного или перегретого, в парожидкостном состоянии) точка пересечения линии тарелки питания [1]

$$y = \frac{E}{E-1}x - \frac{x_1}{E-1} \quad (3)$$

с равновесной линией перемещается по последней в зависимости от величины E , определяемой по формулам:

– при питании колонны недогретой (при температуре t_x) до кипения (t_1) исходной смесью теплоемкостью c и теплотой парообразования r :

$$E = 1 + \frac{c(t_1 - t_x)}{r} \quad (4a)$$

– при парожидкостном питании (Ψ – доля пара)

$$E = 1 - \Psi \quad (4б)$$

– при питании сухим насыщенным паром

$$E = 0 \quad (4в)$$

– при питании перегретым ($t_n > t_1$) паром:

$$E = \frac{-c_n(t_n - t_1)}{r} < 0. \quad (4г)$$

Равновесная зависимость составов пара y и жидкости x для смесей, подчиняющихся закону Рауля, может быть представлена в традиционном виде [1–3]

$$y^p = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \quad (5a)$$

или в виде, предложенном в [4–7]

$$y^p = \frac{(1 + P)x}{1 - P + 2Px}, \quad (5б)$$

где α – относительная летучесть компонентов смеси, $1 < \alpha < \infty$; $P = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1}$ – разделяемость смеси, в отличие от α величина P изменяется в пределах от 0 до 1.

В общем случае при подаче в колонну исходной смеси состава x_1 концентрация x_1^i (абсцисса точек X, K, ПЖ, П, ПП на рис. 1.) может быть найдена путем совместного решения уравнений (3) и (5б):

$$\frac{E}{E-1}x_1^i - \frac{x_1}{E-1} = \frac{(1 + P)x_1^i}{1 - P + 2Px_1^i}.$$

После преобразований:

$$\begin{aligned} (Ex_1^i - x_1)(1 - P + 2Px_1^i) &= (1 + P)x_1^i(E - 1) \\ Ex_1^i - x_1 - PEx_1^i + Px_1 + 2PE(x_1^i)^2 - 2Px_1x_1^i &= \\ = x_1^i(E - 1)(1 + P) & \\ \text{приходим к квадратному уравнению:} & \\ 2PE(x_1^i)^2 + x_1^i[1 + P - 2P(E + x_1)] + & \\ + x_1(P - 1) = 0. & \end{aligned} \quad (6)$$

Решением уравнения (6) является:

$$\begin{aligned} x_1^i &= \frac{2P(E + x_1) - (1 + P)}{4PE} \pm \\ &\pm \frac{\sqrt{[(1 + P) - 2P(E + x_1)]^2 + 8PE(1 - P)x_1}}{4PE}. \end{aligned} \quad (7)$$

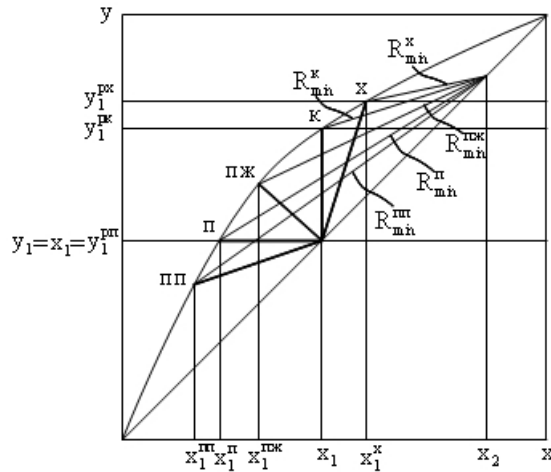


Рис. 1. Точки пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной колонн при минимальных флегмовых числах для различных состояний исходной смеси.

В решении (7) физическому смыслу ($0 < x_1^i < 1$) отвечает знак «плюс» перед радикалом, так как при $E > 0$ величина $8PE(1-P)x_1$ положительна и числитель больше нуля, а при $E < 0$ числитель и знаменатель в (7) – отрицательны, что опять дает положительное значение x_1^i .

Обозначив числитель выражения (7) через A , получим

$$x_1^i = \frac{A}{4PE}. \quad (7')$$

При $E = 1$ (подача исходной смеси в колонну при температуре кипения) из (7) имеем

$$\begin{aligned} x_1^k &= \frac{2P(1+x_1) - (1+P) + \sqrt{[(1+P) - 2P(1+x_1)]^2 + 8P(1-P)x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2P + 2Px_1 - 1 - P + \sqrt{(1+P)^2 - 4P(1+x_1)(1+P) + 4P^2(1+x_1)^2 + 8Px_1 - 8P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{(1+P)^2 - 4P - 4P^2 - 4Px_1 - 4P^2x_1 + 4P^2 + 8P^2x_1 + 4P^2x_1^2 + 8Px_1 - 8P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{1 + 2P + P^2 + 4P^2x_1^2 - 4P + 4Px_1 - 4P^2x_1}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{4P^2x_1^2 + 4Px_1(1-P) + (1-P)^2}}{4P} = \frac{2Px_1 + P - 1 + \sqrt{(2Px_1 + 1 - P)^2}}{4P} = \\ &= \frac{2Px_1 + P - 1 + 2Px_1 + 1 - P}{4P} = \frac{4Px_1}{4P} = x_1, \text{ что и требовалось подтвердить.} \end{aligned}$$

При $E = 0$ расчет x_1^n по формуле (7) невозможен ввиду неопределенности типа $\frac{0}{0}$.

Раскроем неопределенность по правилу Лопиталя:

$$\text{если } f(x) = \frac{\varphi(x)}{\Psi(x)}, \text{ то } \lim_{x \rightarrow a} f(x) = \lim_{x \rightarrow a} \frac{\varphi'(x)}{\Psi'(x)}.$$

В нашем случае:

$$\lim_{E \rightarrow 0} x_1^n = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\varphi'(E)}{\Psi'(E)},$$

где $\varphi'(E)$ – производная числителя по аргументу E , $\Psi'(E)$ – производная знаменателя по аргументу E .

Очевидно, что $\Psi'(E) = 4P$

Найдем производную числителя:

$$\begin{aligned} \varphi'(E) &= \frac{d}{dE} \left\{ 2P(E+x_1) - (1+P) + \sqrt{[(1+P) - 2P(E+x_1)]^2 + 8PE(1-P)x_1} \right\} = \\ &= 2P + \frac{2[(1+P) - 2P(E+x_1)](-2P) + 8PEx_1(1-P)}{2\sqrt{[(1+P) - 2P(E+x_1)]^2 + 8PEx_1(1-P)}} \\ \lim_{E \rightarrow 0} \frac{\varphi'(E)}{\Psi'(E)} &= \frac{2P}{4P} + \frac{4Px_1(1-P) - 2P(1+P) + 4P^2x_1}{4P\sqrt{(1+P-2Px_1)^2}} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{4Px_1 - 4P^2x_1 - 2P - 2P^2 + 4P^2x_1}{4P(1+P-2Px_1)} = \frac{1}{2} + \frac{4Px_1 - 2P(1+P)}{4P(1+P-2Px_1)} = \\ &= \frac{1}{2} + \frac{2x_1 - (1+P)}{2(1+P-2Px_1)} = \frac{1+P-2Px_1+2x_1-1-P}{2(1+P-2Px_1)} = \frac{x_1(1-P)}{1+P-2Px_1} \end{aligned}$$

Таким образом

$$x_1^{\text{п}} = \frac{x_1(1-P)}{1+P-2Px_1}$$

Равновесный состав паровой фазы $y_1^{\text{пн}}$, равный $y_1 = x_1$, при подаче исходной смеси в виде пара, при оптимальном расположении тарелки питания, может быть найден также по уравнению (56). Действительно получаем

$$\begin{aligned} y_1^{\text{пн}} &= \frac{(1+P)x_1^{\text{п}}}{1-P+2Px_1^{\text{п}}} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1+P-2Px_1) \left[1-P+2P \frac{x_1(1-P)}{1+P-2Px_1} \right]} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1-P)(1+P-2Px_1) + 2Px_1(1-P)} = \\ &= \frac{(1+P)x_1(1-P)}{(1-P)(1+P)} = x_1 \end{aligned}$$

Согласно (56) равновесная концентрация НКК в паре

$$y_1^{\text{п}} = \frac{(1+P) \frac{A}{4PE}}{1-P+2P \frac{A}{4PE}} = \frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA}. \quad (8)$$

Минимальное флегмовое число при подаче в колонну (на оптимальную тарелку питания) исходной смеси в любом состоянии

$$\begin{aligned} R_{\min}^i &= \frac{x_2 - y_1^{\text{п}}}{y_1^{\text{п}} - x_1} = \frac{x_2 - \frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA}}{\frac{(1+P)A}{(1-P)4PE+2PA} - \frac{A}{4PE}} = \\ &= 4PE \frac{x_2[(1-P)4PE+2PA] - (1+P)A}{4PE(1+P)A - A[(1-P)4PE+2PA]}. \end{aligned}$$

После преобразований знаменателя

$$\begin{aligned} R_{\min}^i &= 4PE \frac{x_2[4PE(1-P)+2PA] - (1+P)A}{2PA(4PE-A)} = \\ &= \frac{2E}{(4PE-A)A} [4PEx_2 - 4P^2Ex_2 + 2PAx_2 - (1+P)A] = \\ &= \frac{4PEx_2(2E-2PE+A) - 2EA(1+P)}{(4PE-A)A}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$R_{\min}^i = \frac{4PEx_2[2E(1-P)+A] - 2EA(1+P)}{(4PE-A)A}.$$

Зависимость минимального флегмового числа $R_{\min}^i$ от энергетического уровня исходной смеси, характеризуемого величиной E , представлена на рис. 2.

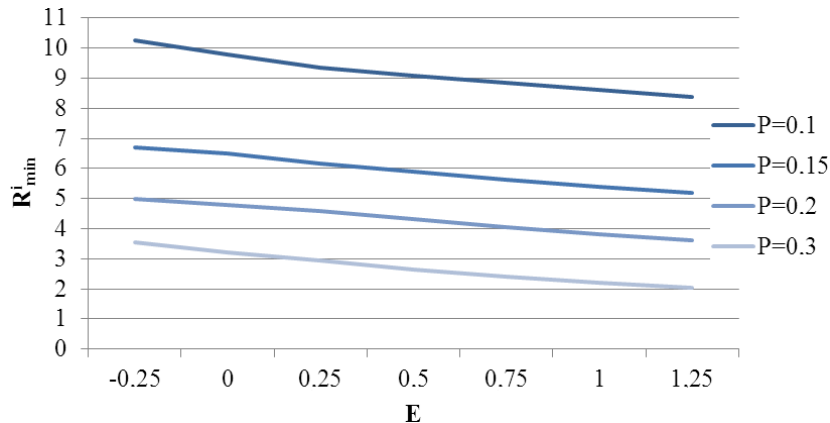


Рис. 2. Зависимость $R_{\min}^i$ от величины E при различных разделяемостях смеси P .

Сравнительный анализ энергозатрат на процесс ректификации бинарной смеси с начальной температурой t_x при различных состояниях исходной смеси на входе в колонну удобно провести при допущении равенства энтальпий **кипящих** исходной смеси и уходящих потоков [1–3]. Тогда при подаче **исходной смеси при температуре кипения** t_1 подвод теплоты в кипятыльнике колонны $Q_{\text{кип}}$ равен [1] отводу теплоты в конденсаторе $Q_{\text{конд}}$ и, следовательно:

$$Q_{\text{кип}}^{\text{к}} = \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{к}} + 1)r_2. \quad (10)$$

С учетом затрат теплоты на подогрев исходной смеси от температуры t_x до t_1 :

$$Q_{\text{под}}^{\text{к}} = L_1 c_1 (t_1 - t_x). \quad (11)$$

Суммарные затраты теплоты равны:

$$\begin{aligned} Q_{\Sigma}^{\text{к}} &= Q_{\text{кип}}^{\text{к}} + Q_{\text{под}}^{\text{к}} = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{к}} + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x). \end{aligned} \quad (12)$$

При питании колонны «холодной» смесью (при температуре t_x) в кипятыльнике колонны затрачивается больше теплоты на величину нагрева исходной смеси от t_x до t_1 :

$$Q_{\text{кип}}^{\text{х}} = \Pi(\sigma R_{\min}^{\text{х}} + 1)r_2 + L_1 c_1 (t_1 - t_x). \quad (13)$$

Поскольку подогреватель в этом случае отсутствует, то суммарный расход $Q_{\Sigma}^{\text{х}} = Q_{\text{кип}}^{\text{х}}$.

Сравнивая (13) и (12), видно, что **суммарные** затраты теплоты при подаче в колонну

«холодной» исходной смеси меньше, чем при подаче кипящей, так как всегда $R_{\min}^x < R_{\min}^k$.

При подаче исходной смеси в виде **насыщенного пара** ($E=0$) затраты теплоты в кипятильнике станут меньше на величину $L_1 r_1$:

$$Q_{\text{кип}}^n = \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 - L_1 r_1. \quad (14)$$

Вместе с тем, затраты теплоты в подогревателе исходной смеси возрастут на ту же самую величину $L_1 r_1$. Так что **суммарные** затраты составят

$$\begin{aligned} Q_{\Sigma}^n &= Q_{\text{кип}}^n + Q_{\text{под}}^n = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 - L_1 r_1 + L_1 c_1(t_1 - t_x) + L_1 r_1 \\ \text{Или} \\ Q_{\Sigma}^n &= Q_{\text{кип}}^n + Q_{\text{под}}^n = \\ &= \Pi(\sigma R_{\min}^n + 1)r_2 + L_1 c_1(t_1 - t_x). \end{aligned} \quad (15)$$

Поскольку $R_{\min}^n > R_{\min}^k$, то из (12) и (15) следует, что при одинаковых коэффициентах избытка флегмы $Q_{\Sigma}^n > Q_{\Sigma}^k$. Более подробное

сравнение затрат теплоты в этом случае при различных ситуациях приведено в [8].

Сравнение формул (12), (13) и (15) позволяет получить общую формулу для расчета суммарных затрат при различных состояниях исходной смеси (в том числе и в случае питания колонны парожидкостной смесью и перегретым паром)

$$Q_{\Sigma}^i = \Pi(\sigma R_{\min}^i + 1)r_2 + L_1 c_1(t_1 - t_x).$$

При этом очевидны неравенства

$$Q_{\Sigma}^{\text{пп}} > Q_{\Sigma}^n > Q_{\Sigma}^{\text{пж}} > Q_{\Sigma}^k > Q_{\Sigma}^x.$$

Наименьшие суммарные затраты в случае «холодной» смеси объясняются повышенными при этом затратами теплоты в кипятильнике и приближением к 1 отношения потоков пара и жидкости в отгонной колонне. При этом условия внутреннего энергосбережения в процессе ректификации приближаются к оптимальным. Теоретический анализ внутреннего энергосбережения подробно изложен в [4–7].

Список обозначений

A – числитель в формуле (7); c – теплоемкость, кДж/(кмоль·К); L – поток жидкости, кмоль/с; Q – тепловой поток, кВт; R – флегмовое число; r – теплота парообразования, кДж/кмоль; t – температура, °С; x – концентрация НКК в жидкости, кмоль НКК/кмоль см; y – концентрация НКК в паре, кмоль НКК/кмоль см; α – относительная летучесть компонентов смеси; σ – коэффициент избытка флегмы; P – разделяемость смеси (при испарении); Π – поток дистиллята, кмоль/с

Список индексов

Нижние: 1 – исходная смесь, 2 – верхний продукт, min – минимальный, Σ – суммарный

Верхние: p – равновесный, x – холодный, k – кипящий, пж – парожидкостная смесь, n – пар, pp – перегретый пар.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2 кн. / Под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.
2. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 163 с.
3. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: в 2 т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 1. 270 с. Т. 2. 416 с.
4. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 1. С. 19–24.
5. Захаров М.К. Энергоемкость и энергосбережение процессов ректификации // Энциклопедия инженера-химика. 2009. № 3. С. 18–21.
6. Захаров М.К., Ряднинская Н.В. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 62–66.
7. Захаров М.К., Козлова А.С. Энергосбережение при ректификации идеальных бинарных смесей // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 56–62.
8. Захаров М.К., Старостина Ю.А., Назаров Д.Г. О целесообразности питания ректификационной колонны исходной смесью в виде пара // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 23–29.

ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ ОТ ПРИМЕСЕЙ ПУТЕМ ИХ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, профессор, Д.А. Попов, научный сотрудник,

Н.И. Казеева, аспирант, Д.С. Яковлев, аспирант

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nosovga@mail.ru

Выполнен теоретический анализ процесса однократной перекристаллизации веществ из растворов с отдельной подачей компонентов бинарного растворителя на стадию растворения исходного вещества и последующую стадию кристаллизации. Теоретическое описание базируется на рассмотрении уравнений материального и теплового балансов с учетом равновесия фаз. Установлено влияние различных параметров на выход продуктов разделения и энергетические затраты.

The theoretical analysis of process of unitary recrystallization of substances from solutions with separate supply of binary solvent components on a stage of dissolution of initial substance and the subsequent stage of crystallization is carried out. The theoretical description is based on consideration of the equations of material and thermal balances taking into account phase equilibrium. Influence of various parameters on yield of products of division and power expenses is established.

Ключевые слова: кристаллизация из растворов, очистка веществ от примесей, перекристаллизация, бинарные растворители.

Key words: crystallization from solutions, clearing of substances of impurity, recrystallization, binary solvents.

Как известно [1–4], для разделения и очистки веществ от примесей широко используются различные методы кристаллизации. Одним из таких методов является перекристаллизация с использованием различных растворителей. При этом исходное вещество первоначально растворяют в том или ином растворителе. Далее при охлаждении раствора ниже температуры его насыщения производится процесс кристаллизации. После разделения полученной суспензии получают очищенный продукт в кристаллическом виде и маточник, содержащий основную массу примесей.

Эффективность процесса перекристаллизации сильно зависит от физико-химических свойств как очищаемого вещества, так и используемого растворителя. Подбор растворителей для проведения процесса перекристаллизации обычно производится опытным путем. Однако не всегда удается подобрать эффективный растворитель.

В этом случае можно проводить процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей [5, 6]. Изменяя соотношение компонентов такого растворителя, можно обеспечить оптимальные режимы процесса перекристаллизации и повысить удельную производительность кристаллизационного оборудования, а также в ряде случаев добиться снижения энергетических затрат на процесс разделения. При этом в зависимости от состава исходного вещества, его фазового состояния и требований к конечным продуктам разделения, а также от свойств используемых растворителей, могут применяться различные принципиальные схемы разделения.

В настоящей работе теоретически рассмотрен процесс однократной перекристаллизации веществ с отдельной подачей компонентов бинарного растворителя на стадии растворения и кристаллизации. Принципиальная схема такого процесса показана на рис. 1.

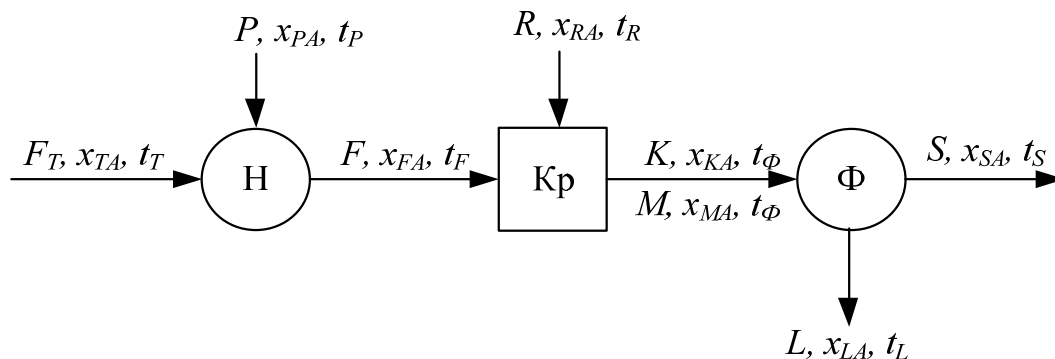


Рис. 1. Принципиальная схема процесса перекристаллизации с отдельной подачей растворителей на стадии растворения и кристаллизации.

Разделение происходит следующим образом. Исходное вещество F_T в твердом виде с концентрацией x_T очищаемого компонента A и температурой t_T подается на стадию растворения Н, где смешивается с растворителем с высокой растворяющей способностью P с концентрацией x_P и начальной температурой t_P . Здесь же происходит нагрев смеси до требуемой температуры t_F путем подвода тепла Q_H с использованием различных теплообменных элементов (рубашек, змеевиков и др.). При этом получается раствор F с концентрацией x_F . Заметим, что нагрев раствора F до требуемой температуры t_F можно так же осуществить путем подачи на стадию растворения предварительно нагретого растворителя P или же подогретого исходного вещества F_T .

Полученный на стадии растворения раствор исходного вещества F с концентрацией x_F далее подается на стадию кристаллизации Кр. На данной стадии к раствору F добавляется растворитель R с низкой растворяющей способностью, имеющий концентрацию x_R и температуру t_R . На стадии кристаллизации полученную смесь охлаждают до температуры фракционирования t_Φ , лежащей в интервале между температурами ликвидуса и солидуса смеси, путем отвода тепла Q_O . Такое охлаждение смеси можно также осуществлять двумя способами: путем отвода тепла через теплообменные поверхности кристаллизатора или же контактным методом, смешивая раствор F с предварительно охлажденным до определенной температуры растворителем R .

Полученную на стадии кристаллизации суспензию, состоящую из кристаллической K и жидкой M фаз, направляют на стадию сепарации Ф. В результате получают кристаллическую фракцию S концентрацией x_S и жидкую фракцию L с концентрацией x_L . Если стадия сепарации кристаллической суспензии проводится при той же температуре, что и стадия кристаллизации, то содержание основного компонента в отделенном маточнике x_L обычно равно концентрации маточника x_M , получаемого на стадии кристаллизации [4]. В свою очередь, содержание целевого компонента в маточнике x_M зависит от состава исходного продукта x_{FT} , относительного расхода растворителей P и R , а также от температуры охлаждения раствора F на стадии кристаллизации. Величину x_M можно определить из построения процесса разделения на диаграмме равновесия фаз. Содержание основного вещества в конечном продукте x_S зависит от захвата маточника кристаллами на стадии сепарации [4]. Чем полнее отделяется маточник от кристаллов, тем ближе концентрация x_S к равновесному составу кристаллической фазы x_K .

Материальный баланс рассматриваемого процесса перекристаллизации в целом описывается системой уравнений:

$$F_T + P + R = S + L, \quad (1)$$

$$F_T x_T + P x_P + R x_R = S x_S + L x_L, \quad (2)$$

где x_T , x_P , x_R , x_S , x_L — содержание очищаемого компонента A в исходном веществе F_T , растворителях P и R , маточнике L и кристаллической фазе S .

При совместном решении уравнений (1) и (2) получается следующая зависимость для расчета выхода очищенного продукта

$$\beta_S = \frac{S}{F_T} = \frac{(x_T - x_L) - a_P(x_L - x_P) - a_R(x_L - x_R)}{x_S - x_L}, \quad (3)$$

где $a_P = P/F_T$ — относительный расход растворителя P , $a_R = R/F_T$ — относительный расход растворителя R .

При этом коэффициент извлечения целевого компонента с очищенным продуктом составляет

$$\eta_{из} = \frac{S x_S}{F_T x_{FT}} = \beta_S \frac{x_S}{x_T}. \quad (4)$$

Рассмотрим теперь несколько подробнее процессы, протекающие на отдельных стадиях разделения. Материальный баланс **стадии растворения** описывается уравнениями:

$$F_T + P = F; \quad (5)$$

$$F_T x_T + P x_P = F x_F; \quad (6)$$

$$F_T y_T + P y_P = F y_F, \quad (7)$$

где y_T , y_P , y_F — содержание примесей в исходном веществе F_T , растворителе P и в получаемом растворе F .

При совместном решении уравнений (5) и (6) получается следующая зависимость для расчета относительного расхода растворителя P для получения раствора F с заданной концентрацией x_F

$$a_P = \frac{P}{F_T} = \frac{x_T - x_F}{x_F - x_P}. \quad (8)$$

Используя уравнение (7) можно определить содержание примеси в растворе F

$$y_F = \frac{y_T - a_P y_P}{1 + a_P}. \quad (9)$$

Уравнение теплового баланса стадии растворения имеет вид

$$F_T c_T t_T + P c_P t_P + Q_H = F c_F t_F + F_T r_T, \quad (10)$$

где r_T , c_T — теплота растворения и теплоемкость исходного продукта; c_F — теплоемкость получаемого раствора; c_P — теплоемкость растворителя.

При этом удельный расход тепла на единицу массы исходного продукта q_H составляет:

$$q_H = \frac{Q_H}{F_T} = r_T - c_T t_T + \quad (11)$$

$$+ a_F c_F t_F - a_P c_P t_P,$$

где $a_F = F/F_T$ — относительный расход раствора F .

Как уже указывалось выше, на **стадии кристаллизации** растворов F смешивается с растворителем R . При этом материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F + R = K + M; \quad (12)$$

$$Fx_F + Rx_R = Kx_K + Mx_M; \quad (13)$$

$$Fy_F + Ry_R = Ky_K + My_M, \quad (14)$$

где y_R , y_K , y_M – содержание примесей в растворителе R , кристаллах K и маточнике M .

Решая совместно уравнения (12) и (13), получим зависимость для расчета относительного выхода кристаллической фазы на стадии кристаллизации

$$\beta_K = \frac{K}{F_T} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{x_K - x_M}. \quad (15)$$

Если принять, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз, то концентрации x_K и x_M можно установить по диаграмме равновесия фаз при выбранной температуре t_ϕ . В случае разделения смесей, не образующих твердых растворов (смесей эвтектического типа), концентрация кристаллической фазы равна $x_K = 1$.

При совместном рассмотрении уравнений (12) и (14) можно также получить зависимость для расчета содержания примесей в маточнике

$$y_M = \frac{(1 + a_P)y_F + a_R y_R - \beta_K y_K}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (16)$$

Уравнение теплового баланса стадии кристаллизации имеет вид

$$Fc_F t_F + Rc_R t_R + Kr_{KP} = Kc_K t_\phi + Mc_M t_\phi + Q_O, \quad (17)$$

где c_R , c_K и c_M – теплоемкости растворителя R , кристаллической фазы K и маточника M ; r_{KP} – теплота кристаллизации очищаемого вещества; t_R – температура растворителя, поступающего на стадию кристаллизации; t_ϕ – температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации.

Из уравнения (17) получается следующая зависимость для расчета удельной теплоты, отводимой на стадии охлаждения

$$q_O = \frac{Q_O}{F_T} = a_F c_F t_F + a_R c_R t_R - \varphi_M c_M t_\phi + \varphi_K (r_{KP} - c_K t_\phi). \quad (18)$$

Как уже отмечалось выше, на **стадии сепарации** производится разделение полученной суспензии. Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$K + M = S + L; \quad (19)$$

$$Kx_K + Mx_M = Sx_S + Lx_L; \quad (20)$$

$$Ky_K + My_M = Sy_S + Ly_L. \quad (21)$$

При совместном рассмотрении уравнений (19) и (20) для случая, когда $x_M = x_L$, получается зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы

$$\beta_S = \beta_K \frac{x_K - x_M}{x_S - x_M} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{x_S - x_M}. \quad (22)$$

В уравнение (22) входит неизвестная пока величина x_S (содержание очищаемого вещества в отделенной кристаллической фазе S). Эта величина зависит от эффективности стадии сепарации (полноты отделения маточника от кристаллической фазы) и состава маточника x_M .

Для оценки эффективности рассматриваемой стадии часто используют [4] коэффициент захвата маточника кристаллической фазой m , который определяется по выражению

$$m = \frac{M'}{S} = \frac{x_K - x_S}{x_K - x_M}, \quad (23)$$

где M' – масса захватываемого маточника кристаллической фазой.

Величина коэффициента захвата m зависит от способа разделения (сепарации) суспензии и его параметров, а также от физико-химических свойств маточника и размеров кристаллов. Эту величину обычно определяют опытным путем [4]. При разделении кристаллических суспензий методом вакуумной фильтрации величина m как правило составляет 0.05 – 0.1, а при использовании фильтрующих центрифуг она равна 0.01 – 0.03. Зная величину захвата маточника m , из выражения (23) можно определить содержание целевого компонента в отделенной кристаллической фазе

$$x_S = x_K - m(x_K - x_M). \quad (24)$$

После подстановки x_S из (24) в выражение (22) получается следующая зависимость для расчета выхода отделенной кристаллической фазы (очищенного продукта)

$$\varphi_S = \frac{\varphi_K}{1 - m} = \frac{a_F(x_F - x_M) - a_R(x_M - x_R)}{(x_K - x_M)(1 - m)}. \quad (25)$$

При совместном рассмотрении уравнений (19) и (21) с учетом выражения (25) получается следующая зависимость для расчета содержания примеси в отделенной кристаллической фазе

$$y_S = (1 + m)y_K + \frac{m(1 + a_P)y_T}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (26)$$

Для систем не образующих твердых растворов, $y_K = 0$. В этом случае выражение (26) будет иметь вид

$$y_S = \frac{m(1 + a_P)y_F}{1 + a_P + a_R - \beta_K} = \frac{my_T}{1 + a_P + a_R - \beta_K}. \quad (27)$$

Используя полученные теоретические зависимости, нами был выполнен анализ влияния различных параметров на процесс перекристаллизации нитратов натрия и калия из водно-этанольных растворов. При этом в качестве растворителя P , хорошо растворяющего указанные соли, выступала вода, а в качестве раст-

ворителя R , плохо растворяющего соли, использовался этиловый спирт. При таком анализе было принято, что на стадии растворения и кристаллизации растворителя P и R подаются в чистом виде, и на этих стадиях достигается полное равновесие фаз.

Проведенные расчеты показали, что довольно сильное влияние на рассматриваемый процесс разделения оказывает относительный расход растворителя a_P на стадии растворения. С его повышением происходит закономерное разбавление раствора F . При этом соответственно наблюдается понижение его концентрации x_F . Увеличение расхода растворителя a_P при постоянных значениях температуры получаемых растворов t_F приводит к повышению расхода тепла, подводимого на стадии растворения q_n (рис. 2). Это связано с тем, что с ростом величины a_P увеличивается поток раствора F , нагреваемого на стадии растворения до заданной температуры t_F . Аналогичное же влияние на расход тепла q_n оказывает повышение температуры t_F при постоянном расходе растворителя a_P .

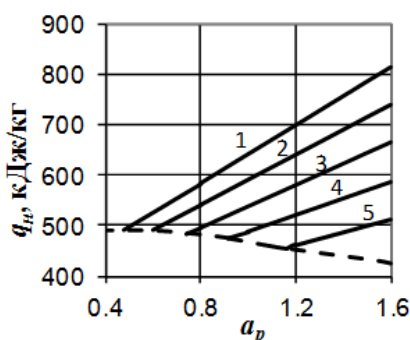


Рис. 2. Зависимость расхода тепла q_n , подводимого на стадии растворения, от удельного расхода растворителя a_P ($t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_P = 20^\circ\text{C}$):
1 – $t_F = 40^\circ\text{C}$; 2 – $t_F = 50^\circ\text{C}$; 3 – $t_F = 60^\circ\text{C}$;
4 – $t_F = 70^\circ\text{C}$; 5 – $t_F = 80^\circ\text{C}$. ----- расход тепла при получении насыщенных растворов KNO_3 .

Как известно, минимальный расход растворителя a_P на стадии растворения имеет место при получении насыщенного раствора $x_F = x_n$. В свою очередь, величина x_n зависит от температуры нагрева раствора t_F . С повышением данной температуры концентрация x_n для большинства веществ возрастает. Поэтому снижение расхода растворителя a_P потребует повышения температуры нагрева раствора t_F на стадии растворения. На рис. 2 приведены данные по влиянию a_P на расход тепла q_n при получении насыщенных растворов (пунктирная линия).

Анализ стадии растворения показал также, что для водных растворов нитратов калия и натрия минимальный расход тепла для получения насыщенных растворов относительно слабо зависит от расхода a_P . Заметим, что в реальных условиях перекристаллизации перегрев растворов на стадии растворения исходных

веществ обычно составляет $5\text{--}10^\circ\text{C}$. С увеличение температуры растворителя t_P и температуры исходного вещества t_{FT} , подаваемых на стадию растворения, расход тепла на данной стадии растворения q_n закономерно понижается.

Изменение величин a_P , x_F и t_F на стадии растворения естественно отражается на последующей стадии кристаллизации. Так, повышение температуры t_F при неизменной концентрации раствора x_F и постоянных значениях температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_ϕ , а также при неизменном расходе растворителя a_R , приводит к соответствующему увеличению количества отводимого тепла на стадии кристаллизации q_o .

На процесс разделения, естественно, сильное влияние оказывает относительный расход растворителя a_R , подаваемого на стадию кристаллизации. С его повышением увеличивается выход кристаллической фазы β_K (рис. 3). При этом выход маточника соответственно падает. С ростом величины a_R наблюдается также закономерное увеличение количество отводимого тепла q_o (рис. 4).

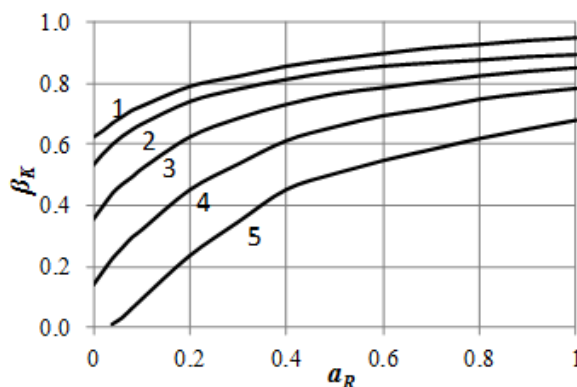


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллической фазы β_K от расхода растворителя a_R при различных температурах охлаждения (система нитрат калия – вода – этиловый спирт, $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_P = 20^\circ\text{C}$):
1 – $t_\phi = 25^\circ\text{C}$; 2 – $t_\phi = 30^\circ\text{C}$; 3 – $t_\phi = 40^\circ\text{C}$;
4 – $t_\phi = 50^\circ\text{C}$; 5 – $t_\phi = 60^\circ\text{C}$.

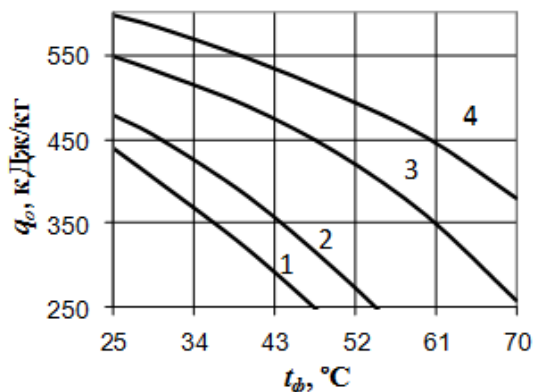


Рис. 4. Зависимость количества отводимого тепла на стадии кристаллизации от температуры охлаждения (система нитрат калия – вода – этиловый спирт, $t_{FT} = 20^\circ\text{C}$, $t_P = 20^\circ\text{C}$): 1 – $a_P = 0$; 2 – $a_P = 0.1$;
3 – $a_P = 0.5$; 4 – $a_P = 1$.

Существенное влияние на процесс разделения оказывает также температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_{ϕ} . С ее повышением выход кристаллической фазы ϕ_K снижается (см. рис. 3), а выход отделенного маточника растет. При этом тепловой поток q_o (рис. 4) с ростом t_{ϕ} уменьшается. Увеличение температуры растворителя t_R , подаваемого на стадию кристаллизации, приводит к некоторому повышению величины q_o .

Изменение параметров процессов на стадии растворения и кристаллизации a_P , x_F , t_F , a_R , t_{ϕ} , естественно, отражается и на выходе, и составе конечных продуктов разделения β_S , β_L , x_S , x_L , y_S , а также на коэффициентах извлечения целевых компонентов $\eta_{из}$. Проведенные расчеты показали, что изменение величин x_F , a_R , t_{ϕ} оказывает примерно такое же влияние на величины β_S , β_L , как и на величины β_K , β_M . С увеличением величины a_R и понижением температуры t_{ϕ} при прочих равных параметрах коэффициент извлечения $\eta_{из}$ повышается. Состав отделяемого маточника x_L определяется в основном температурой охлаждения раствора F на стадии кристаллизации t_{ϕ} . Концентрация же примесей в отделенной кристаллической фазе y_S зависит от их содержания в исходном веществе y_T , выхода кристаллической фазы β_K и коэффициента захвата m маточника кристаллической фазы на стадии сепарации (рис. 5). С повышением величин y_T и β_K концентрация y_S возрастает. Более полное отделение маточника от кристаллов (понижение коэффициента m) снижает концентрацию y_S .

Проведенный анализ показал, что процесс перекристаллизации с использованием бинарных растворителей, в зависимости от выбранных режимов проведения его стадий, позволяет достичь снижения остаточного содержания примесей в очищаемых кристаллах в 10-40 раз по

сравнению с их содержанием в исходных продуктах.

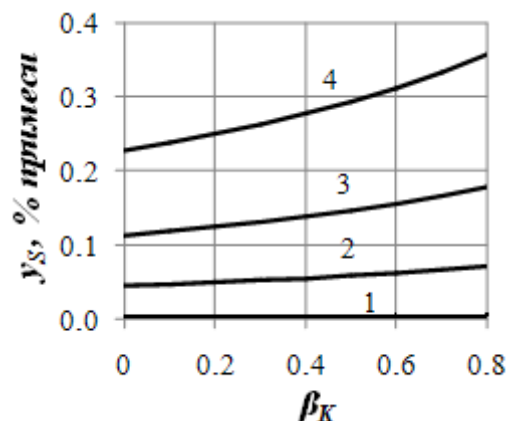


Рис. 5. Зависимость содержания примесей в очищенном продукте y_S от выхода кристаллической фазы β_K (система нитрат калия – вода – этиловый спирт, $x_F = 50\%$, $t_R = 20^\circ\text{C}$, $a_R = 0.2$, $a_P = 1$, $m = 0.05$): $y_T = 0\%$ (1); $y_T = 2\%$ (2); $y_T = 5\%$ (3); $y_T = 10\%$ примесей (4).

Сопоставление рассматриваемого процесса перекристаллизации веществ с использованием бинарных растворителей с обычным процессом перекристаллизации показало, что применение бинарных растворителей увеличивает выход очищенных продуктов, а также позволяет проводить процесс в удобном интервале температур. Окончательный выбор того или иного варианта разделения и технологических режимов его осуществления очевидно следует производить на базе технико-экономического анализа с учетом затрат, связанных с регенерацией используемых растворителей.

Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00861.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Маллин Дж.У. Кристаллизация. – М.: Металлургия, 1965. 342 с.
2. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.
3. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. – М.: Химия, 1975. 352 с.
4. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. – М.: Химия, 1986. 304 с.
5. Казеева Н.И., Попов Д.А., Носов Г.А. Перекристаллизация веществ с использованием бинарных растворителей // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. 24. № 11. С. 101–105.
6. Носов Г.А., Казеева Н.И., Попов Д.А. Фракционная кристаллизация с использованием бинарных растворителей // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 51–54.

ДИАГРАММЫ СОСТАВ – ИЗБЫТОЧНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СВОЙСТВО ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

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

В.Н. Степанов, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raevalentina@yandex.ru

Определено число классов и типов диаграмм изолиний избыточных молярных термодинамических свойств гомогенных трехкомпонентных смесей; рассмотрены подходы к анализу диаграмм. The number of classes and types of diagrams of isolines of excess molar thermodynamic properties of homogeneous ternary mixtures was determined. Approaches to diagram analysis are considered.

Ключевые слова: трехкомпонентные смеси, скалярное свойство, диаграмма изолиний, эллиптические и гиперболические особые точки, избыточные термодинамические функции.

Key words: ternary mixtures, scalar property, the diagram of isolines, elliptic and hyperbolic special points, excess thermodynamic property.

Данные о различных интенсивных и удельных скалярных свойствах смесей необходимы на этапе предпроектной разработки технологических схем разделения, для расчета оборудования, а также используются для исследования структуры жидких растворов и оценки характера межмолекулярных взаимодействий. Исследуются физические, реологические, теплофизические свойства растворов. Для процессов разделения в технологиях органических продуктов представляют интерес объемные и транспортные свойства жидких смесей, необходимые для расчетов массопереноса, а также

теплофизические свойства, которые наряду с данными фазовых равновесий необходимы для проведения корректных расчетов массообменных процессов.

Анализ экспериментальных зависимостей состав – избыточное термодинамическое свойство $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных растворов обычно не вызывает трудностей, т.к. они хорошо изучены и классифицированы [1–6]. Основные типы кривых $\Delta\sigma^E(x)$, характерные для термодинамически устойчивых смесей (грубые структуры), приведены на рис. 1 [2]. Тонкие структуры, существующие при единственном наборе параметров, здесь не рассматриваем.

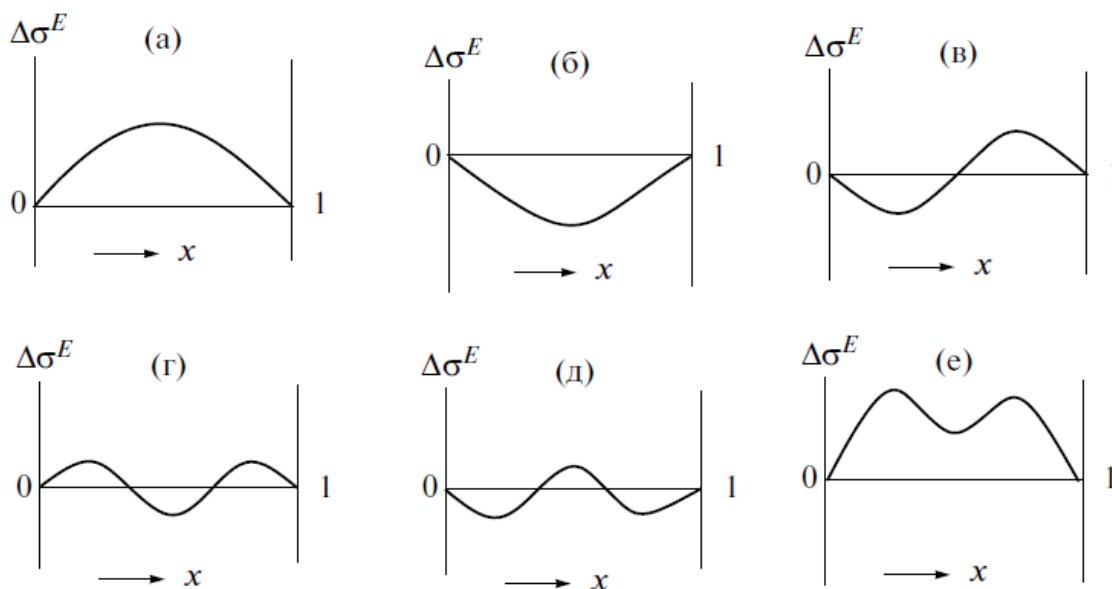


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточных термодинамических свойств бинарных гомогенных растворов (грубые структуры) [2]:

с одним экстремумом (а, б); знакопеременные с двумя экстремумами (в); знакопеременные с тремя экстремумами (г, д); знакопостоянные с тремя экстремумами (е).

Зависимости $\Delta\sigma^E(x)$ для бинарных систем всегда экстремальны, так как в точках чистых компонентов $\Delta\sigma^E=0$. Поэтому на диаграммах

состав – избыточное свойство трехкомпонентных смесей любая бинарная составляющая имеет, как минимум, одну внутреннюю особую

точку. На диаграммах состав – свойство трехкомпонентных систем эти особые точки будут эллиптическими (Э) или гиперболическими (Г) [7, 8].

На рис. 2 приведены возможные термодинамически устойчивые структуры диаграмм с не более чем одной особой точкой на открытых

множествах концентрационного треугольника, реализуемые для избыточных молярных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей. Открытыми множествами являются ребра без вершин и внутренняя область треугольника без ребер. Нижние индексы особых точек обозначают их компонентность.

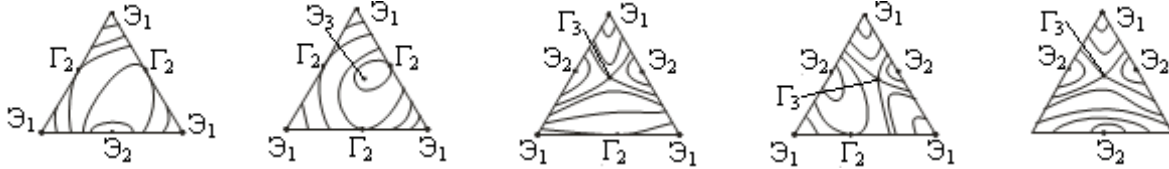


Рис. 2. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей с не более чем одной особой бинарной или тройной точками на открытом множестве концентрационного треугольника.

Каждая топологическая структура диаграммы объединяет огромное число конкретных систем и может относиться к разным свойствам (табл. 1). Число диаграмм значительно больше из-за существования антиподов. Особым точкам

диаграмм изолиний скалярных свойств, являющихся в топографической системе вершинами (впадинами), на диаграмме-антипode соответствуют впадины (вершины) (рис. 3).

Таблица 1. Примеры избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей.

Система 1–2–3	Скалярное свойство	T, K	Ист.
Рисунок 3а			
1-Бутанол–этилацетат–циклогексан 1-Пентанол–этилацетат–циклогексан	Избыточный молярный объем	303.15	[9]
Тетрагидрофуран–1-хлорбутан– 2-пропанол	Избыточная молярная энергия Гиббса	298.15	[10]
Метанол–2-пропанол–1,4-диоксан Этанол–2-пропанол–1,4-диоксан	Избыточная молярная энтальпия	298.15	[11]
Рисунок 3б			
Метанол–метилацетат– [C ₈ mim][NTf ₂]	Избыточный молярный объем	298.15	[12]
1-Пропанол–диэтиловый эфир– 1-октанол	Избыточная молярная адиабатическая сжимаемость	298.15	[13]

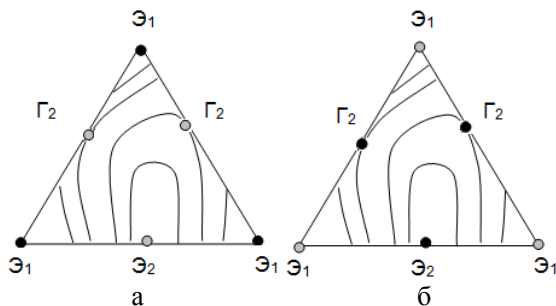


Рис. 3. Представление диаграмм-антиподов в топографической системе (примеры приведены в табл. 1). Обозначены точки с минимальными и максимальными значениями:

○ max ● min

Бинарные смеси $\Delta\sigma^E(x)$ с двумя экстремумами (рис. 1в) весьма распространены. Известны также зависимости состав – избыточное молярное свойство бинарных растворов с тремя экстремальными точками [14–21], чаще встречающиеся среди концентрационных зависимостей избыточных молярных объемов и теплоемкостей (рис. 1з–е).

Примеры диаграмм изолиний избыточных свойств с несколькими особыми точками на открытом множестве концентрационного треугольника представлены на рис. 4. Для таких диаграмм характерно существование «нулевых» линий (выделены пунктиром), обусловленных наличием на концентрационных зависимостях $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных составляющих точек, в которых $\Delta\sigma^E = 0$ (рис. 1а–в). Рис. 4в, г иллюстрируют наличие двух внутренних особых точек.

Для удобства обозначения диаграмм с несколькими бинарными и(или) тройными особыми точками на открытых множествах концентрационного треугольника использован особый порядок обозначения класса [2]. Первая цифра – число компонентов смеси, далее в квадратных скобках указывается количество бинарных особых точек на каждой из бинарных составляющих, затем приведено число тройных особых точек (рис. 5). В обозначении класса соотношение эллиптических и гиперболических особых точек не приводится.

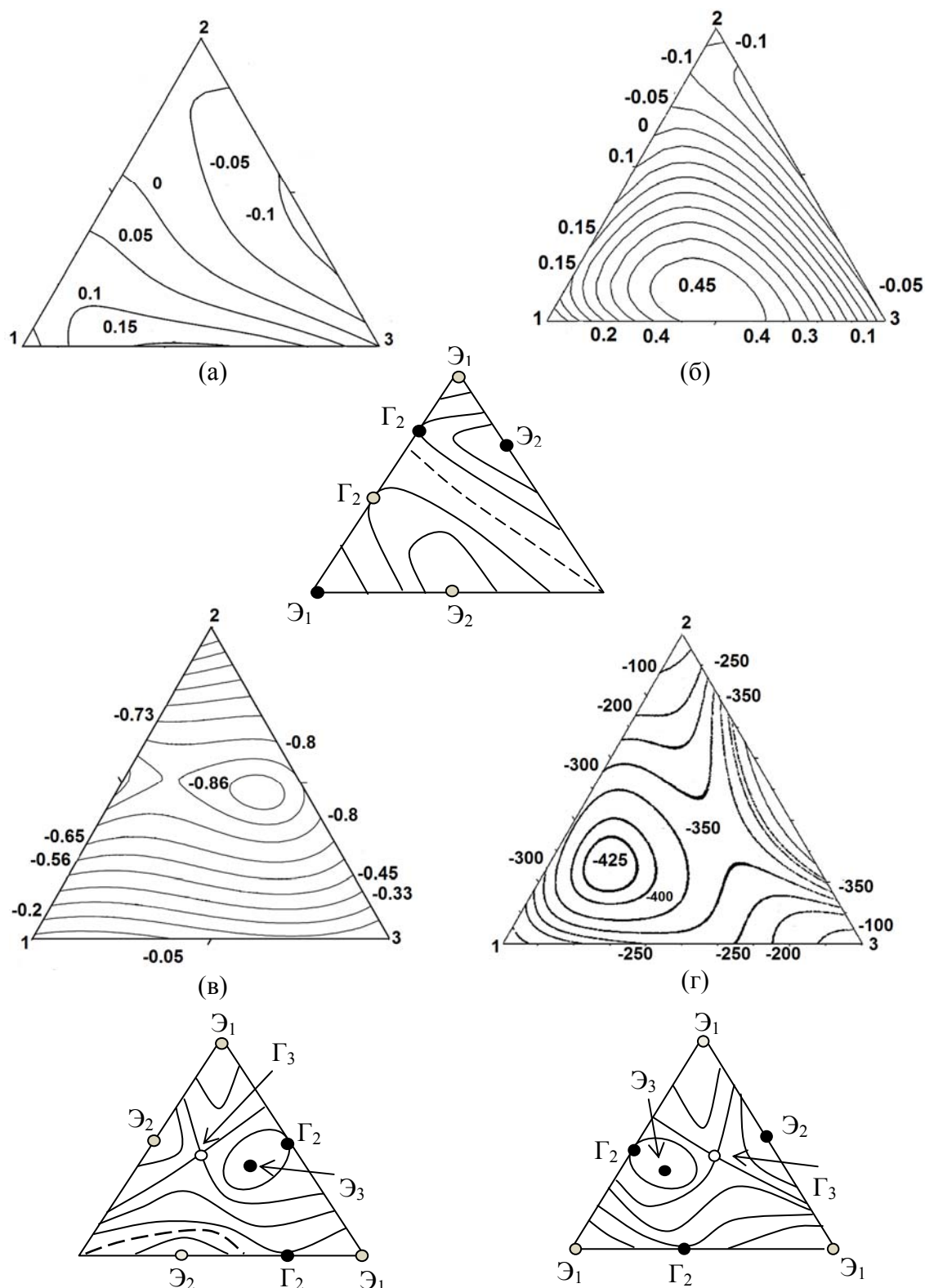


Рис. 4. Диаграммы скалярных свойств трехкомпонентных смесей с «нулевыми» изолиниями.

Δv^E при 298.15 К: а) дибутиловый эфир (1)–этанол (2)–бензол (3) [22];

б) пропилвиниловый эфир (1)–1-пропанол (2)–изооктан (3) [23];

в) диизопропиловый эфир (1)–фторбензол (2)–этанол (3) [24];

ΔG^{*E} при 303.15 К: г) триэтиламин (1)–циклогексан (2)–1-бутанол (3) [25].

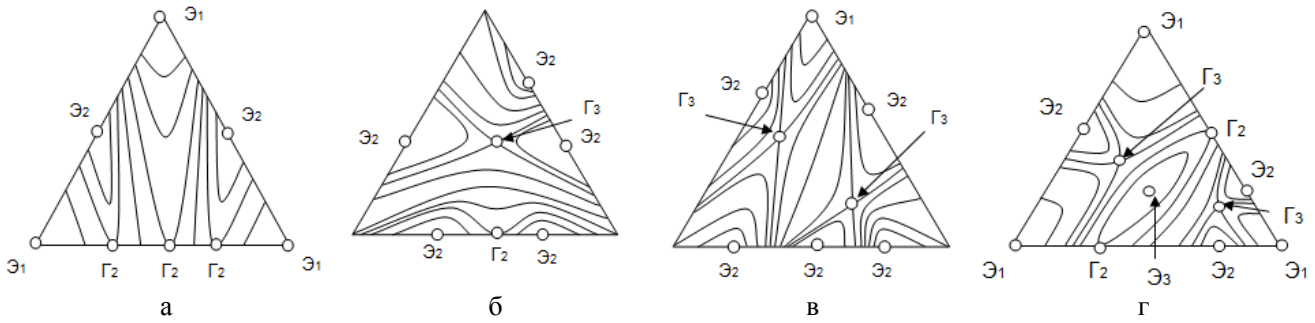


Рис. 5. Примеры диаграмм изолиний $\Delta\sigma^E$ трехкомпонентных смесей разных классов:
а) 3.[3.1.1.].0; б) 3.[3.2.1.].1; в) 3.[3.1.1.].2; г) 3.[3.2.1.].3.

На рис. 6 в качестве примера представлены структуры диаграмм скалярных, в том числе избыточных $\Delta\sigma^E$, свойств (без указания антиподов), входящие в класс 3.[2.1.1.].0. Структуры на рис. 6а–г отражают разные типы диаграмм избыточных свойств, на рис. 6д, е – других скалярных. Типы различаются соотношением особых точек на граничных элементах концентрационного треугольника. Структуры на рис. 6а, в, д имеют три эллиптические особые точки $\mathcal{E}_2$ и одну гиперболическую Γ_2 . Другой тип характеризуется наличием двух точек $\mathcal{E}_2$ и двух $-\Gamma_2$ (рис.

6б, з, е). Подтипы диаграмм различаются взаимным расположением определенного набора особых точек (рис. 6а, в; б, з)

Диаграммы, представленные на рис. 6а, д (б, е) относятся к одному подтипу, но различаются геометрическими особенностями хода изолиний в окрестности особых точек. В данном случае локальные закономерности диаграмм изолиний свойств обусловлены количественными значениями скалярных величин в особых точках, соответствующих вершинам концентрационного треугольника.

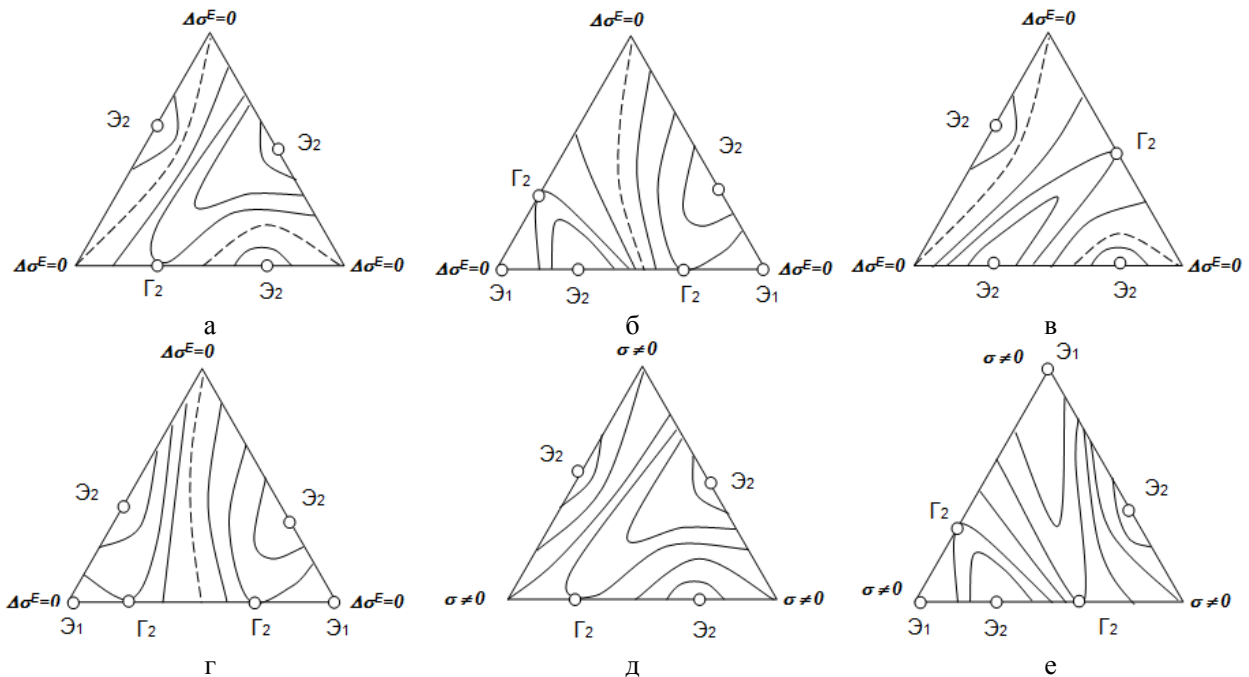


Рис. 6. Диаграммы класса 3.[2.1.1.].0. Пояснения в тексте.

Приведенных выше примеров достаточно для представления сложности задачи систематизации диаграмм состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных гомогенных смесей. В табл. 2 перечислены классы, к которым могут относиться обсуждаемые диаграммы. С учетом подтипов и диаграмм – антиподов число возможных структур значительно возрастает.

При исследовании диаграмм скалярных свойств трехкомпонентных смесей возникают

также проблемы, связанные с трудоемкостью натурального эксперимента. Это определяет необходимость математического моделирования скалярных свойств, для чего используют различные эмпирические модели и полиномиальные функции [26–28]. Обычно применяются методы расчета, позволяющие по данным для бинарных составляющих прогнозировать свойства трехкомпонентных смесей. Однако результаты такого подхода применительно к свойствам растворов не всегда однозначны. Количественное описа-

ние может быть недостаточно точным (рис. 7а, б), в расчетном эксперименте получают структуры, не соответствующие экспериментальным (рис. 7в). При проведении системати-

ческих исследований экспериментальные данные, как правило, обрабатываются несколькими модельными уравнениями с целью выявления лучшего описания [29–33].

Таблица 2. Классы диаграмм состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей с несколькими особыми точками на открытом множестве концентрационного треугольника.

Класс	Число типов	Класс	Число типов	Класс	Число типов
3.[2.1.1.].0	2	3.[3.2.2.].0	2	3.[3.3.2.].2	6
3.[2.2.1.].0	2	3.[3.3.1.].0	2	3.[1.1.1.].3	4
3.[2.2.2.].0	2	3.[3.3.2.].0	2	3.[2.1.1.].3	5
3.[2.1.1.].1	4	3.[3.3.3.].0	2	3.[2.2.1.].3	6
3.[2.2.1.].1	4	3.[3.1.1.].1	4	3.[2.2.2.].3	7
3.[2.2.2.].1	4	3.[3.2.1.].1	4	3.[3.1.1.].3	6
3.[1.1.1.].2	4	3.[3.2.2.].1	4	3.[3.2.1.].3	7
3.[2.1.1.].2	5	3.[3.3.1.].1	4	3.[3.2.2.].3	8
3.[2.2.1.].2	6	3.[3.1.1.].2	6	3.[3.3.1.].3	7
3.[2.2.2.].2	6	3.[3.2.1.].2	6	3.[3.3.2.].3	8
3.[3.1.1.].0	2	3.[3.2.2.].2	6	3.[3.3.3.].3	8
3.[3.2.1.].0	2	3.[3.3.1.].2	6	Σ	163

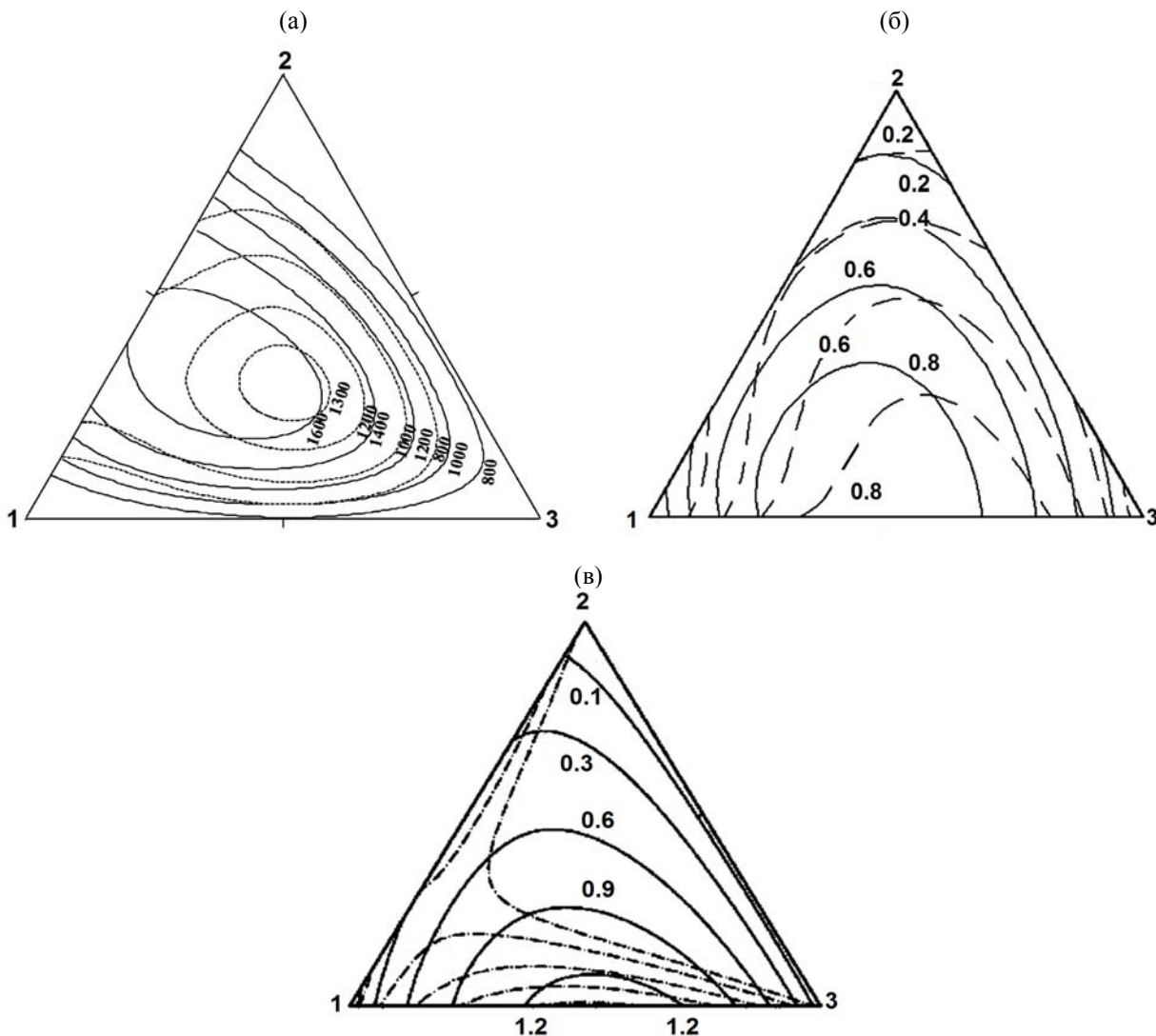


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных диаграмм изолиний свойств систем:

- а) бутилбутират (1)–1-октанол (2)–декан (3), Δh^E , 308.15 K [34];
 б) 1-бутанол (1)–циклогексан (2)–1,4-диоксан, Δv^E , 313.15 K [35];
 в) *n*-ксилол (1)–диметилкарбонат (2)–*n*-октан (3), Δv^E , 298.15 K [36].
 Сплошные линии – эксперимент, прерывистые линии – расчет.

Анализ литературных данных показывает, что публикуется достаточно много принципиально неверных или неточных диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей. Для проверки и уточнения диаграмм состав – свойство было бы удобно использовать атлас, содержащий все термодинамически разрешенные типы диаграмм, который пока не опубликован. Подобные атласы диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных биазеотропных систем [37] и диаграмм расслаивания бинарных азеотропных смесей [38] уже созданы. Сегодня прямая оценка расчетных результатов избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей возможна только для диаграмм с одной особой точкой на открытых множествах концентрационного треугольника (рис. 2).

Анализ нелокальных закономерностей диаграмм состав – избыточное свойство для более «сложных» диаграмм является непростой теоретической задачей [2]. Для критической оценки диаграмм состав – свойство трехкомпонентных смесей, полученных с использованием полиномов и полуэмпирических моделей, можно использовать метод, учитывающий строгие, теоретически обоснованные соотношения для особых точек топографических систем, полученные при разработке классификации диаграмм скалярных свойств с не более чем одной бинарной или тройной особой точкой на элементе концентрационного треугольника [8]:

$$2\mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_1 = 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2, \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_2^{(A)} + \mathcal{E}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathcal{E}_2^{(B)} + \mathcal{E}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)}. \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) применимы к диаграммам с любым числом особых точек на открытом элементе концентрационного треугольника [2]. Условие (1) используют для анализа диаграмм с внутренними особыми точками, условие (2) относится к диаграммам, не содержащим внутренние особые точки. Верхние индексы обозначают топографический тип особой точки: вершина (A), в которой наблюдается максимальное значение скалярной величины относительно окружающих точек, и впадина (B) – с минимальным значением.

Проиллюстрируем выполнение равенств (1) и (2) к приведенным выше диаграммам избыточных свойств трехкомпонентных смесей, не содержащих ошибок или неточностей. Для наглядности на рис. 4 приведены обозначения особых точек в топографической системе: вершины (A) с максимальным значением скалярного свойства выделены серым, впадины (B) с

максимальным значением – черным цветом. Для примеров (а, б) справедливо выражение (2):

$$1+1+1=1+1+1;$$

условие (1) выполняется для случаев:

$$в) 2 \times 1 + 2 + 2 = 2 \times 1 + 2 + 2;$$

$$г) 2 \times 1 + 1 + 3 = 2 \times 1 + 2 + 2.$$

Для экспериментально полученных диаграмм состав – свойство трехкомпонентных смесей характерно наличие неточностей, связанных с трудностью измерений небольших величин свойств в областях разбавленных растворов. Например, на рисунке 8а приведена диаграмма, для которой условие (1) не выполняется:

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 1 \times 0 + 2 + 2.$$

Согласно данным [39], на стороне 1–2 находится вторая особая точка, т.к. зависимость $\Delta\sigma^E(x)$ для этой бинарной составляющей имеет два экстремума. Для уточненной структуры (рис. 8б) выполняется соотношение (1):

$$2 \times 1 + 1 + 2 = 2 \times 0 + 3 + 2.$$

Приведем принципиально неверные диаграммы. Отметим еще раз, что на бинарной составляющей любой диаграммы трехкомпонентной гомогенной смеси состав – избыточное свойство обязательно должна присутствовать, как минимум, одна особая точка $\mathcal{E}_2$ или Γ_2 (рис. 1). Однако на диаграммах изолиний трехкомпонентных свойств наличие экстремальных точек зависимостей $\Delta\sigma^E(x)$ часто не учитывается (рис. 9). Очевидно, что подобные диаграммы не представляют практической и теоретической ценности.

Рассмотрим более сложные примеры диаграмм с несколькими внутренними особыми точками. Запишем условие (1) для структур диаграмм, представленных на рис. 8в, д:

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 2 \times 0 + 2 + 2.$$

В обоих случаях не учтена гиперболическая точка Γ_3 (рис. 8г, е):

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 2 \times 1 + 2 + 2.$$

Анализ опубликованных диаграмм изолиний избыточных термодинамических свойств показал, что наиболее активно исследуются молярные объемы, энтальпии и вязкости трехкомпонентных смесей. Рассмотренный в работе метод анализа применим к любым скалярным свойствам и смесям с любым числом эллиптических и гиперболических точек, т.к. в его основе лежат теоретически обоснованные соотношения для особых точек диаграмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

n – число компонентов; $\mathcal{E}$ – эллиптическая точка; Γ – гиперболическая точка; T – температура, К; Δg^E – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль; ΔG^{*E} – избыточная молярная энергия Гиббса текущего потока, Дж/моль; Δh^E – избыточная молярная энтальпия, Дж/моль; Δs^E – избыточная молярная энтальпия,

Дж/моль/К; Δv^E – избыточный молярный объем, см³/моль; $\Delta \sigma^E$ – избыточное термодинамическое свойство; x – состав жидкой фазы, м. д.; σ – скалярное свойство; [C₈mim][NTf₂] – 1-октил-3-метилимидазолий бис-трифторметилсульфонилимид; [MMIM][MeSO₄] – 1,3-диметилимидазолий метилсульфат; 1, 2, 3 – компоненты.

ИНДЕКСЫ:

1, 2, 3 – компонентность особой точки; E – избыточное свойство.

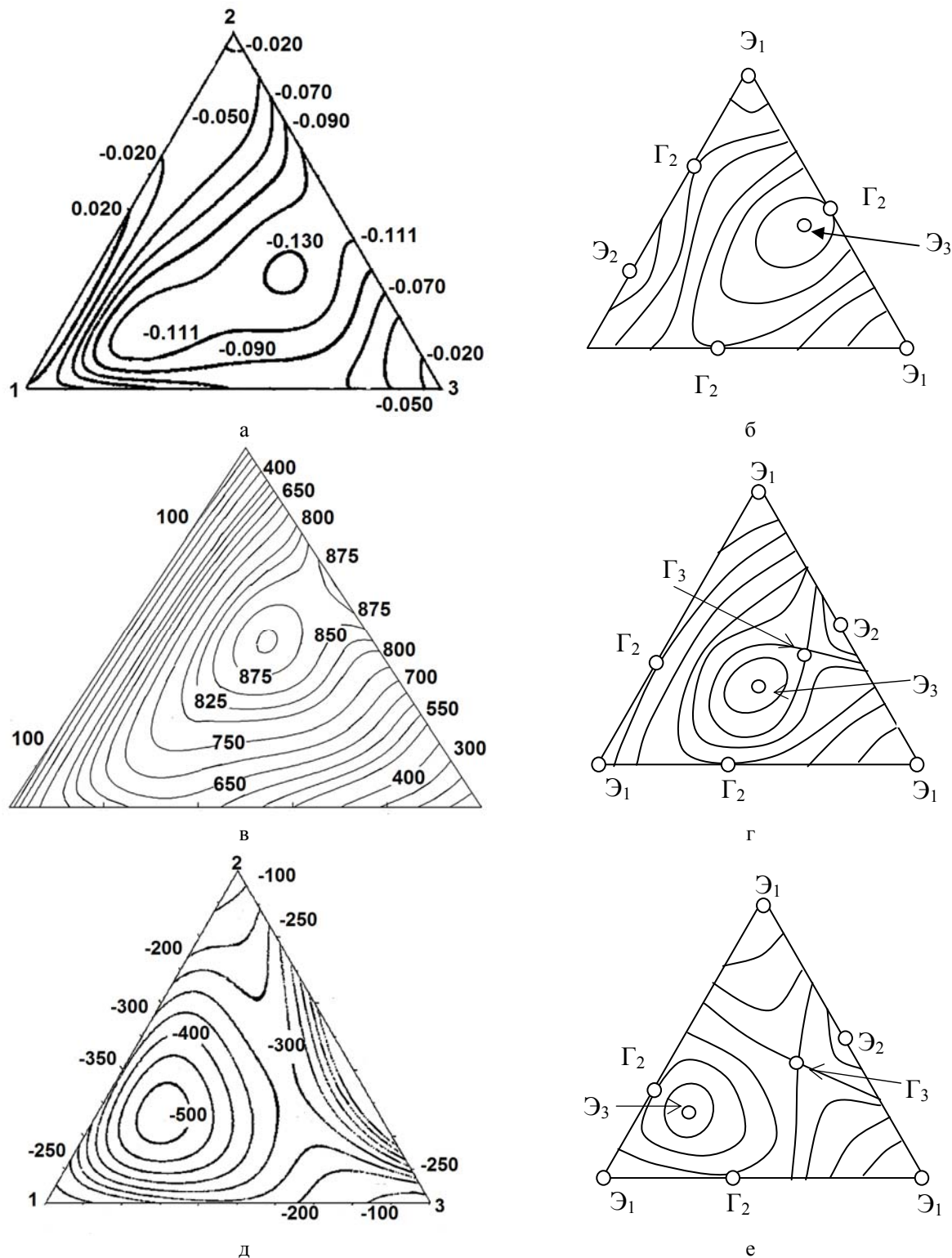


Рис. 8. Диаграммы состав – избыточное свойство смесей:

а) этанол (1)–2-бутанон (2)–бензол (3), Δv^E , 298.15 К [39];

в) дибутиловый эфир (1)–1-бутанол (2)– гептан (3), Δh^E , 298.15 К [41];

д) 1-пентанол (1)–триэтиламин (2)–циклогексан (3), ΔG^{*E} , 303.15 К [25];

б, г, е – уточненные диаграммы.

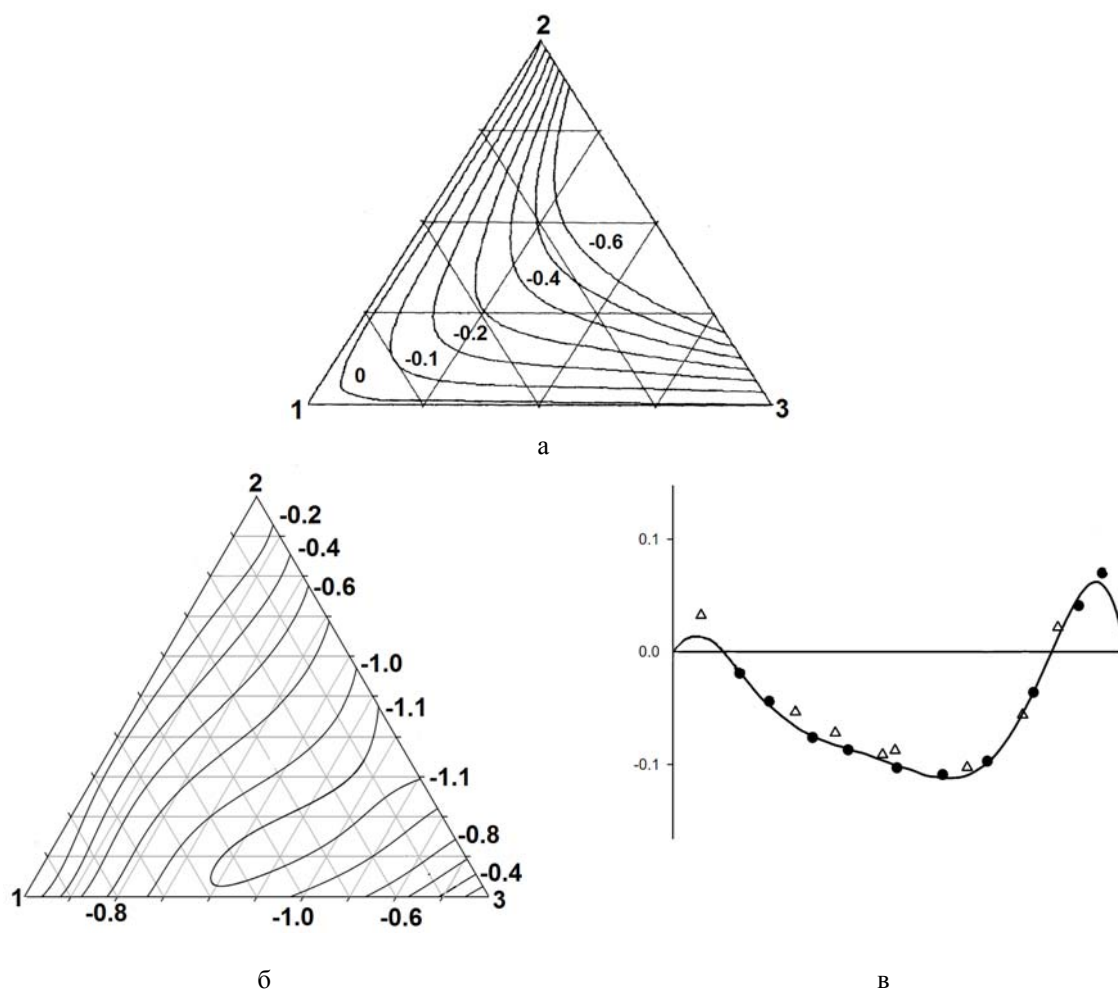


Рис. 9. Принципиально неверные диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство:

- а) этанол (1)–вода (2)–1-пентанол (3), Δv^E (расчетные данные), 298.15 К [40];
 б) этанол (1)–вода (2)–[MMIM][MeSO₄] (3), Δv^E (расчетные данные), 298.15 К [42];
 вода (x_1) – [MMIM][MeSO₄] ($1-x_1$): 298.15 К (●Δ), 313.15 К (■) и 328.15 К (□)
 (экспериментальные данные) [42].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав – свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.
2. 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. 605–613.
3. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. 376 с.
4. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. – Л.: Химия, 1970. 256 с.
5. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 264 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
7. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1969. 373 с.
8. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав – свойство многокомпонентных смесей // Физико-химические основы ректификации. Труды МИТХТ под ред. С.В. Львова – М.: МИТХТ, 1970. С. 5–20.
9. Ghael N.Y., Gardas R.L., Oswal S.L. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-alkanol+ethyl ethanoate+cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by ERAS model // Thermochimica Acta. 2009. V. 491. № 1-2. P. 44–57.
10. Acevedo I.L., Pedrosa G.C., Arancibia E.L., Katz M. Isothermal vapor–liquid equilibria for the ternary system 2-propanol+tetrahydrofuran+1-chlorobutane at 25°C // J. Solution Chem. 2001. V. 30. № 11. P. 1029–1037.

11. Bhuian M.M.H., Tamura K. Excess molar enthalpies of ternary mixtures of (methanol, ethanol+2-propanol+1,4-dioxane) at T=298.15 K // J. Chem. Thermodynamics. 2004. V. 36. № 7. P. 549–554.
12. Andreatta A.E., Arce A., Rodi E., Soto A. Physical and excess properties of (methyl acetate +methanol+1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and its binary mixtures at T = 298.15 K and atmospheric pressure // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V. 41. № 12. P. 1317–1323.
13. Savaroglu G., Tasagal D., Aral E. Excess molar isentropic compressibilities, excess molar volumes, and excess sound speeds of the 1-propanol+diethyl ether+1-octanol ternary mixture and constituent binary mixtures at 298.15 K // Int. J. Thermophysics. 2007. V. 28. № 1. P. 245–258.
14. Pardo J.M., Tovar C.A., Troncoso J., Carballo E., Romani L. Thermodynamic behaviour of the binary systems dimethyl carbonate + *n*-octane or *n*-nonane // Thermochimica Acta. 2005. V. 433. № 1-2. P. 128–133.
15. Valencia J.L., Troncoso J., Peleteiro J., Carballo E., Romani L. Isobaric molar capacities of the ternary system dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-decane // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 232. № 1-2. P. 207–213.
16. Troncoso J., Cerdeirina C.C., Carballo E., Romani L. Quantitative analysis of the W-sharped excess heat capacities of binary liquid mixtures in the light of the local composition concept // Fluid Phase Equil. 2005. V. 235. № 2. P. 201–210.
17. Volejnikova B., Hovorka Š., Řehák Š., Bartovska L. Temperature and composition dependence of excess Gibbs energy in the system of tetraglyme (1)+decane (2): Evaluation by simultaneous correlation of limiting activity coefficients, liquid-liquid equilibrium, and calorimetric data // Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 283. № 1. P. 65–72.
18. Šerbanović S.P., Grgurić I.R., Kijevčanin M.Lj., Tasić A.Ž., Djordjević B.D. Thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibria and excess properties of the binary system containing diethers and *n*-alkanes by cubic equation of state // Korean J. Chem. 2004. V. 21. № 4. P. 856–866.
19. Resa J.M., González C., Goenaga J.M., Iglesias M. Temperature dependence of excess molar volumes of ethanol+water+ethyl acetate // J. Solution Chem. 2004. V. 33. № 2. P. 169–198.
20. Takigawa T., Ogawa H., Nakamura M., Tamura K., Murakami S. Thermodynamic properties (H_m^E , $C_{p,m}^E$, V_m^E) of binary mixtures {x1,3-dioxane+(1-x)cyclohexane} at 298.15 K // Fluid Phase Equilibria. 1995. V. 110. № 1-2. P. 267–281.
21. Tamura K., Nikamura M., Murakami S. Excess volumes of water+acetonitrile and water-dimethylsulfoxide at 30°C and the effect of the excess thermal expansivity on derived thermodynamic properties // J. Solution Chem. 1997. V. 26. № 12. P. 1199–1207.
22. Kyu-Jin Han, In-Chan Hwang, So-Jin Park, In-Hwan Park. Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether + ethanol + benzene and binary subsystems // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. № 3. P. 1018–1024.
23. In-Chan Hwang, Hyeong-Muk Lim, So-Jin Park, Kyu-Jin Han, In-Hwan Park. Isothermal vapor–liquid equilibrium at 303.15 K and excess molar volumes at 298.15 K for the ternary system of propyl vinyl ether + 1-propanol + 2,2,4-trimethyl-pentane and its binary sub-systems // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 259. № 2. P. 146–152.
24. Atik Z., Lourddani K. Densities and volumetric properties of binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, fluorobenzene, α,α,α -trifluorotoluene, and ethanol at temperature 298.15 K and pressure 101 kPa // J. Solution Chem. 2006. V. 35. № 10. P. 1453–1466.
25. Gardas R.L., Oswal S.L. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-butanol or 1-pentanol, triethylamine and cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by the ERAS model // J. Solution Chem. 2008. V. 37. № 10. P. 1449–1470.
26. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов: 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
27. Boned C., Moha-Ouchane M., Allal A., Benseddik M. Viscosity and density at high pressures in an associative ternary // Int. J. Thermophysics. 1998. V. 19. № 5. P. 1325–1341.
28. Сагдеев Д.И., Хубатхузин А.А., Фомина М.Г., Воробьев Е.С., Мухамедзянов Г.Х. Метод симплексных решеток для обобщения теплофизических свойств многокомпонентных смесей жидких органических соединений в широком диапазоне изменения температур и давлений // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Приложение к спецвыпуску 10. С. 64–67.
29. Lillo P., Mussari L., Postigo M.A. Excess molar volumes and excess viscosities of the ternary system diethylamine (1)–ethyl acetate (2)–*n*-heptane (3) at 25°C // J. Solution Chem. 2000. V. 29. № 2. P. 183–198.

30. Iloukhani H., Rezaei-Sameti M., Zarei H.A. Volumetric and viscometric studies of molecular interaction of the ternary system toluene (1)–cyclohexane (2)–*n*-hexane (3) at 298.15 K // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 438. № 1-2. P. 9–15.
31. Iloukhani H., Samiey B. Excess molar volumes, viscosities, and speeds of sound of the ternary mixture {1-heptanol (1) + trichloroethylene (2) + methylcyclohexane (3)} at T = 298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007. V. 39. № 2. P. 206–217.
32. Mato M.M., Cebreiro S.M., Verdes P.V., Legido J.L., Paz Andrade M.I. Determination of experimental excess molar properties for MTBE+1-propanol+octane. Analysis and comparison with different theoretical methods // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2005. V. 80. № 2. P. 245–251.
33. Iloukhani H., Almasi M. Densities and excess molar volumes of binary and ternary mixtures containing acetonitrile+acetophenone+1,2-pentanediol: Experimental data, correlation and prediction by PFP theory and ERAS model // *J. Solution Chem.* 2011. V. 40. № 2. P. 284–298.
34. García-Garabal S., Jiménez E., Segade L., Casas H., Franjo C., Legido J.L., Paz Andrade M.I. Experimental and theoretical study of excess molar volumes and enthalpies for the ternary mixture butyl butyrate + 1-octanol + decane at 308.15 K // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 405. № 1. P. 147–154.
35. Haro M., Rodríguez V., Cea P., López M.C., Lafuente C. Viscosimetric study of multicomponent liquid mixtures containing oxygenated compounds // *Int. J. Thermophysics*. 2004. V. 25. № 3. P. 669–678.
36. Mosteiro L., Mariano A.B., Casa's L.M., Pinheiro M.M., Legido J.L. Analysis of surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. P. 1056–1062.
37. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
38. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Элементы множества диаграмм бинарных систем // *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 3. С. 10–17.
39. Grgurić I.R., Šerbanović S.P., Kijevčanin M.L., Tasić A.Ž., Djordjević B.D. Volumetric properties of the ternary system ethanol + 2-butanone + benzene by the van der Waals and Twu–Coon–Bluck–Tilton mixing rules: Experimental data, correlation and prediction // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 412. № 1-2. P. 25–31.
40. Resa J. M., Gonzalez C., Goenaga J. M., Iglesias M. Influence of temperature on the volumetric properties of ethanol+ water+1-pentanol. // *J. Serb. Chem. Soc.* 2004. V. 69. № 12. P. 1073–1097.
41. Aguilar F., Alaoui F.E.M., Segovia J. J., Villamañán M.A., Montero E.A. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol, and heptane at T = 298.15 K and 313.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2010. V. 42. № 1. P. 28–37.
42. Gómez E., González B., Calvar N., Domínguez A. Excess molar properties of ternary system (ethanol+water+1,3-dimethylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. № 8. P. 1208–1216.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ 8-ОКСО-2'-ДЕЗОКСИГУАНОЗИНА В ДНК КЛЕТОК МОЗГА КРЫС ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ КОРТЕКСИНА

*Д.С. Есипов, доцент, О.В. Есипова, доцент, *Т.В. Зиневич, старший научный сотрудник, Т.А. Горбачева, магистр, Т.С. Невредимова, аспирант, *А.Л. Крушинский, старший научный сотрудник, *В.С. Кузенков, инженер, **В.П. Реутов, ведущий научный сотрудник

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

** Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН

e-mail: esipov@mail.bio.msu.ru

В работе изучено влияние защитного действия препарата кортексин на мозг крыс линии Крушинского-Молодкиной в условиях экспериментального геморрагического инсульта, вызванного акустическим стрессом. Показано значительное уменьшение отношения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина к 2'-дезоксигуанозину в ДНК клеток мозга крыс при применении кортексина.

The protective effect of cortexin was investigated with the use of acoustic stress hemorrhagic stroke model. A significant decrease of 8-oxo-2'-deoxyguanosine to 2'-deoxyguanosine ratio in the DNA molecule was shown using brain slices of cortexin treated Krushinsky-Molodkina rats.

Ключевые слова: кортексин, 8-оксо-2'-дезоксигуанозин, окислительный стресс, обращенно-фазовая ВЭЖХ, амперометрическая детекция, инсульт, акустический стресс.

Key words: cortexin, 8-oxo-2'-deoxyguanosine, oxidative stress, reverse phase HPLC, amperometric detection, hemorrhagic stroke, acoustic stress.

Введение

Актуальность исследования проблемы нарушений мозгового кровообращения обусловлена тем, что церебральный инсульт является одной из лидирующих причин инвалидизации населения [1–3], а когнитивные расстройства, связанные с нарушением мозгового кровообращения, являются наиболее распространенной формой нервно-психических нарушений в пожилом возрасте [4]. Во второй половине XX в. исследователи при создании новых лекарственных препаратов для лечения нарушений мозгового кровообращения все чаще стали обращаться к использованию внутренних регуляторов организма человека. Именно к таким регуляторам относятся пептиды [5]. В медицинской практике в настоящее время широко используются три препарата – церебролизин («Ebewe Pharma», Австрия), актовегин («Nicomed», Австрия) и кортексин («Герофарм», Россия) [6]. Церебролизин является популярным нейропротектором с более чем полувековой историей применения [7]. В его состав входят различные свободные аминокислоты и низкомолекулярные пептиды – всего около 2000 видов молекул. Пептиды в церебролизине составляют 15% от всего объема препарата. В состав второго пептидного препарата актовегина – безбелкового диализата крови телят – входят различные олигопептиды, аминокислоты и олигосахариды [6–8]. Актовегин обладает способностью усиливать потребление кислорода и глюкозы тканями мозга и улучшает энергетический обмен. Третий пептидный препарат – кортексин –

используется в клинической практике менее 10 лет. В его состав входит комплекс сбалансированных пептидов, аминокислот, витаминов и микроэлементов [2]. Состав пептидов кортексина обеспечивает оптимальное для нейронов соотношение этих веществ. Этот препарат легко преодолевает гематоэнцефалический барьер и нормализует медиаторный обмен мозга при лечении заболеваний нервной системы различной этиологии: геморрагических и ишемических инсультах, травме головного мозга, инфекционных и дегенеративных заболеваниях. Пептиды в кортексине составляют 46% от всего объема препарата, что в 3 раза выше по сравнению с церебролизинем [2]. В связи с этим кортексин в настоящее время многими исследователями рассматривается как один из перспективных нейротрофических факторов.

Целью нашей работы было изучение защитного действия пептидного препарата кортексин на модели экспериментального геморрагического инсульта у крыс линии Крушинского-Молодкиной, вызванного акустическим стрессом, путем определения отношения [8-оксо-dG]/[dG] в ДНК клеток мозга крыс.

Результаты и их обсуждение

Генетическая линия крыс Крушинского-Молодкиной (К-М), созданная на основе многолетней селекции животных Л.В. Крушинским, Л.Н. Молодкиной и Д.А. Флессом, а также разработанные аудиогенные модели геморрагического инсульта, судорожного припадка и сердечно-сосудистых нарушений, являются удобными объектами для исследований различных факто-

ров, препятствующих или способствующих развитию стрессорных нарушений [1, 2]. Эксперименты, проведенные на крысах этой линии, показали, что в результате длительного применения прерывистых звуковых раздражителей (аудиогенная модель) возникает резкое возбуждение мозга, которое сопровождается двигательными и вегетативными нарушениями, острыми нарушениями кровообращения и гибелью части животных от кровоизлияний в мозг [1, 9, 10].

В поведенческих исследованиях установлено [9], что кортексин уменьшает вероятность развития двигательных нарушений, вызванных геморрагическим инсультом. Несмотря на то, что контрольные животные и животные, получавшие пептид кортексин, достоверно не различались по частоте нарушений движений после акустического стресса, тем не менее, была отмечена тенденция к снижению частоты тяжелых нарушений и увеличение частоты случаев со средними нарушениями. Вместе с тем, было установлено значительное достоверное снижение смертности в опытной группе животных по сравнению с контрольными (0% – опытно., 46.2% – контр. соответственно, $p < 0.01$).

В настоящих исследованиях мы использовали крыс-самцов линии К-М в возрасте 4.5 месяцев. Для эксперимента были выбраны взрослые крысы К-М, поскольку геморрагические инсульты чаще всего происходят во второй половине жизни, и поэтому моделировать их целесообразно не на молодых, а на взрослых животных. Кроме того, работа на животных одной возрастной группы дает возможность сравнения эффективности влияния различных факторов.

Описание опытных групп животных

Были использованы 4 группы животных: 1) контрольная группа А (группа интактных животных) – животные, не подвергавшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили физиологический раствор; 2) опытная группа А(К) – животные, не подвергавшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили кортексин; 3) контрольная группа Б – животные, подвергшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили физиологический раствор; 4) опытная группа Б(К) – животные, подвергшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили кортексин.

Животные опытных групп А(К) и Б(К) внутрибрюшинно получали нейропептид кортексин, растворенный в физиологическом растворе, в дозе 0.2 мг/1000 г, за 60 мин до акустического стресса. Контрольные животные (группы А и Б) получали в это же время в виде внутрибрюшинных инъекций физиологический раствор в эквивалентном объеме.

В проведенных исследованиях было обнаружено, что кортексин оказывает защитное действие практически на всех структурно-

функциональных уровнях при развитии у крыс линии Крушинского-Молодкиной геморрагического инсульта.

Исследование окислительного статуса (отношения $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ в ДНК) в клетках мозга экспериментальных животных

Одной из причин гибели нейронов при всех патологиях, в том числе, при геморрагическом инсульте, является окислительный стресс, вызываемый действием свободных радикалов. В настоящее время предложено несколько механизмов, приводящих к увеличению образования свободных радикалов при кровоизлиянии в мозг. Разрыв кровеносных сосудов при геморрагическом инсульте приводит к тому, что во внесосудистое пространство попадает кровь, а вместе с ней и продукты ее распада. Например, повышается содержание свободного железа из-за разрушения гемоглобина, освобожденного вследствие лизиса красных кровяных телец [11]. Свободное железо может значительно увеличить выработку $\text{OH}^\bullet$ по реакции Фентона ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$).

Независимо от механизма образования активных форм кислорода, когда их количество существенно увеличивается, существует высокий риск повреждения нейронов из-за высокой восприимчивости мозга к окислительному стрессу, которая объясняется несколькими причинами: 1) мозг представляет только 2% веса тела, но он потребляет около 20% кислорода, необходимого организму (156 ммоль/100 г/мин); 2) мозг сравнительно плохо обеспечен защитными антиоксидантными ферментами и веществами; 3) в мозге содержатся в относительно высоких концентрациях легко переокисляемые липиды, такие как полиненасыщенные жирные кислоты, которые представляют собой одну треть жирных кислот мозга; 4) многие области мозга обогащены железом [12].

В ядрах нейронов и других клетках мишенями окислительного повреждения при токсическом воздействии активных форм азота и кислорода является ДНК. В самой же ДНК наиболее уязвимыми мишенями являются гуаниновые основания. Среди многих продуктов окислительного повреждения ДНК наиболее изученным является 8-оксо-2'-дезоксигуанозин (8-охо-dG), что обусловлено его мутагенностью, а также высокой чувствительностью его измерений, а отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ является одним из важнейших показателей степени повреждения ДНК на молекулярно-биологическом уровне [13].

Ранее [14] нами был описан простой в исполнении метод определения отношения $[8\text{-охо-dG}]$, образующегося в ДНК в результате действия окислительного стресса, вызванного активными формами азота ($\text{NO}^\bullet$ и продуктами его превращения) и кислорода ($\text{O}_2^\bullet$ и продуктами его превращения), к $[dG]$ в ДНК с помощью обращено-фазовой (ОФ) ВЭЖХ в сочетании с

амперометрической детекцией, который может быть использован в исследованиях, связанных с окислительным стрессом.

В этой статье мы сообщаем о результатах определения отношения $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ в ДНК, выделенной из мозжечка крыс линии Крушинского-Молодкиной контрольных и опытных групп, на модели экспериментального геморрагического инсульта при изучении защитного действия пептидного препарата кортексин.

Результаты, полученные в настоящем исследовании (таблица, рис.), показывают, что введение кортексина интактным животным уменьшает отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ примерно в 3 раза, а введение его животным, подвергнутым действию звукового раздражителя, в 1.4 раза. В условиях стресса отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ увеличивается в 1.7 раз по сравнению с первой контрольной группой, а действие кортексина снижает данное значение до уровня, близкого к исходному.

довании (таблица, рис.), показывают, что введение кортексина интактным животным уменьшает отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ примерно в 3 раза, а введение его животным, подвергнутым действию звукового раздражителя, в 1.4 раза. В условиях стресса отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ увеличивается в 1.7 раз по сравнению с первой контрольной группой, а действие кортексина снижает данное значение до уровня, близкого к исходному.

Таблица. Результаты определения абсолютного и относительного содержания 8-охо-dG и dG в ДНК, выделенной из клеток мозга крыс разных групп*, по данным ОФ-ВЭЖХ

Группы животных	А	А(К)	Б	Б(К)	Эксперимент № 1
dG (площадь пика S , мВ×с)**	4769.43	6599.43	7092.69	5976.23	
dG (количество, мкмоль)	0.33	0.46	0.49	0.41	
8-охо-dG (площадь пика S , нА×с)***	103.32	56.25	267.63	163.19	
8-охо-dG (количество, пмоль)	310	169	803	490	
8-охо-dG/dG (пмоль/мкмоль)	939	367	1639	1195	Эксперимент № 2
dG (площадь пика S , мВ×с)**	4493.56	3453.65	14279.90	6352.59	
dG (количество, мкмоль)	0.45	0.35	1.43	0.64	
8-охо-dG (площадь пика S , нА×с)***	259.74	55.66	1378.95	466.10	
8-охо-dG (количество, пмоль)	331	71	1757	594	
8-охо-dG/dG (пмоль/мкмоль)	737	205	1230	935	

* А – интактные животные; А(К) – интактные животные, которым вводили кортексин; Б – животные, подвергавшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили физиологический раствор; Б(К) – животные, подвергшиеся действию акустического раздражителя, которым вводили кортексин.

** По данным УФ-детектора.

*** По данным амперометрического детектора.

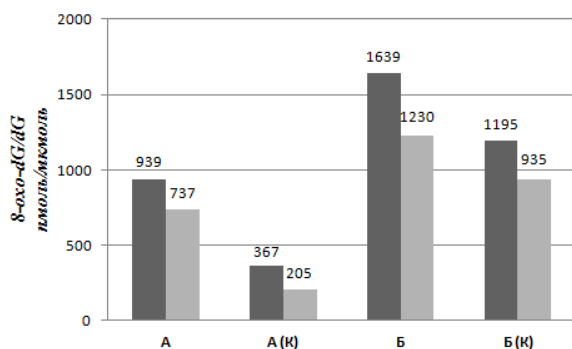


Рис. Отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ в ДНК, выделенной из мозга крыс разных групп, определенное с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией.

Полученные данные указывают на положительную динамику действия препарата в условиях стрессового воздействия, приводящего к

геморрагическому инсульту у испытуемых животных.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что кортексин снижает отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$ в ДНК не только при развитии геморрагического инсульта (отмечена тенденция снижения), но и в ДНК интактных животных. Установлено также, что кортексин защищает клетки мозга от окислительного стресса, вызванного акустическим воздействием на крыс, генетически предрасположенных к геморрагическому инсульту и изначально имеющих повышенный уровень 8-охо-dG.

Таким образом, нами продемонстрировано, что под влиянием кортексина в ДНК снижается отношение $[8\text{-охо-dG}]/[dG]$, что может свидетельствовать о благотворном действии кортексина на генетический аппарат клеток. А это, в свою очередь, указывает на то, что кортексин

может положительно влиять на отдаленные последствия, которые иногда проявляются спустя годы после геморрагического инсульта или травмы головного мозга у пациентов, которым не вводили кортексин. В то же время, те пациенты, которым вводили кортексин, могут иметь другое качество и продолжительность жизни благодаря тому, что у них будет более сохранным генетический аппарат клеток.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие реагенты и растворители: ацетат натрия, ацетат аммония, ацетат цинка (ч.), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, изоамиловый спирт (ч.), хлороформ (х.ч.), хлорид натрия (Химмед, Россия), Трис-HCl, SDS (Reanal, Венгрия), EDTA (Chemika, Швейцария), HCl (Реахим, Россия), сахароза (Хеликон, Россия), Triton X-100 (Ferak, Германия), ацетонитрил (HPLC-R, Biosolve, Нидерланды), этанол (SERVA, Германия), $LiClO_4$ (Merck, Германия).

Для проведения выделения и гидролиза ДНК и РНК использовались следующие ферменты и буферные растворы: РНКазы А (Qiagen, Германия), нуклеаза Р1 (USBiological, США), протеиназа К (10 мг/мл), щелочная фосфатаза (Fermentas, Литва), буфер I: (pH 8.0) 150 mM NaCl, 10 mM Трис-HCl, 10 mM EDTA, буфер для нуклеазы Р1: $\times 10$ 0.05 M $(AcO)_2Zn$, 0.3 M AcONa, 0.5 M NaCl, буфер для щелочной фосфатазы FastAP™: $\times 10$ 100 mM Tris-HCl (pH 8.0 при 37°C), 50 mM $MgCl_2$, 1 M KCl, 0.2% Triton X-100 и 1 мг/мл BSA.

Для приготовления систем с требуемым pH использовали pH-метр «Schott» (Германия). УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Helios α «Unicam» (Великобритания) в интервале длин волн 220–300 нм. Образцы осаждали на центрифуге Sigma 202 MK, ротор 12045 «Sigma» (США). Образцы высушивали на аппарате Speed Vac Concentrator «Savant» (США). Инкубацию образцов проводили в термостате Thermostat 5320 «Eppendorf» (Германия).

Объекты исследования

В молекулярно-биологических экспериментах использовали крыс-самцов линии Крушинского-Молодкиной в возрасте 4.5 месяцев массой 260 ± 40 г. Стандартизацию животных осуществляли в результате отбора крыс линии К-М по возрасту, массе тела, полу. Крысы содержались в условиях вивария при свободном доступе к воде и пище, с естественной сменой дня и ночи, $t = 20^\circ C$, по 6–7 животных в клетке. Для молекулярно-биологических исследований было взято по 2 животных для каждого эксперимента.

Схема проведения эксперимента

Опытные животные (группы А(К) и Б(К)) получали внутривентриально нейропептид кортексин («Герофарм», Россия), растворенный в физиологическом растворе, в дозе 0.2 мг/1000 г.

Контрольные животные (группы А и Б) получали в это же время в виде внутривентриальных инъекций физиологический раствор в эквивалентном объеме.

Кроме того, экспериментальные животные (группы Б и Б(К)) были подвергнуты акустическому стрессу. Животное помещали в камеру. Звуковое раздражение начинали с 1.5-минутного непрерывного воздействия сильного электрического звонка (110–115 дБ). Затем в течение 15 мин следовала серия чередующихся сильных и слабых (80–90 дБ) звуковых сигналов длительностью 10 секунд с 10-ти-секундными интервалами между ними. Далее следовал трехминутный перерыв, в течение которого звонок в экспериментальной камере был выключен. После трехминутного перерыва в камере снова включали звонок, который непрерывно давал в течение одной минуты сильный звуковой сигнал (110–115 дБ).

Выделение ДНК из мозжечка крыс

Образцы мозга восьми крыс (мозжечок) замораживали при $-20^\circ C$, лиофилизовывали полностью и хранили в холодильнике при $-20^\circ C$.

Восемь образцов мозжечка крыс, по 100 мг каждого, помещали в 8 эппендорфов, прибавляли 400 мкл буфера I, гомогенизировали. После гомогенизации к 400 мкл гомогената мозга добавляли 20 мкл 20% SDS, 40 мкл раствора протеиназы К и 4 мкл раствора РНКазы А. Образцы перемешивали на аппарате «Вортекс», а затем помещали в термостат на 2 ч при $55^\circ C$. После инкубации добавили 40 мкл 3 M $LiClO_4$ и 40 мкл 3 M ацетата натрия и перемешивали (раствор А).

К раствору А добавляли 600 мкл смеси хлороформ–изоамиловый спирт, 24:1, и центрифугировали при 13 000 об/мин и $-30^\circ C$ в течение 10 мин, отбирали супернатант. Данную процедуру повторяли 2 раза. Затем к водной смеси добавляли 5-ти-кратный объем охлажденного до $-20^\circ C$ 96% этанола. Образцы выдерживали ночь при $-20^\circ C$ и центрифугировали при 6000 об/мин и $-30^\circ C$ в течение 10 мин. Затем сливали супернатант, и в эппендорфы приливали охлажденный до $-20^\circ C$ 75% этанол (1 мл). Образцы перемешивали на аппарате «Вортекс», а затем центрифугировали при 13 000 об/мин и $-30^\circ C$ в течение 10 мин. Супернатант сливали. Осадки высушивали в течение 30 мин и затем растворяли в 200 мкл дистиллированной воды. Концентрацию ДНК в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 260 нм.

Гидролиз ДНК

Из полученных растворов отбирали аликваты, содержащие по ~ 4 о.е. (0.15 мг) ДНК, и разбавляли дистиллированной водой до объема 200 мкл. К полученным растворам добавляли по 20 мкл буфера для нуклеазы Р1, перемешивали.

Растворы прогревали 3 мин при 95°C, затем их резко охлаждали до 4°C, добавляли 5 мкл (5 ед. акт.) нуклеазы Р1 и инкубировали при 55°C в течение 2 ч. После чего добавляли буфер для щелочной фосфатазы (22 мкл) и по 1 мкл (1 ед. акт.) щелочной фосфатазы. Инкубировали при 37°C в течение 1 ч. Полученные растворы прогревали 3 мин при 80°C и центрифугировали при 13 000 об/мин в течение 5 мин. Гидролизаты анализировали с помощью ОФ-ВЭЖХ, используя ультрафиолетовую и амперометрическую детекцию. Времена удерживания dG и 8-охо-dG: ~6.3 мин и ~7.2 мин, соответственно.

Проведение ОФ-ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией

Аналитическую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) проводили на хроматографе «Beckman-Gold» (США), оснащенном насосом «Beckman-126», инжектором

«Beckman» с объемом петли 250 мкл, УФ-детектором «Beckman-166», с переменной длиной волны и электрохимическим детектором фирмы «Химвтоматика» (Россия). Хроматографию проводили на колонке Диасфер-110-С18 (5 мкм, 4.0×250 мм) фирмы «Биохиммак» (Россия) в системе 0.1 М ацетат аммония (рН 7.0) с градиентом концентрации ацетонитрила от 5 до 15% за 20 мин, скорость потока 0.8 мл/мин. Детекцию осуществляли на УФ-детекторе при 254 нм и на амперометрическом детекторе при постоянном напряжении на электроде +0.4 В.

Хроматограммы регистрировали с помощью программы «Мультихром» (AmperSand Ltd. версия 1.52ц, Россия) для УФ-детектора и «Z-lab» (Хром, Россия) для амперометрического детектора.

Обработку результатов экспериментов проводили с помощью программы Excel (Microsoft).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сковорода В.И. Снижение заболеваемости, смертности и инвалидности от инсультов в Российской Федерации // Журн. неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. Спецвыпуск: Инсульт. 2007. С. 25–29.
2. Скороходов А.П. Кортексин – пятилетний опыт отечественной неврологии / Под ред. А.А. Скоромца, М.М. Дьяконова. – СПб.: Наука, 2006. С. 68–81.
3. Суслина З.А. Ишемический инсульт: сосуды, сердце, кровь // Журн. неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. Спецвыпуск: Инсульт. 2007. С. 36–38.
4. Яхно Н.Н. Сосудистые когнитивные расстройства // Журн. неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. Спецвыпуск: Инсульт. 2007. С. 44–45.
5. Королева С.В. Взаимодействие кортексина с пептидной системой организма // Пептидная нейропротекция: сб. научн. статей под ред. А.А. Каменского и М.М. Дьяконова. – М.: Наука, 2009. С. 40–73.
6. Каменский А.А. Пептидная нейропротекция: сб. научн. статей под ред. А.А. Каменского и М.М. Дьяконова. – М.: Наука, 2009. С. 7–9.
7. Дьяконов М.М. Пептидная нейропротекция: сб. научн. статей под ред. А.А. Каменского и М.М. Дьяконова. – М.: Наука, 2009. С. 252–256.
8. Реутов В.П., Кузенков В.С., Крушинский А.Л., Кошелев В.Б., Рясина Т.В., Левшина И.П., Шуйкин Н.Н., Косицын Н.С., Айрапетянц М.Г. Развитие стрессорных повреждений у крыс линии Крушинского– Молодкиной, генетически предрасположенных к судорожным припадкам, при действии NO-генерирующего соединения и блокатора NO-синтазы // Вести нац. академии наук Беларуси. Сер. мед.-биол. наук. 2002. № 1. С. 5–10.
9. Реутов В.П., Кузенков В.С., Крушинский А.Л., Сорокина Е.Г., Гранстрем О.К., Полетаева И.И., Каменский А.А., Кошелев В.Б., Пинелис В.Г. Влияние кортексина на двигательную активность, площадь кровоизлияний и содержание аутоантител к рецепторам глутамата при экспериментальном геморрагическом инсульте // Пептидная нейропротекция: сб. научн. статей под ред. А.А. Каменского и М.М. Дьяконова. – М.: Наука, 2009. С. 21–39.
10. Реутов В.П., Самосудова Н.В., Филиппова Н.А., Крушинский А.Л., Кузенков В.С., Сорокина Е.Г., Пинелис В.Г., Гранстрем О.К., Ларионова Н.П., Чайлахян Л.М. Кортексин и нитрит в сочетании с кортексином уменьшают отек и разрушение нейронов мозжечка при геморрагическом инсульте // Доклады Академии наук. 2009. Т. 426. № 3. С. 410–413.
11. Wu J., Hua Y., Keep R.F., Schallert T., Hoff J.T., Xi G. Oxidative brain injury from extravasated erythrocytes after intracerebral hemorrhage // Brain Res. 2002. V. 953. P. 45–52.
12. Cherubinia A., Ruggiero C., Polidori C., Mecocchia P. Potential markers of oxidative stress in stroke // Free Radical Biology & Medicine. 2005. V. 39. P. 841–852.
13. Cooke M.S., Evans M.D. Oxidative DNA damage: Mechanisms, mutation, and disease // Faseb J. 2003. V. 17. P. 1195–1214.
14. Есипов Д.С., Сидоренко Е.В., Есипова О.В., Горбачева Т.А., Невредимова Т.С., Крушинский А.Л., Кузенков В.С., Реутов В.П. Определение отношения 8-оксо-2'-дезоксигуанозина к 2'-дезоксигуанозину в ДНК с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ в сочетании с амперометрической детекцией // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 62–68.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

^{*, **, ****} В.К. Хлебников, магистрант, ^{**, ****} Х.М. Вишвасрао, аспирант,
^{**} М.А. Сокольская, научный сотрудник, ^{**, ****} А.В. Кабанов, директор
^{*} кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова
^{**} Центр по доставке лекарств и наномедицине, Медицинский центр
университета Небраски (США)
^{***} Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов»,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
^{****} Университет Лилль 1 – Науки и Технологии (Франция)
e-mail: vkhlebnikov@yahoo.com

Магнитные наночастицы (МНЧ), полученные двумя методами: термическим разложением пентакарбонила железа(0) и методом полиольного синтеза, были охарактеризованы с использованием динамического/электрофоретического светорассеивания (ДСР/ЭСР) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ). Полученные МНЧ были опробованы как потенциальные агенты для магнитной гипертермии путем измерения их способности вызывать нагрев водной дисперсии в переменном электромагнитном поле.

Magnetic nanoparticles (MNPs) obtained by two methods – thermal decomposition of iron(V) pentacarbonyl and polyol synthesis – were characterized with the use of dynamic/electrophoretic light scattering and high resolution transmission electron microscopy. The obtained MNPs were tested as potential agents for magnetic hyperthermia by measuring their ability to cause water dispersion heating in an electromagnetic field.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнитная гипертермия.

Key words: magnetic nanoparticles, magnetic hyperthermia.

Магнитные наночастицы (МНЧ) обладают способностью ответа на внешнее магнитное поле, благодаря чему они активно изучаются для разделения биологических молекул [1], в качестве меток клеток [2], а также как системы направленной доставки лекарств [3]. Более того, способность МНЧ преобразовывать энергию переменного магнитного поля в тепло может быть использована для индуцированного высвобождения лекарств [3] и для гипертермии злокачественных новообразований [4]. Наконец, МНЧ могут быть использованы как контрастирующие агенты для диагностического применения, например, для магнитно-резонансной томографии [5].

Цель данной работы – получение магнитных наночастиц Fe_2O_3 (МНЧ0) и Fe_3O_4 (МНЧ1) с различной кристаллической структурой и опробование их в качестве агентов для магнитной гипертермии.

Экспериментальная часть

Все реагенты и растворители приобретены в фирме Sigma-Aldrich (США). Растворители применяли без дополнительной очистки.

Синтез магнитных наночастиц Fe_2O_3 (МНЧ0). Смесь октилового эфира (10 мл, 90%) и олеиновой кислоты (1.28 г, 4.56 ммоль, 99%) нагревали в трехгорлой колбе до 100°C с последующим добавлением пентакарбонила железа(0) (0.34 г, 4.56 ммоль, 99%). Результирующую смесь нагревали до кипения и оставляли на магнитной мешалке на 1 ч для образования

олеатного комплекса. В течение этого времени изначально оранжевый раствор постепенно становился черным. После охлаждения до комнатной температуры в колбу добавляли безводный триметиламин N-оксид (0.34 г, 4.56 ммоль, 98%). Смесь вновь нагревали до 133°C в атмосфере азота. Указанную температуру поддерживали в течение 2 ч; при этом раствор приобретал коричневую окраску. Далее температуру реакционной смеси поднимали до температуры кипения и поддерживали ее в течение 1 ч; раствор постепенно становился черным. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры с последующим добавлением этанола (70%). При этом осаждались гидрофобные магнитные наночастицы, которые отделяли от раствора центрифугированием. Процедуру осаждения/сuspендирования в этаноле повторяли три раза до полного отделения от непрореагировавшей олеиновой кислоты с последующим сuspендированием частиц в тетрагидрофуране (ТГФ, 99.9%).

Синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 (МНЧ1). Ацетилацетонат Fe(III) (0.7 г, 2 ммоль, 99%) в 25 мл триэтиленгликоля (99%) нагревали до 180°C в атмосфере N_2 , и указанную температуру поддерживали в течение 30 мин. Затем температуру смеси быстро поднимали до температуры кипения, и оставляли смесь перемешиваться на 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры магнитные наночастицы осаждали добавлением этилацетата (99.8%) и отделяли с помощью магнита. Процедуру осаждения/сuspендирования в этилацетате пов-

торияли три раза с целью отделения МНЧ от избытка триэтиленгликоля с последующим суспендированием частиц в воде. После обработки ультразвуком дисперсию наночастиц отфильтровывали через фильтр Millex (размер пор 200 нм) для избавления от возможных агрегатов.

Перевод МНЧО в воду. Раствор полиакриловой кислоты (ПААК, степень полимеризации 150) объемом 0.4 мл (10% по массе) добавляли к 4 мл дисперсии МНЧО в ТГФ (4 мг/мл). Дисперсию обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин с последующим разбавлением 4 мл дистиллированной воды и еще раз подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин. ТГФ удаляли на ротаторном испарителе. После обработки ультразвуком дисперсию отфильтровывали через фильтр Millex (размер пор 200 нм) для избавления от возможных агрегатов.

Определение количества свободных карбоксильных групп на поверхности МНЧО.

В основе лежит метод, используемый для количественного определения карбоксильных групп в целлюлозе [6]. Дисперсию МНЧО (100 мкл, 1 мг/мл) разбавляли 0.1 М раствором NaOH до объема 4.25 мл с последующим добавлением 10 мкл 0.01 мг/мл метилена синего (МС, 82%). Полученный раствор в течение 2 ч перемешивали при комнатной температуре. МНЧО с адсорбированным на них МС отделяли от неадсорбированного МС ультрацентрифугированием (90000 g) в течение 1 ч. Количество свободных карбоксильных групп ПААК определяли по формуле:

$$X_{\text{МНЧО}}^{\text{COOH}} = (A - B) / (373.9 \cdot C) \quad (1)$$

где A – общая масса МС (10^{-5} г);

B – масса МС в супернатанте (г);

C – масса МНЧО (10^{-4} г).

Неизвестную величину B находили спектрофотометрически по формуле Ламберта-Бера:

$$D = [\text{МС}] \cdot \varepsilon \cdot l = \frac{B}{M \cdot V}, \text{ откуда} \quad (2)$$

$$B = \frac{(D \cdot M \cdot V)}{(\varepsilon \cdot l)},$$

где D – оптическая плотность; $[\text{МС}]$ – концентрация МС супернатанте ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); ε – молярный коэффициент экстинкции ($73044 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 668 нм [7]); l – длина оптического пути (1 см); M – молекулярная масса МС ($373.9 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$); V – объем супернатанта (4.26 мл).

Таким образом, при $D = 0.007$, $B = 1.345 \cdot 10^{-7}$ г по формуле (1) находим:

$$X_{\text{МНЧО}}^{\text{COOH}} = 3.129 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г.}$$

Морфологию и размер частиц изучали с помощью ПЭМ высокого разрешения (410LS; Phillips, FEI Co., Hillsboro, OR) с негативным контрастированием уранил ацетатом при ускоряющем напряжении 80 кВ. Гидродинамичес-

кий диаметр и дзета-потенциал магнитных наночастиц определяли методами ДСР/ЭСР, используя Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Все измерения проводили в одноразовой полистирольной кювете в автоматическом режиме при 25°C, угол рассеивания 173°. Программное обеспечение, поставляемое с Zetasizer Nano ZS, использовали для расчета среднего размера, полидисперсности и дзета-потенциала наночастиц. Представленные данные являются средним арифметическим трех последовательных измерений. Измерения способности полученных магнитных наночастиц нагревать водную дисперсию под действием переменного электромагнитного поля проводили с использованием установки EASYHEAT 2 кВ (Ambrell, США) при следующих параметрах: 220 А и 336 кГц, электромагнитное поле около 28 кАм⁻¹.

Результаты и их обсуждение

Магнитные наночастицы с различной кристаллической структурой Fe₂O₃ (МНЧО) и Fe₃O₄ (МНЧ1), используемые в данной работе, получали методами термического разложения пентакарбонила железа(0) [8] и полиольного синтеза [9], соответственно. На рис. 1 (слева) и на рис. 2 приведены электронные микрофотографии полученных МНЧО и МНЧ1.

Существенным недостатком получения МНЧО посредством термического разложения пентакарбонила железа(0) является необходимость использования неполярной среды и стабилизации частиц с помощью олеиновой кислоты, которая гидрофобизует их поверхность. Для медицинского применения наночастицы должны находиться в водной среде, поэтому МНЧО переводили из ТГФ в воду с помощью ПААК. ПААК содержит большое количество карбоксильных групп, поэтому она должна иметь более высокое сродство к поверхности МНЧО по сравнению с олеиновой кислотой, имеющей только одну карбоксильную группу. Процедуру обмена лигандов выполняли под действием ультразвука.

На рис. 1 (справа) приведена электронная микрофотография МНЧО после перевода частиц в воду. Видно, что размер и морфология частиц Fe₂O₃ практически не изменились. В частности, согласно данным ПЭМ, диаметр зёрен Fe₂O₃ до и после перевода из ТГФ в воду находится в интервале 4.9–6.5 нм. Однако перевод МНЧО в воду путем замещения олеиновой кислоты полиакриловой кислотой привело к существенному увеличению гидродинамического диаметра частиц (определен методом ДСР) от 45 нм (показатель полидисперсности 0.245) до 306 нм (показатель полидисперсности 0.175). Такое значительное расхождение в диаметре частиц,

полученное различными методами, указывает на агрегацию многих более мелких зерен Fe_2O_3 и в ТГФ, и в воде. Кроме того, МНЧ0, стабилизированные ПААК в водной среде, значительно крупнее, чем МНЧ0, стабилизированные олеино-

вой кислотой в ТГФ. Необходимо отметить, что в водной среде МНЧ0 сильно отрицательно заряжены (дзета-потенциал -57.4 мВ), очевидно, за счет присутствия ионизированных карбоксильных групп ПААК.

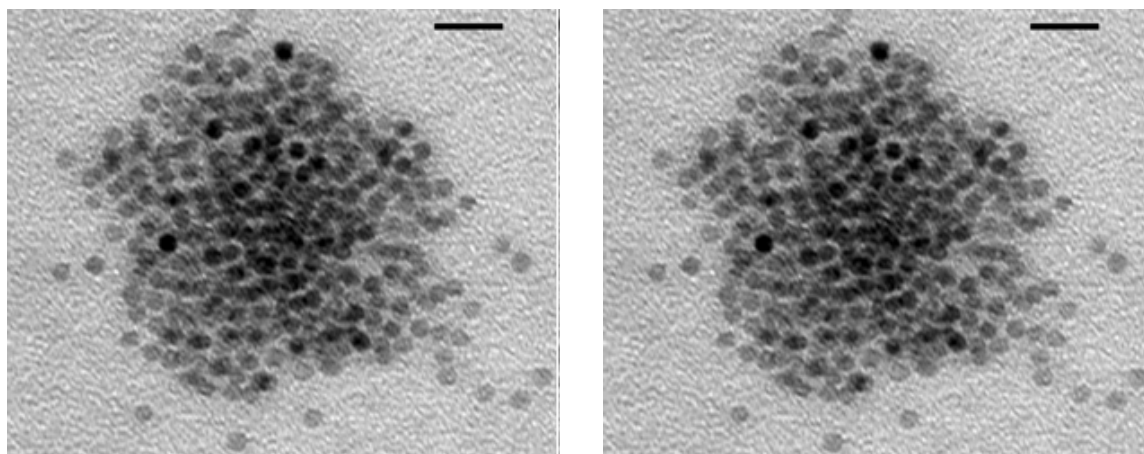


Рис. 1. Электронные микрофотографии магнитных наночастиц: МНЧ0 в ТГФ (слева) и МНЧ0 в воде (справа) после переноса в воду с помощью ПААК. Масштабный отрезок 20 нм.

Вторым типом магнитных наночастиц, исследуемых в данной работе, явились МНЧ1, полученные методом полиольного синтеза в полярной среде триэтиленгликоля. Такие частицы гидрофильны и легко диспергируются в воде, вероятно, из-за адсорбции молекул триэтиленгликоля на их поверхности. По данным ТЕМ, диаметр зерен Fe_3O_4 в таких частицах составлял $7.8\text{--}10.5$ нм, а по данным ДСР их средний гидродинамический диаметр 166 нм (показатель полидисперсности 0.187). Таким образом, эти частицы в водной среде тоже представляли собой агрегаты зерен Fe_3O_4 . Они также сильно отрицательно заряжены (дзета-потенциал -55 мВ), что, вероятно, способствовало их стабилизации в водной среде.

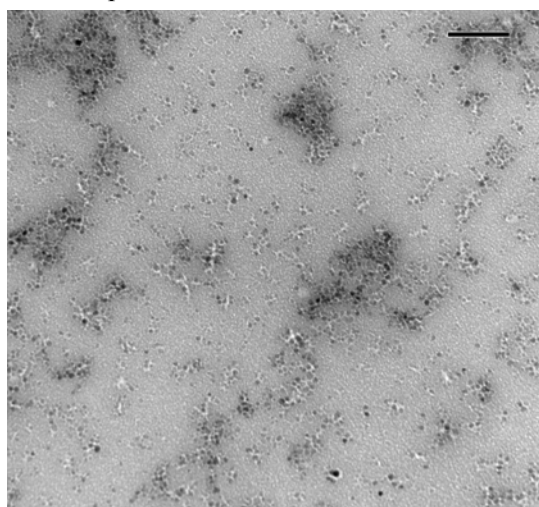


Рис. 2. Электронная микрофотография МНЧ1 в воде. Масштабный отрезок 100 нм.

Способность суперпарамагнитных наночастиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 производить тепло при воздействии переменного электромагнитного

поля может найти применение как альтернатива существующим методам лечения рака. Раковые клетки способны захватывать такие наночастицы. Последующее применение внешнего электромагнитного поля должно приводить к разогреву клеток за счет захваченных наночастиц, а это, в свою очередь, может активировать в таких клетках биохимические процессы, приводящие к их гибели. Такой подход получил название «магнитной гипертермии». Существенно, что магнитная гипертермия – это неинвазивный метод, который может быть совмещен с неинвазивной визуализацией, например, с помощью метода магнитной резонансной томографии (МРТ). Таким образом, после введения частиц в организм можно было бы проследить за их накоплением в опухоли, а затем активировать их в нужный момент для ее уничтожения.

В этой связи мы определяли способность полученных магнитных наночастиц МНЧ0 и МНЧ1 преобразовывать энергию переменного электромагнитного поля в тепло. На рис. 3 приведены графики зависимости температуры дисперсий магнитных наночастиц от времени экспозиции в присутствии переменного электромагнитного поля с характеристиками 220 А и 336 кГц.

Сопоставление приведенных на рис. 3 графиков показывает, что скорость нагрева дисперсии МНЧ1 (Fe_3O_4) несколько выше, чем МНЧ0 (Fe_2O_3) при равной (1 мг/мл) концентрации частиц в воде и одинаковых параметрах внешнего переменного электромагнитного поля. Дисперсия частиц МНЧ0 достигает температуры 40°C за 60 мин, в то время как дисперсии частиц МНЧ1 требуется 50 мин для достижения

той же температуры. Наиболее вероятным объяснением такого различия в скоростях нагрева является разный химический состав, а также размер суперпарамагнитных зёрен Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , а также всех частиц МНЧ0 и МНЧ1. Указанные факторы должны играть роль в их способности производить тепло в ответ на переменное электромагнитное поле [10, 11]. Для гипертермии необходимо, чтобы место локализации опухоли было нагрето до температуры 41–47°C, таким образом, полученные результаты можно считать начальной точкой для дальнейшей работы, поскольку эксперименты проводили при магнитном поле приблизительно 28 кАм^{-1} , что выше рекомендуемого безопасного верх-

него значения для гипер-термии опухолей мозга 10 кАм^{-1} [11]. Вместе с тем, при оценке результата следует учитывать, что распространение тепла и локальный нагрев в клеточном окружении может существенно отличаться от условий настоящего эксперимента. Кроме того, начальная температура в организме (37°C) значительно выше комнатной температуры, использованной в условиях эксперимента. Наконец, концентрация наночастиц в среде должна существенно влиять на нагрев, и поэтому дальнейшие исследования должны сосредоточиться на изучении нагрева в клеточных средах и на анализе концентрационной зависимости нагрева в них.

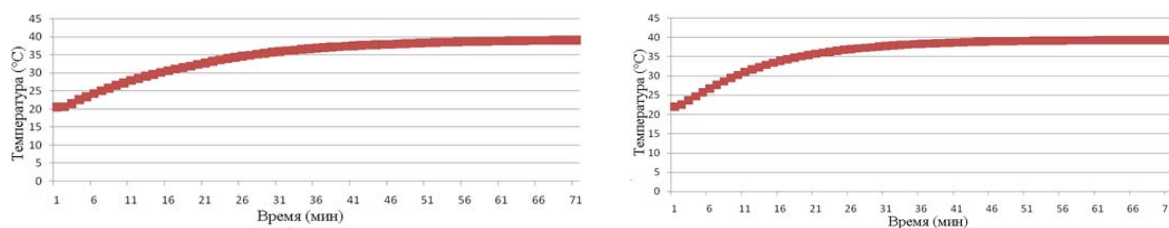


Рис. 3. Зависимость температуры дисперсий магнитных наночастиц от времени экспозиции переменному магнитному полю при 220 А, 336 кГц (магнитное поле 28 кАм^{-1}) для МНЧ0 (5 мг/мл, слева) и МНЧ1 (5 мг/мл, справа).

В экспериментах, описанных выше, как контроль при тех же параметрах электромагнитного поля использовали дистиллированную воду. Примечательно, что температура воды в отсутствие частиц за время измерения 70 мин достигла 34°C, что, вероятно, вызвано теплопереносом вследствие нагревания спирального элемента. Нагревание медной спирали, в центре которой помещается нагреваемый образец, является одной из главных проблем в инструментах, предназначенных для нагревания посредством электромагнитного поля [12]. Данное обстоятельство необходимо принимать во внимание и, по возможности, минимизировать изменением силы тока, проходящего через спираль, и/или использованием дополнительных систем охлаждения.

Гипертермия злокачественных опухолей может сочетаться с традиционными методами, например, химиотерапией [13]. Химиотерапевтические субстанции могут быть ковалентно присоединены к различным функциональным группам на поверхности частиц, среди которых карбоксильные – наиболее часто используемые, поэтому представлялось целесообразным определить количество карбоксильных групп на поверхности МНЧ0: количество свободных

карбоксильных групп на МНЧ0, определенное по адсорбции метилена синего, равно $3.129 \cdot 10^{-7}$ моль/г.

Выводы

Два вида магнитных наночастиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , имеющие диаметры суперпарамагнитных зёрен 4.9–6.5 и 7.8–10.5 нм, соответственно, опробованы в качестве агентов для гипертермии. Показано, что в переменном электромагнитном поле (220 А и 336 кГц, около 28 кАм^{-1}) дисперсия частиц первого типа (Fe_2O_3) достигает температуры 40°C за 60 мин, в то время как дисперсия частиц второго типа (Fe_3O_4) той же концентрации достигает этой температуры за 50 мин. Дистиллированная вода, используемая как контроль, нагревается в существенно меньшей степени и достигает температуры 34°C за 70 мин. Определено количество свободных карбоксильных групп на поверхности частиц МНЧ0: $3.129 \cdot 10^{-7}$ моль/г.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда здоровья США за счет финансирования Центра превосходства биомедицинских исследований «Центра наномедицины Небраски» (грант NIH COBRE 1P20RR021937).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Zhen L., Meng L., Xinjian Y., Meili Y., Jinsong R., Xiaogang Q. The use of multifunctional magnetic mesoporous core/shell heteronanostructures in a biomolecule separation system // *J. Biomaterials*. 2011. V. 32. № 21. P. 4683–4690.
2. Gupta R., Bajpai A. Magnetically guided release of ciprofloxacin from superparamagnetic polymer nanocomposites // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2011. V. 22. № 7. P. 893–918.
3. Hergt R., Hiergeist R., Hilger I., Kaiser W. A., Lapatinikov Y., Margel S., Richter U. Maghemite nanoparticles with very high AC-losses for application in RF-magnetic hyperthermia // *J. Magnetism & Magnetic Materials*. 2003. V. 270. № 3. P. 345–357.
4. Haacke E.M., Cheng Norman Y.C., House M., Liu Q., Neelavalli J., Ogg R. J., Khan A., Ayaz M., Kirsch W., Obenaus A. Imaging iron stores in the brain using magnetic resonance imaging // *J. Magnetic Resonance Imaging*. 2005. V. 23. № 1. P. 1–25.
5. Fras L., Stana-Kleinschek K., Ribitsch V., Sfiligoj-Smole M., Kreze T. Quantitative determination of carboxylic groups in cellulose by complexometric titration // *J. Lenzinger Berichte*. 2005. V. 81. P. 80–88.
6. Park J., Lee E., Hwang N., Kang M., Kim S., Hwang Y., Park J., Noh H., Kim J., Park J., Hyeon T. One-nanometer-scale size-controlled synthesis of monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles // *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 19. P. 2872–2877.
7. Cai W., Wan J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols // *J. Colloid & Interface Sci.* 2007. V. 305. № 2. P. 366–370.
8. <http://omlc.org/spectra/mb/index.html>
9. Gonzales-Weimuller M., Zeisberger M., Krishnan K. M. Size-dependant heating rates of iron oxide nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia // *J. Magnetism & Magnetic Materials*. 2009. V. 321. № 13. P. 1947–1950.
10. Purushotham S., Ramanujan R. V. Modeling the performance of magnetic nanoparticles in multimodal cancer therapy // *J. Appl. Physics*. 2010. № 107. P. 113701–113709.
11. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Veverka P., Goglio G., Demourgues A., Portier J., Pollert E., Duguet E. Magnetic nanoparticle design for medical applications // *J. Progress in Solid State Chemistry*. 2006. V. 34. № 2-4. P. 237–247.
12. Spratt J. S., Adcock R. A., Muskovic M., Sherrill W., McKeown J. Clinical delivery system for intraperitoneal hyperthermic chemotherapy // *J. Cancer Res.* 1980. № 40. P. 256.

ТЕОРИЯ ТЕПЛООВОГО УДАРА НА ОСНОВЕ ОБОБЩЁННОЙ МОДЕЛИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОУПРУГОСТИ

Э.М. Карташов, заведующий кафедрой

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: kartashov@mitht.ru

Исследована динамическая термоупругая реакция области, ограниченной внутри различными геометрическими поверхностями: плоской, сферической, цилиндрической. Сформулирована обобщённая динамическая модель термоупругости для этих случаев.

The dynamic thermoelastic response of an area within a limited variety of geometric surfaces (planar, spherical, and cylindrical) was explored. A generalized dynamic model of thermoelasticity was formulated for these cases.

Ключевые слова: термоупругость, динамическая постановка, напряжения.

Key words: thermoelasticity, dynamic posing, stress.

Проблема термического удара – одна из центральных в термомеханике. Её исследования на основе моделей динамической термоупругости получили широкое развитие: изучены физические закономерности термонапряжённого состояния в изотропных и анизотропных упругих телах на основе классических феноменологий Фурье и Максвелла-Каттанео-Лыкова о конечной скорости распространения теплоты в твёрдых телах; развита обобщённая теория сопряжения термомеханических полей с полями различной физической природы (электрических, магнитных); сформулированы определяющие соотношения линеаризованной теории с учётом тепловой памяти. Систематизация результатов, накопленных в этой области термомеханики, дана в обзорах автора [1, 2] и монографии [3].

Настоящая статья продолжает исследования в этой области. Изучается термическая динамическая реакция на тепловой удар бесконечной области, ограниченной изнутри либо плоской поверхностью, либо сферической, либо цилиндрической. Выясняется влияние геометрического фактора граничной поверхности на величину термоупругих напряжений. Исследования проводятся в рамках обобщённой динамической модели, разработанной для этих слу-

чаев и представляющей самостоятельный интерес для термоупругости.

Пусть D – конечная или частично ограниченная выпуклая область пространства $M(x, y, z)$, находящаяся в условиях термонапряжённого состояния, S – кусочно-гладкая поверхность, ограничивающая область D , $\vec{n}$ – внешняя нормаль к S , $T(M, t)$ – распределение температуры в области D при $t > 0$, T_0 – начальная температура, при которой область находится в недеформированном и ненапряжённом состоянии. Пусть $\sigma_{ik}(M, t)$, $\varepsilon_{ik}(M, t)$, $U_i(M, t)$ ($i, k = x, y, z$) – соответственно, компоненты тензоров напряжения, деформации и перемещения, удовлетворяющие основным уравнениям термомеханики [3, 4]:

уравнениям движения

$$\sum_k \frac{\partial \sigma_{ki}(M, t)}{\partial k} = \rho \frac{\partial^2 U_i(M, t)}{\partial t^2}, \quad M \in D, \quad t > 0 \quad (1)$$

где ρ – масса единицы объёма ($i, k = x, y, z$);

геометрическим уравнениям

$$\varepsilon_{ik}(M, t) = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial U_i(M, t)}{\partial k} + \frac{\partial U_k(M, t)}{\partial i} \right] \quad (2)$$

физическим уравнениям (уравнениям закона Гука)

$$\sigma_{ik}(M, t) = 2G \left[\varepsilon_{ik}(M, t) + \frac{\nu}{1-2\nu} e(M, t) \delta_{ik} \right] - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T (T(M, t) - T_0) \delta_{ik}, \quad (3)$$

где G – модуль сдвига, при этом $2G(1+\nu) = E$, E – модуль Юнга, δ_{ik} – символ Кронекера

$\delta_{ik} = \begin{cases} 0, & i \neq k, \\ 1, & i = k, \end{cases}$ α_T – коэффициент линейного

теплового расширения, $e(M, t) = \text{div}[\vec{U}(M, t)] = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ – объёмная деформация, связанная с суммой нормальных напряжений $\sigma(M, t) = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$ соотношением

$$e(M, t) = \frac{1-2\nu}{2G(1+\nu)} \sigma(M, t) + 3\alpha_T [T(M, t) - T_0] \quad (4)$$

Приведённые уравнения термоупругости (1)–(4) запишем в перемещениях. Подставляя

правые части (3) в (1) и используя далее (2), (4) после ряда длительных преобразований приходим к соотношению

$$\Delta \vec{U}(M, t) + \frac{1}{(1-2\nu)} \text{grad}[\text{div} \vec{U}(M, t)] - \left(\frac{\rho}{G} \right) \frac{\partial^2 \vec{U}(M, t)}{\partial t^2} = \frac{2(1+\nu)}{(1-2\nu)} \alpha_T \text{grad}[T(M, t) - T_0], \quad M \in D, \quad t > 0. \quad (5)$$

Как указывалось, рассматривается бесконечная область, ограниченная изнутри либо плоской поверхностью (случай 1), либо сферической поверхностью (случай 2), либо цилиндрической поверхностью (случай 3). В первом случае в декартовых координатах (x, y, z)

рассматривается область $z > R$, $t > 0$, температурное состояние которой описывается функцией $T_1 = T_1(z, t)$, при этом $U_x = U_y = 0$, $U_z = U_z(z, t)$. Во втором случае в сферических координатах (ρ, φ, θ) рассматривается область $\rho > R$, $t > 0$ при нагреве в условиях центральной симметрии $T_2 = T_2(\rho, t)$, так что $U_\varphi = U_\theta = 0$, $U_\rho = U_\rho(\rho, t)$. В третьем случае в цилиндрических координатах (r, φ, z) рассматривается область $r > R$, $t > 0$ в условиях нагрева радиальным потоком теплоты $T_3 = T_3(r, t)$,

так что $U_\varphi = U_z = 0$, $U_r = U_r(r, t)$. Во всех трёх случаях тепловой удар создаётся внезапным нагревом граничной поверхности до температуры $T_c > T_0$ ($T_c = \text{const}$), что приводит к условиям симметрии и необходимости учитывать инерционные члены в (1). Последнее означает рассмотрение динамической задачи (и именно) в перемещениях с целью одновременно охватить все три случая. В указанных условиях температурного состояния всех трёх областей обобщённое уравнение (5) следует записать в виде:

$$\frac{2(1-\nu)}{(1-2\nu)} \text{grad}[\text{div} \vec{U}(M, t)] - \left(\rho/G\right) \frac{\partial^2 \vec{U}(M, t)}{\partial t^2} = \frac{2(1+\nu)}{(1-2\nu)} \alpha_T \text{grad}[T(M, t) - T_0] \quad (6)$$

В первом случае соотношение (6) даёт:

$$\frac{\partial^2 U_z(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U_z(z, t)}{\partial t^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \frac{\partial T_1(z, t)}{\partial z}, \quad z > R, \quad t > 0. \quad (7)$$

Во втором случае получаем:

$$\frac{\partial^2 U_\rho(\rho, t)}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial U_\rho(\rho, t)}{\partial \rho} - \frac{2}{\rho^2} U_\rho(\rho, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U_\rho(\rho, t)}{\partial t^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \frac{\partial T_2(\rho, t)}{\partial \rho}, \quad \rho > R, \quad t > 0. \quad (8)$$

В третьем случае

$$\frac{\partial^2 U_r(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U_r(r, t)}{\partial r} - \frac{1}{r^2} U_r(r, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 U_r(r, t)}{\partial t^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \frac{\partial T_3(r, t)}{\partial r}, \quad r > R, \quad t > 0. \quad (9)$$

Здесь $v = \sqrt{\frac{2(1-\nu)\rho}{(1-2\nu)G}}$ – скорость распространения волны расширения в упругой среде, близкая к скорости звука.

Для записи обобщённой модели во избежание излишней громоздкости введём следующие безразмерные переменные.

В области $z > R$, $t > 0$:

$$\xi = \frac{vz}{a}; \quad \tau = \frac{v^2 t}{a}; \quad W_1(\xi, \tau) = \frac{T_1(z, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad \gamma = \frac{vR}{a}, \quad \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{zz}(z, t)}{S(T_c - T_0)} \quad (10)$$

$$U_1(\xi, \tau) = \frac{(1-\nu)U_z(z, t)}{(1+\nu)\alpha_T(T_c - T_0)(a/v)}, \quad S = \frac{E\alpha_T}{1-2\nu} = \frac{2G(1+\nu)\alpha_T}{1-2\nu};$$

В области $\rho > R$, $t > 0$:

$$\xi = \frac{vR}{a}; \quad \tau = \frac{v^2 t}{a}; \quad W_2(\xi, \tau) = \frac{T_2(\rho, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad (11)$$

$$U_2(\xi, \tau) = \frac{(1-\nu)U_\rho(\rho, t)}{(1+\nu)\alpha_T(T_c - T_0)(a/v)}, \quad \sigma_{\rho\rho}^{(2)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{\rho\rho}(\rho, t)}{S(T_c - T_0)};$$

В области $r > R$, $t > 0$:

$$\xi = \frac{vr}{a}; \quad \tau = \frac{v^2 t}{a}; \quad W_3(\xi, \tau) = \frac{T_3(r, t) - T_0}{T_c - T_0}, \quad (12)$$

$$U_2(\xi, \tau) = \frac{(1-\nu)U_r(r, t)}{(1+\nu)\alpha_T(T_c - T_0)(a/v)}, \quad \sigma_{rr}^{(3)}(\xi, \tau) = \frac{\sigma_{rr}(r, t)}{S(T_c - T_0)}.$$

Теперь можно записать обобщённую модель задачи, предполагая границы областей свободными от напряжений.

$$\frac{\partial^2 U_i(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \left[\frac{\partial U_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} - \frac{U_i(\xi, \tau)}{\xi} \right] - \frac{\partial^2 U_i(\xi, \tau)}{\partial \tau^2} = \frac{\partial W_i(\xi, \tau)}{\partial \xi}, \quad \xi > \gamma, \quad \tau > 0, \quad (13)$$

$$U_i(\xi, \tau)|_{\tau=0} = \frac{\partial U_i(\xi, \tau)}{\partial \tau} \Big|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq \gamma, \quad (14)$$

$$\left[\frac{\partial U_i(\xi, \tau)}{\partial \xi} + \frac{(2m+1)\nu}{1-\nu} \cdot \frac{1}{\xi} U_i(\xi, \tau) \right]_{\xi=\gamma} = W_i(\xi, \tau)|_{\xi=\gamma} \quad (15)$$

$$|U_i(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq \gamma, \quad \tau \geq 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial W_i(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 W_i(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} + \frac{2m+1}{\xi} \frac{\partial W_i(\xi, \tau)}{\partial \xi}, \quad \xi > \gamma, \quad \tau > 0, \quad (17)$$

$$W_i(\xi, \tau)|_{\tau=0} = 0, \quad \xi \geq \gamma \quad (18) \quad W_i(\xi, \tau)|_{\xi=\gamma} = 1, \quad \tau > 0 \quad (19)$$

$$|W_i(\xi, \tau)| < \infty, \quad \xi \geq \gamma, \quad \tau \geq 0. \quad (20)$$

Здесь: $i = 1$ при $m = -1/2$; $i = 2$ при $m = 1/2$; $i = 3$ при $m = 0$.

Для нахождения искомых величин введём преобразование Лапласа

$$\left. \begin{aligned} \bar{U}_i(\xi, p) &= \int_0^\infty U_i(\xi, \tau) \exp(-p\tau) d\tau \\ \bar{W}_i(\xi, p) &= \int_0^\infty W_i(\xi, \tau) \exp(-p\tau) d\tau \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Применяя (21) к (13)–(20) находим в пространстве изображений искомые величины в виде следующих соотношений (здесь опускаются все промежуточные преобразования, учитывая их длительность и громоздкость):

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{W}_1(\xi, p) &= \frac{1}{p} \exp[-(\xi - \gamma)\sqrt{p}] \\ \bar{U}_1(\xi, p) &= \frac{1}{p(1-p)} \left\{ \exp[-(\xi - \gamma)p] - \frac{1}{\sqrt{p}} \exp[-(\xi - \gamma)\sqrt{p}] \right\}, \\ \sigma_{\xi\xi}^{(1)}(\xi, p) &= \frac{d\bar{U}_1(\xi, p)}{d\xi} - \bar{W}_1(\xi, p); \end{aligned} \right. \quad (22)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{W}_2(\xi, p) &= \frac{1}{p} \frac{\gamma}{\xi} \exp[-(\xi - \gamma)\sqrt{p}] \\ \bar{U}_2(\xi, p) &= \frac{\gamma}{p^2(p-1)} \frac{1}{\xi^2} \left\{ (1 + \xi\sqrt{p}) \exp[-(\xi - \gamma)\sqrt{p}] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{[2(1-2\nu)(1 + \gamma\sqrt{p}) + (1-\nu)\gamma^2 p^2](1 + \xi p)}{2(1-2\nu)(1 + \gamma p) + (1-\nu)\gamma^2 p^2} \exp[-(\xi - \gamma)p] \right\}, \\ \sigma_{\xi\xi}^{(2)}(\xi, p) &= \frac{d\bar{U}_2(\xi, p)}{d\xi} + \frac{2\nu}{1-\nu} \frac{1}{\xi} \bar{U}_2(\xi, p) - \bar{W}_2(\xi, p); \end{aligned} \right. \quad (23)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \bar{W}_3(\xi, p) &= \frac{1}{p} \frac{K_0(\xi\sqrt{p})}{K_0(\gamma\sqrt{p})}, \\ \bar{U}_3(\xi, p) &= \frac{(1-2\nu)}{\gamma(1-\nu)} \frac{K_1(p\xi)K_1(\gamma\sqrt{p})}{p\sqrt{p}(1-p)K_0(\gamma\sqrt{p})A(p)} + \frac{K_1(p\xi)}{(1-p)A(p)}, \\ \bar{A}(p) &= pK_0(p\gamma) + \frac{1-2\nu}{\gamma(1-\nu)} K_1(p\gamma), \\ \sigma_{\xi\xi}^{(3)}(\xi, p) &= \frac{d\bar{U}_3(\xi, p)}{d\xi} + \frac{\nu}{1-\nu} \frac{\bar{U}_3(\xi, p)}{\xi} - \bar{W}_3(\xi, p). \end{aligned} \right. \quad (24)$$

Здесь $K_\nu(z)$ – модифицированные функции Бесселя. При нахождении общего решения уравнения (13) (в пространстве изображений) появляются технические трудности в получении частного решения неоднородного уравнения $\bar{U}_{\text{нр}}$. С этой целью рассмотрим приём для случая $m=0$, представляющий интерес для теории обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{d^2 \bar{U}_3}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi} \frac{d\bar{U}_3}{d\xi} - \left(p^2 + \frac{1}{\xi^2} \right) \bar{U}_3 = \frac{d\bar{W}_3}{d\xi}, \quad \xi > \gamma. \quad (25)$$

Функцию $(\bar{U}_3)_{\text{нр}}$ ищем в виде

$$[\bar{U}_3(\xi, p)]_{\text{нр}} = B \frac{d\bar{W}_3(\xi, p)}{d\xi}, \quad (26)$$

где B – постоянная величина. Функция $\bar{W}_3(\xi, p)$

удовлетворяет уравнению

$$\Delta \bar{W}_3(\xi, p) = p \bar{W}_3(\xi, p) \quad (27)$$

Имеем из (27) и (25):

$$\Delta \left(\frac{d\bar{W}_3}{d\xi} \right) = \frac{d}{d\xi} (\Delta \bar{W}_3) + \frac{1}{\xi^2} \frac{d\bar{W}_3}{d\xi}, \quad (28)$$

$$\left(\Delta \bar{U}_3 - \frac{1}{\xi^2} \bar{U}_3 \right) - p^2 \bar{U}_3 = \frac{d\bar{W}_3}{d\xi} \quad (29)$$

Подставляя (26) в (29) и учитывая (28) и (27), находим постоянную $B = [p(1-p)]^{-1}$ и вместе с этим величину (26). Вычисление оригиналов в (22)–(24) оказывается весьма трудо-

ёмким и приводит к сложным и трудно-обозримым выражениям (эту проблему автор оставляет на усмотрение заинтересованным читателям). В данном случае для проведения расчётов численным методом воспользуемся контурным интегралом Римана - Меллина.

$$\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \bar{\sigma}_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, p) \exp(\xi p) dp; \quad (30)$$

$$(i=1,2,3)$$

Как следует из (22) – (24), структура величин $\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)$ имеет следующий вид

$$\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau) = [\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)]_{(1)} + \begin{cases} 0, & \tau < \xi - \gamma \left(t < \frac{z-R}{v}, \dots \right), \\ [\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)]_{(2)}, & \tau > \xi - \gamma \left(t > \frac{z-R}{v}, \dots \right), \end{cases} \quad (31)$$

где $[\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)]_{(1)}$ – оригинал изображения, содержащего множитель $\exp[-(\xi-\gamma)\sqrt{p}]$; $[\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)]_{(2)}$ – оригинал изображения, содержащего множитель $\exp[-(\xi-\gamma)p]$. На рис. 1 приведены кривые изменения напряжения $\sigma_{\xi\xi}^{(i)}(\xi, \tau)$ ($i=1,2,3$) со временем в сечении $\xi = 2$ при $\gamma = 1$.

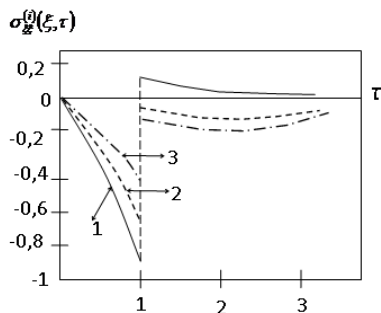


Рис. 1. Изменение напряжения $\sigma_{\xi\xi}^{(i)}$ со временем в сечении $\xi = 2$ при $\gamma = 1$ (1 – для $i=1$; 2 – для $i=2,3$; 3 – для $i=3$).

Как видно из (31), составляющая напряжения, выражаемая функцией $(\sigma_{\xi\xi}^{(i)})_{(2)}$, представляет собой продольную упругую волну, фронт которой движется со скоростью v от граничной поверхности внутрь области.

Рассмотрим произвольную внутреннюю точку $\xi > \gamma$. Вначале в ней возникает только составляющая напряжения, соответствующая функции $(\sigma_{\xi\xi}^{(i)})_{(1)}$, и напряжение растёт от нуля до некоторого (максимального) отрицательного значения, оставаясь сжимающим. В момент времени $\tau = \xi - \gamma$ к этой точке приходит волна напряжения, соответствующая функции $(\sigma_{\xi\xi}^{(i)})_{(2)}$ и напряжение скачкообразно возрастает, переходит в область положительных (растягивающих) значений для $i=1$, оставаясь сжимающим для $i=2,3$, и затем убывает до нуля, достигая квазистатических значений. Полученные кривые наглядно показывают влияние геометрии ограничивающей внутренней поверхности при тепловом ударе на характер изменения напряжений. Наличие плоской поверхности приводит к напряжениям растяжения и возможному трещинообразованию в приповерхностных слоях. Аналогичным образом могут быть исследованы остальные компоненты напряжений по формулам термоупругости, приведённым в [3].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Динамические эффекты в твердых телах в условиях взаимодействия с интенсивными потоками энергии (обзор) // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. – М.: ВИНТИ, 1988. Т. 25. С. 3–88.
2. Карташов Э.М. Динамическая термоупругость и проблемы термического удара (обзор) // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Механика деформируемого твердого тела. – М.: ВИНТИ, 1991. Т. 22. С. 55–127.
3. Карташов Э.М., Кудинов В.А. Аналитическая теория теплопроводности и прикладной термоупругости. – Самара: Изд-во СГТУ, 2010. 970 с.
4. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. – М.: Физмат, 1963. 252 с.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЯЕМОСТИ ПАРАМЕТРОВ СЕЧЕНИЙ СТЕРЖНЕЙ НА ИХ ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В.А. Ломовской, профессор, Е.А. Коровайцева, аспирант

кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lomovskoy@phych.e.ac.ru

Рассматривается влияние качества поверхности стержней призматического сечения на частоты и формы собственных колебаний. Используются модифицированные уравнения Кирхгофа-Клебша, позволяющие учесть влияние растяжения-сжатия и поперечного сдвига стержней. Формулируется линейная начально-краевая задача на собственные значения. Построение частотной функции выполнено методом начальных параметров. Подтверждено существование нелинейной зависимости частот собственных колебаний от изменения параметров сечений стержней и высокая чувствительность форм собственных колебаний от изменчивости параметров сечений стержней. Выявлена актуальность разработки специальных высокоточных алгоритмов решения плохо обусловленных краевых задач для практического применения доказанного эффекта.

Influence of prismatic cross-section rods surface quality on natural frequencies and mode shapes is investigated. Modified equations of Kirchhoff and Klebsch are used. These equations allow taking into account the influence of tension-compression and in-plane shear of rods. Linear initial-value boundary-value eigenvalue problem is formulated. Modeling of frequency function is carried out with the help of method of initial parameters. Existence of nonlinear dependence of natural frequencies on rod cross-section parameters changing and high sensitivity of mode shapes when changing rod cross-section parameters is confirmed. Urgency of developing special high-precision algorithms of ill-conditioned boundary problems solution for practical use of the confirmed effect is revealed.

Ключевые слова: колебания стержней, векторные уравнения, изгиб, растяжение-сжатие, сдвиг, краевая задача, метод начальных параметров, частотная функция.

Key words: vibrations of rods, vector equation, bend, tension-compression, shift, boundary value problem, method of initial parameters, frequency function.

При изучении резонансных колебаний кварцевых пластин и резонаторов сложного профиля было установлено, что на частоту и добротность процесса колебаний оказывает влияние как граничная форма поверхности резонатора, так и механическая чистота обработки этой поверхности. Кроме того, на частоту собственных колебаний (резонансная частота $\nu_{\text{рез}}$) и добротность колебательного процесса оказывает существенное влияние химическая природа, структура и строение материала, из которого изготовлен резонатор. При расчетах $\nu_{\text{рез}}$ принимаются любые упрощения механических и геометрических характеристик резонаторов, что приводит к весьма существенным погрешностям и значительным отклонениям теоретически полученных значений $\nu_{\text{рез}}$ и экспериментально наблюдаемых.

В данной статье проводится теоретический анализ влияния частоты собственных (резонансных) колебаний стержней как функции изменения параметра поперечного сечения (т.е. площади и формы) на базе модельных феноменологических представлений с позиций сплошной непрерывной среды без учёта внутреннего химического строения резонатора. Данный анализ произведен для нормальных условий (изотермический и изобарический режим) продольных, поперечных и смешанных колебательных процессов, возбуждаемых в стержнях прямоугольного и кольцевого поперечного сечения. Частоты собственных (резонансных) колебаний стержней (динамические характеристики коле-

бательного процесса) в общем случае, зависят от следующих факторов: – геометрия стержня; узлы крепления стержня как резонатора; распределение жесткости стержня, как по длине, так и по поперечному сечению; тип возбуждаемых колебаний. В данной статье принимается неизменность расстояний между узлами крепления резонатора. Учитывая неизменность модуля упругости (сдвига) и плотности материала резонатора (вследствие нормальных условий) жесткость стержня будет определяться только геометрией поперечного сечения.

Рассмотрим малые колебания призматических стержней с учетом влияния продольных сил и упрощенного учета влияния поперечных сил. Разрешающая система векторных уравнений равновесия имеет вид [1]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial S} &= -\mathbf{q} + \rho F \frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial t^2}; \\ \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial S} &= -\mathbf{m} - \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial S} \times \mathbf{N} + \rho \mathbf{J} \frac{\partial^2 \boldsymbol{\theta}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь в локальной криволинейной системе координат XYZ, связанной с главными центральными осями сечений стержня, $\mathbf{N} = \{N \quad Q_Y \quad Q_Z\}^T$ – компоненты главного вектора внутренних сил в сечении стержня, $\mathbf{M} = \{M_K \quad M_Z \quad M_Y\}^T$ – компоненты главного момента этих сил, $\mathbf{q} = \{q_X \quad q_Y \quad q_Z\}^T$ – компоненты главного вектора внешних распре-

деленных нагрузок на стержень, $\mathbf{q} = \{m_x \ m_z \ m_y\}^T$ – компоненты главного момента этих нагрузок, ρ – плотность материала стержня, F – площадь сечения стержня, $\mathbf{U} = \{U \ W \ V\}^T$ – компоненты вектора перемещений сечения стержня, S – длина оси стержня от начального (краевого) сечения до текущего, t – время процесса деформирования стержня, $\mathbf{R}$ – радиус-вектор кривизны оси стержня, $\mathbf{J}$ – матрица инерции сечения стержня, $\boldsymbol{\theta} = \{\theta_k \ \theta_z \ \theta_y\}^T$ – вектор поворота сечения стержня при его деформировании, $\{\dots\}^T$ – символ транспонирования вектора.

Задача динамического деформирования стержня считается статически неопределимой. Поэтому для получения замкнутой системы уравнений уравнения равновесия (1) дополняются геометрическими дифференциальными уравнениями

$$\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial S} = \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial S} \times \boldsymbol{\theta}; \quad \frac{\partial \boldsymbol{\theta}}{\partial S} = \boldsymbol{\chi} \quad (2)$$

и линейными физическими соотношениями

$$\mathbf{N} = \alpha_{11} \boldsymbol{\varepsilon} + \alpha_{12} \boldsymbol{\chi}; \quad \mathbf{M} = \alpha_{21} \boldsymbol{\varepsilon} + \alpha_{22} \boldsymbol{\chi}. \quad (3)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\chi}$ – векторы линейной деформации и изменения кривизны оси стержня в процессе деформирования, α_{ij} – блоки матрицы жесткости сечения стержня $\boldsymbol{\alpha}$.

Для использования методов математической физики при расчете решения, получаемой в итоге дифференциально-алгебраической задачи, составляется из векторов $\mathbf{N}, \mathbf{M}, \mathbf{U}, \boldsymbol{\theta}$ вектор разрешающих переменных $\mathbf{X} = \{\mathbf{N}^T \ \mathbf{M}^T \ \mathbf{U}^T \ \boldsymbol{\theta}^T\}^T$.

Аналогично объединяются векторы внешних распределенных обобщенных нагрузок в уравнениях (1-2) в обобщенный вектор нагрузок $\mathbf{G} = \{\mathbf{q}^T \ \mathbf{m}^T \ \mathbf{0}^T \ \mathbf{0}^T\}^T$, а матрицы инерционных свойств сечения в матрицу инерции

$$\mathbf{E}_x = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \rho \mathbf{F} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \rho \mathbf{J} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}.$$

В этом случае соотношения (1-3) принимают вид в векторно-матричной форме, удобной для использования ЭВМ,

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} = \mathbf{H} \mathbf{X} + \mathbf{G} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}_x \mathbf{X}}{\partial t^2} \quad (4)$$

$$\text{Здесь} \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ -\frac{\partial \tilde{\mathbf{R}}}{\partial S} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \beta_{11} & \beta_{12} & \mathbf{0} & -\frac{\partial \tilde{\mathbf{R}}}{\partial S} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix},$$

$\frac{\partial \tilde{\mathbf{R}}}{\partial S}$ – кососимметричная.

В связи с использованием при описании деформирования стержня дифференциальных соотношений (1-2, 4) для континуальных переменных эти соотношения дополняются дискретными начальными и граничными условиями, конкретизирующими задачу деформирования. В этом случае, граничные условия задачи динамического деформирования стержня имеют общий вид

$$\mathbf{H}_i \mathbf{X}(S_i, t) = \mathbf{G}_i, \quad i=1,2 \quad (5)$$

на начальные условия

$$\mathbf{U}(S, 0) = \mathbf{U}_0(S), \quad \frac{\partial \mathbf{U}(S, 0)}{\partial t} = \mathbf{U}_0(S), \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\theta}(S, 0) = \boldsymbol{\theta}_0(S), \quad \frac{\partial \boldsymbol{\theta}(S, 0)}{\partial t} = \boldsymbol{\theta}_0(S).$$

Соотношения (4-6) описывают задачу динамического деформирования стержней в виде линейной начально-краевой задачи. Она может быть решена различными методами, среди которых особое значение имеет метод разложения решения динамической задачи разложением по формам собственных колебаний [3]. Для ее решения на начальном этапе из соотношений (4-6) формулируется линейная начально-краевая задача расчета собственных колебаний с дифференциальными соотношениями

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial S} = \mathbf{H} \mathbf{X} + \frac{\partial^2 \mathbf{E}_x \mathbf{X}}{\partial t^2} \quad (7)$$

однородными граничными условиями

$$\mathbf{H}_i \mathbf{X}(S_i, t) = \mathbf{0}, \quad i=1,2 \quad (8)$$

и исходными начальными условиями (6).

Для решения задачи (7-8), (6) используется согласно методу Фурье представление

$$\mathbf{X}(S, t) = \sum_{N=1}^{\infty} \mathbf{X}_N(S, \omega_N) (a_N \cos \omega_N t + b_N \sin \omega_N t). \quad (9)$$

Подстановка (9) в (7-8) приводит к двум задачам, из которых для использования при анализе влияния изменяемости параметров сечений стержней на их динамические характеристики необходимо рассмотреть задачу на собственные значения

$$\mathbf{X}'_N = \mathbf{H}_N \mathbf{X}_N; \quad \mathbf{H}_{i,N} \mathbf{X}_{i,N} = \mathbf{0}; \quad N \in [1, \infty). \quad (10)$$

Для решения задачи (10) в простейшем случае используется метод начальных параметров [4], согласно которому искомый вектор $\mathbf{X}_N(S)$ представляется, например, с использованием значения искомого вектора на левой границе отрезка интегрирования, в следующем виде:

$$\mathbf{X}_N(S, \omega_N) = \mathbf{M}_N(S, \omega_N) \mathbf{X}_{1,N}. \quad (11)$$

В этом представлении матричная функция $\mathbf{M}_N$ является решением задач Коши ($\mathbf{E}$ – единичная матрица):

$$\begin{aligned} \mathbf{M}'_N(S, \omega_N) &= \mathbf{H}_N(S, \omega_N) \mathbf{M}_N(S, \omega_N); \\ \mathbf{M}_N(S_1) &= \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (12)$$

Отметим, что построенный таким образом вектор $\mathbf{X}_N(S, \omega_N)$ удовлетворяет только системе дифференциальных уравнений в (10). При этом $\mathbf{M}_N$ является нормированной интегральной матрицей [3] системы дифференциальных уравнений в (10).

Подстановка вектора (11) в граничные условия в составе соотношений (10) приводит к разрешающей задаче системы линейных алгебраических уравнений относительно вектора $\mathbf{X}_{1,N}$:

$$\mathbf{C}(\omega_N) \mathbf{X}_{1,N} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{C}(\omega_N) = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{1,N}(\omega_N) \\ \mathbf{H}_{2,N}(\omega_N) \mathbf{M}_N(S_2, \omega_N) \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Таким образом, краевая задача (10) сводится к двенадцати задачам Коши на полуинтервале $S \geq S_1$ относительно 12 столбцов матрицы $\mathbf{M}_N$, вытекающим из уравнений (10). Эти задачи далее запишем в единой форме:

$$\mathbf{y}'(S) = \mathbf{A}(S, \omega) \mathbf{y}(S); \quad \mathbf{y}(S_1) = \mathbf{y}_0. \quad (14)$$

Решение задач (14) может быть выполнено любым численным [5] или аналитическим [6] методом. В связи с нелинейностью зависимости матричной функции дискретного аргумента $\mathbf{C}(\omega_N)$ и неизвестностью собственных значений ω_N задачи Коши (14) принципиально важны, так как они позволяют рассчитать континуальный аналог $\mathbf{C}(\omega)$ и построить скалярную частотную функцию $\det(\omega)$, нули которой являются искомыми значениями частот собственных колебаний стержней ω_N .

При решении задач механики в изложенных соотношениях решения начально-краевой задачи математической физики (соотношения 14) изменяется лишь форма матрицы коэффициентов, которая явно зависит также и от вектора исходных данных в соотношениях (1-3). Применительно к таким задачам соотношения (14) могут быть представлены в виде:

$$\mathbf{y}'(S) = \mathbf{A}(S, \omega, \boldsymbol{\mu}) \mathbf{y}(S); \quad \mathbf{y}(S_1) = \mathbf{y}_0. \quad (15)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – вектор исходных данных задачи деформирования стержня.

При решении задачи необходимо провести масштабирование коэффициентов матрицы $\mathbf{A}$. Для масштабирования линейных величин S, U, R используется длина стержня $S_0 = S_2 - S_1$, внутренние усилия N масштабируются величиной $\frac{S_0^2}{EJ_0}$, моменты внутренних сил – величиной $\frac{S_0}{EJ_0}$, время и частота колебаний масштабируется величиной $\frac{EJ_0}{\rho F_0 S_0^4}$. Здесь EJ_0 – эталонная жесткость сечения на изгиб, ρ – плотность материала, F_0 – эталонная площадь сечения стержня.

При анализе влияния изменения параметров сечений на динамические характеристики стержней рассмотрено призматическое прямоугольное сечение с размерами, определяемыми функциями

$$\begin{aligned} h(S) &= 1 + k_h f_h(S); \\ b(S) &= 1 + k_b f_b(S). \end{aligned} \quad (16)$$

где безразмерная высота сечения h масштабируется к высоте h_0 эталонного сечения, а ширина сечения b – к ширине b_0 эталонного сечения. Рассмотрены 12 видов функций изменения параметров сечений стержней $f(S)$ от $f(S)=1$ до случайной функции. В качестве обычных рассматриваются одно и многопрофильные, стационарные, прогрессивные и регрессивные, четные и нечетные тригонометрические функции.

Во всех проведенных расчетах решению краевых задач предшествовал анализ ортогональности нормированных интегральных матриц исходных и сопряженных дифференциальных уравнений. Для уточнений нулей частотных функций использовалось локальное кубическое сплайнирование.

При иллюстрации результатов расчетов за эталонные принимались расчеты при значениях $k_h = 0$; $k_b = 0$. Влияние изменения параметров сечения стержня на их динамические характеристики определяется в результате построения функций относительного изменения динамических характеристик стержней. Распределение жесткостей стержней определялось использованными функциями $f_h(S)$, $f_b(S)$.

В результате данных расчетов было установлено, что изменение параметров сечений стержней приводит к:

1) – ухудшению обусловленности краевой задачи, качественно более резкой при попе-

речных колебаниях;

2) - при поперечных колебаниях влияние изменяемости параметров сечений в $\left(\frac{S_0}{h_0}\right)^2$ раз больше, чем при продольных колебаниях, где $h_0 = \max(k_h, k_b)$;

3) - по мере увеличения частоты колебаний относительные погрешности расчета форм колебаний по обобщенным перемещениям растут в $\frac{S_0}{h_0}$ медленнее роста погрешности расчета форм колебаний по обобщенным усилиям;

4) - влияние зависит от формы сечения и характеристик изменяемости по каждому из измерений сечения отдельно;

5) - для расчета любых высокочастотных колебаний необходима разработка специальных

процедур решения задач на собственные значения;

Для иллюстрации этих результатов на рис. 1 показано относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц систем дифференциальных уравнений в (10) $dort(S)$ по длине двусторонне жестко защемленного бруса. Расчет проведен для продольных колебаний бруса при значении частотного параметра $\omega = 50$ и относительной амплитуде начальных несовершенств квадратного сечения $k_h = k_b = 0.2$. Гармоническая функция изменяемости параметров сечений представлялась в виде: $f_h(S) = f_b(S) = \cos(2\pi\Omega S)$ с числом несовершенств геометрии сечения на длине элемента, равным $\Omega = 50$.

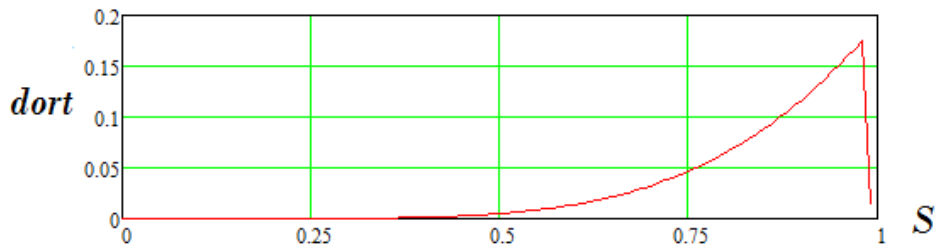


Рис. 1. Относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц систем дифференциальных уравнений в (10) $dort(S)$ по длине двусторонне жестко защемленного бруса для продольных колебаний бруса.

На рис. 2 представлено относительное изменение формы собственных колебаний этого бруса для первых пяти форм по продольным перемещениям сечений бруса $dU(S)$ при

обычном для вычислительной практики пренебрежении влиянием изменения обусловленности задачи на собственные значения.

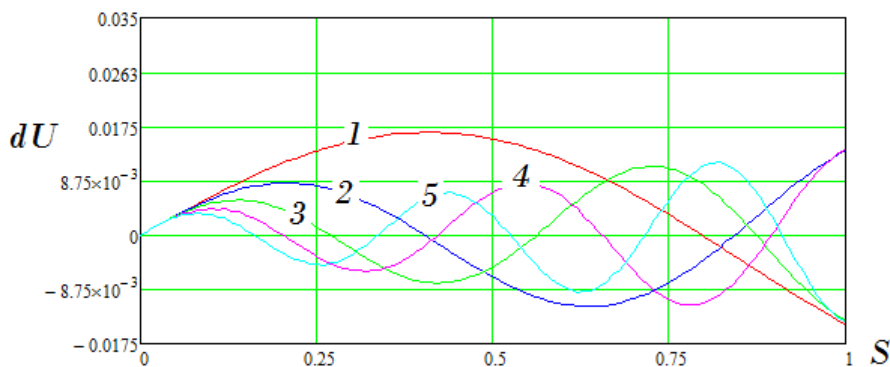


Рис. 2. Относительное изменение форм собственных колебаний этого бруса для первых пяти форм по продольным перемещениям сечений бруса $dU(S)$.

На рис. 3 показано относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц, аналогичное представленному

изменению на рис. 1, для аналогично закрепленного полукольца с относительной высотой сечения в 25 раз меньшим прямого бруса.

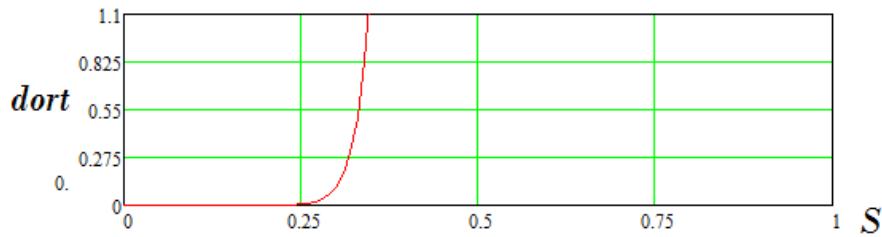


Рис. 3. Относительное изменение ортогональности нормированных интегральных матриц, аналогичное представленному изменению на рис. 1, для аналогично закрепленного полукольца с относительной высотой сечения в 25 раз меньшим прямого бруса.

На рис. 4 показано соответствующее изменение форм собственных колебаний этого кольца для первых пяти форм по поперечным перемещениям сечений $dW(S)$ также при обычном для вычислительной практики пренебре-

жении влиянием изменения обусловленности задачи на собственные значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №11-08-00504-а).

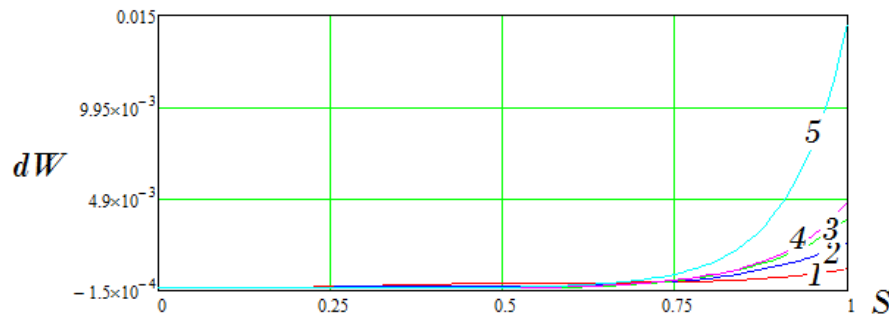


Рис. 4. Изменение форм собственных колебаний кольца для первых пяти форм по поперечным перемещениям сечений $dW(S)$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грудев И.Д. Колебания криволинейных стержней. – М.: МИК, 2007. 256 с.
2. Стражева И.В., Мелкумов В.С. Векторно-матричные методы в механике полета. – М.: Машиностроение, 1973. 260 с.
3. Кошляков Н.С., Глинер Э.Б., Смирнов М.М. Уравнения в частных производных математической физики. – М.: Высшая школа, 1970. 710 с.
4. Келлер Д.Б. Теория ветвления решений обыкновенных дифференциальных уравнений / В кн.: Теория ветвления и нелинейные задачи на собственные значения / Ред. Д.Б. Келлер, С.М.Антман. – М.: Мир, 1974. С. 19–34.
5. Калиткин Н.Н. Численные методы. – М.: Наука, 1978. 512 с.
6. Горшков А.А., Коровайцева Е.А. О решении задачи Коши с помощью решетчатых функций в математической физике и химической кинетике // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 22–26.

РАЗРАБОТКА ЕДИНОГО ХРАНИЛИЩА ИНФОРМАЦИИ СИСТЕМЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧЕТА И КОНТРОЛЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

М.С. Медведков, аспирант, К.Ю. Колыбанов, доцент,

*С.Н. Брыкин, начальник центра, *С.А. Якушев, начальник отдела

кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Центральный информационно-аналитический центр ФГУП «РосРАО»

e-mail: maxim@medvedkov.me

В статье приведены этапы системного анализа Системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов на предприятии ФГУП «РосРАО» в Центральном информационно-аналитическом центре и приведена структура подсистемы хранения информации.

The article presents the stages of system analysis of the system of state accounting and control of radioactive substances and radioactive waste at the company FSUE «RosRAO» in the Central information-analytical center and shows the structure of the subsystem for information storage.

Ключевые слова: СГУК РВ и РАО, базы данных, специализированное программное обеспечение, ЦИАЦ, Единое хранилище информации.

Key words: system of state accounting and control of radioactive substances and radioactive waste, database, specialized software, Central Information and Analysis Center, an integrated repository of information.

Организационно-функциональная схема системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов (СГУК РВ и РАО) (рис. 1) включает в себя органы управления системой трех уровней – федерального (Государственная Корпорация (ГК) «Росатом»),

регионального (органы исполнительной власти субъектов Российской Федерации) и ведомственного (федеральные органы исполнительной власти). Заметим, что ГК «Росатом» в рамках системы выполняет функции органа управления как на федеральном уровне, так и на ведомственном.

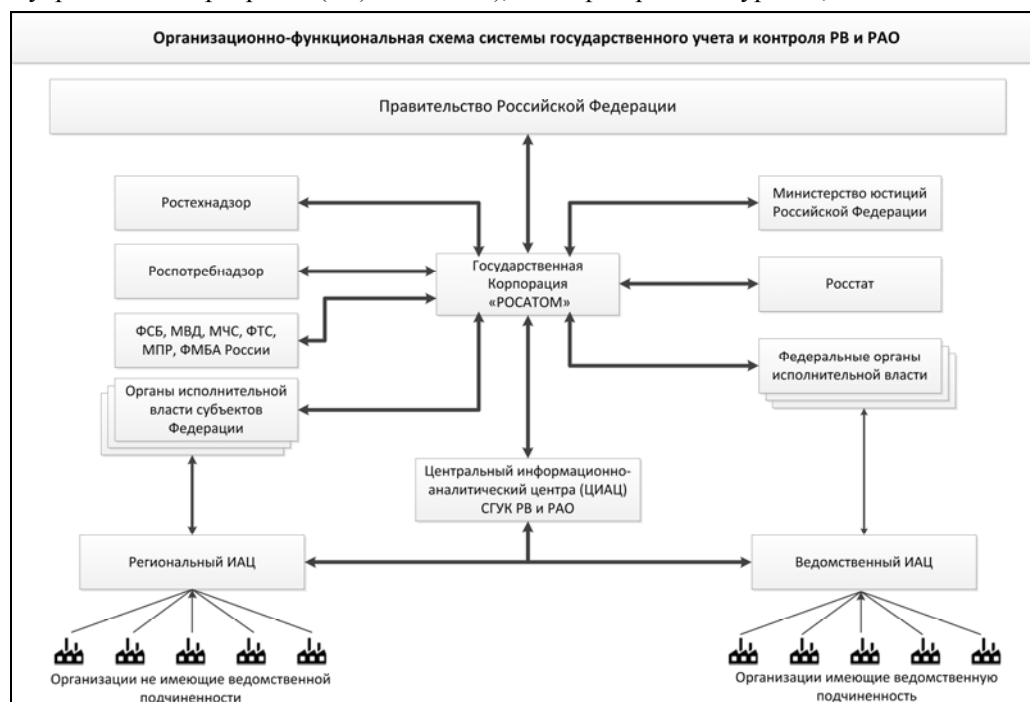


Рис. 1. Организационно-функциональная схема системы государственного учета и контроля РВ и РАО.

Федеральный орган управления СГУК РВ и РАО должен обеспечивать:

- учет и контроль РВ и РАО на федеральном уровне;
- сбор и анализ информации по учету и контролю РВ и РАО на региональном и ведомственном уровне;
- формирование баз данных (БД) для государственного кадастра РАО, пунктов их хра-

нения и захоронения, загрязненных радионуклидами территорий, находящихся в пределах зоны наблюдения организаций;

- организацию информационного взаимодействия органов управления СГУК федерального, регионального и ведомственного уровней;
- проведение научных, методических и программно-технических разработок для создания, функционирования и совершенствования

СГУК, доведение их результатов до организаций, ведущих учет и контроль РВ и РАО на всех уровнях;

- разработку совместно с заинтересованными федеральными органами исполнительной власти нормативных документов (типовых форм учета и контроля РВ и РАО, методик определения их количества и радионуклидного состава т.д.), единого информационного и совместимого программного обеспечения для ведения баз данных;
- координацию работ на федеральном уровне;
- представление органам государственной власти и управления использованием атомной энергии, а также другим заинтересованным органам исполнительной власти информации о наличии и перемещении, экспорте и импорте РВ и РАО в объеме, необходимом для выполнения ими своих полномочий;
- деятельность информационно-аналитических организаций и центра сбора, обработки и передачи информации (Центрального инфор-

мационно-аналитического центра государственного учета и контроля РВ и РАО, ЦИАЦ), обеспечивающих функционирование системы на федеральном уровне;

- сотрудничество с зарубежными странами в рамках международных соглашений и программ (проектов) по вопросам учета и контроля РВ и РАО.

Органы управления системой на ведомственном и региональном уровне обеспечивают выполнение аналогичных функций в соответствии с масштабом стоящих перед ними задач.

Надзор за функционированием системы возложен на Ростехнадзор, который также осуществляет лицензирование соответствующих видов деятельности, контроль соблюдения установленных норм и правил при обращении с РВ и РАО.

Система оперирует тремя информационными потоками – оперативная отчетность, годовая статистическая и периодическая инвентаризация, которые объединены в блок «Статистические отчеты от предприятий» на рис. 2, изображающем контекстную диаграмму А-0 функциональной модели СГУК РВ и РАО.



Рис. 2. Контекстная диаграмма А-0 функциональной модели.

Декомпозиция контекстной диаграммы позволяет уточнить модель с требуемой степенью детализации, при этом обеспечивается соответствие граничных стрелок на родительской и дочерней. На рис. 3. показана декомпозиция первого уровня блока А-0 контекстной диаграммы.

Одной из основных задач совершенствования Автоматизированной системы СГУК РВ и РАО, разработанной в 2005-2006 годах, является создание единой связанной информационной системы накопления информации, вместо отдельных баз данных разработанных для накопления данных из оперативной отчетности и годовых статистических отчетов 2-ТП Радиоактивность и 2-ТП Радиоактивных вещества.

Такой консолидирующей базой должно стать Единое хранилище информации СГУК РВ

и РАО, разрабатываемое сейчас в ЦИАЦ ФГУП «РосРАО».

Единое хранилище информации СГУК РВ и РАО, способно накапливать в себе информацию из различных источников информации (как в виде бумажных и электронных документов, так и в виде файлов выгрузок, сформированных в специальном программном обеспечении), тем самым позволяя:

- вести реестр предприятий, участвующих в СГУК РВ и РАО;
- отслеживать лицензии на обращение в РВ и РАО у предприятий;
- вести реестр закрытых радионуклидных источников (ЗРИ);
- вести кадастр пунктов хранения радиоактивных отходов.

Информация в едином хранилище распределяется по схеме, представленной на рис. 4.

Выводы:

1. На основе методов системного анализа проанализированы информационные потоки, правила учета и организационная структура

системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов.

2. Разработана функциональная схема централизованного хранилища данных СГУК РВ и РАО на основе новых структурных характеристик информации.

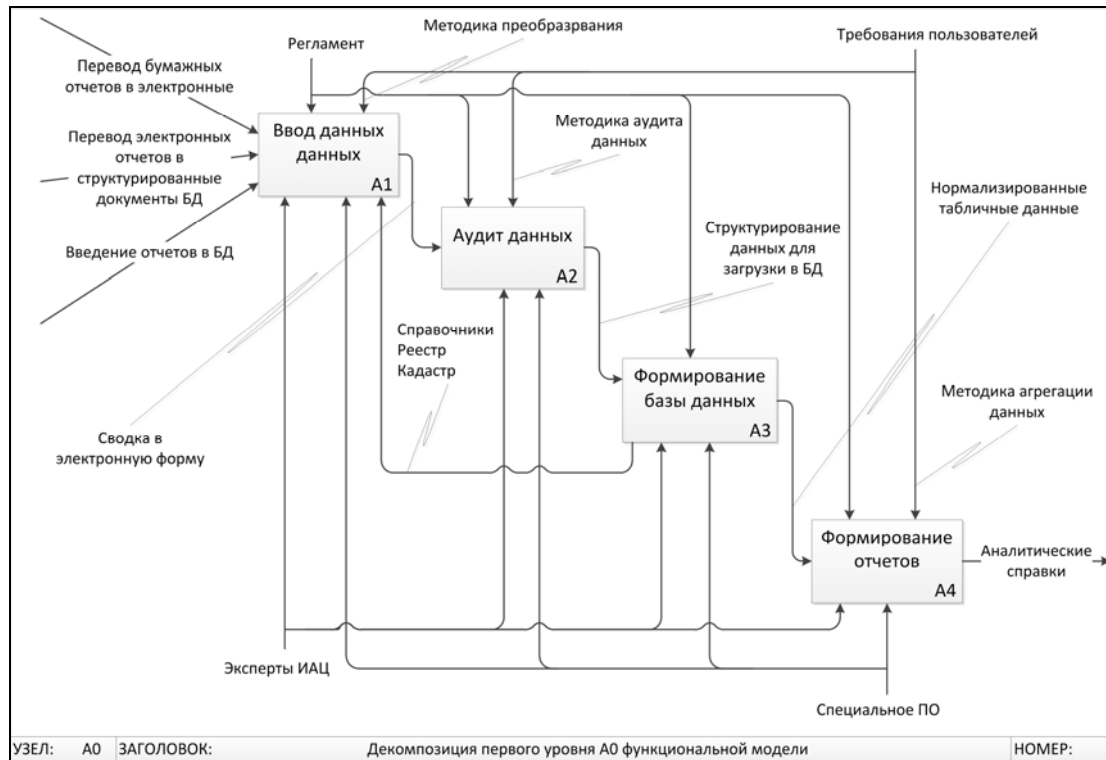


Рис. 3. Декомпозиция первого уровня A0 функциональной модели.

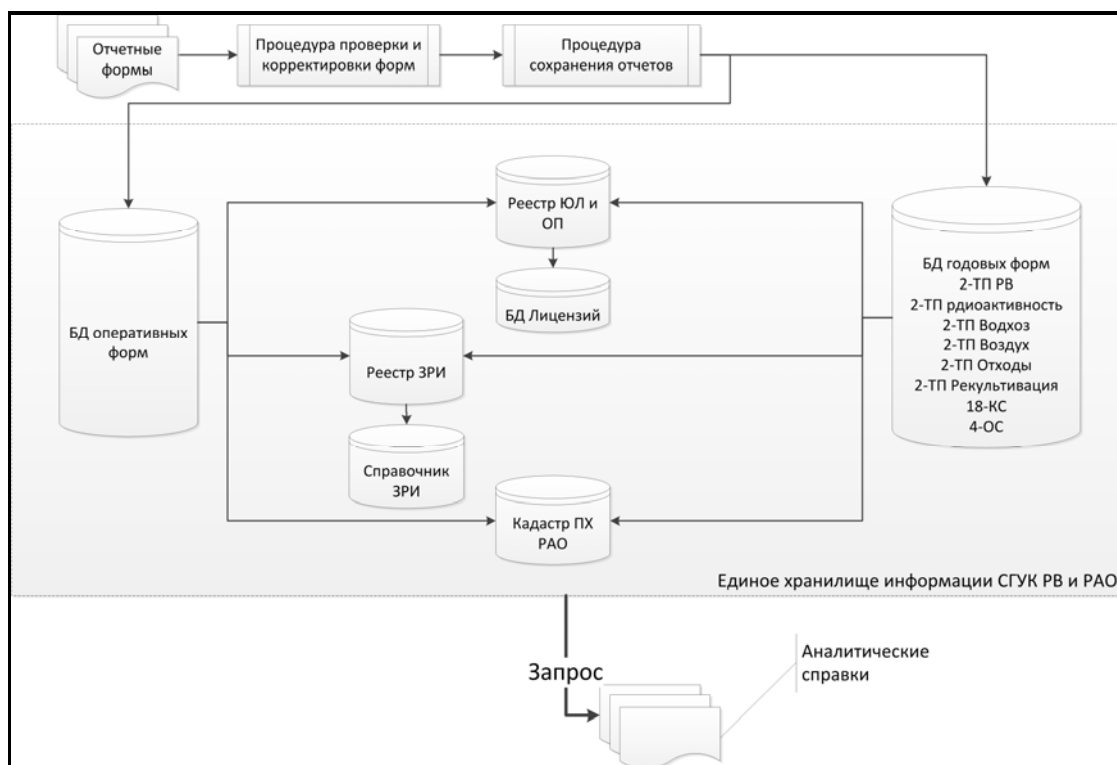


Рис. 4. Структура подсистемы хранения информации СГУК РВ и РАО.

СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ПОЛИТИКА ВНЕДРЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИННОВАЦИЙ

К.Н. Дорофеев, соискатель, С.М. Сухорукова, профессор,

*С.А. Панова, профессор

кафедра Эколого-экономического анализа технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: Sukhorukova@inbox.ru

Рассматривается необходимость усиления роли государства в сфере промышленного производства с целью обеспечения социо-эколого-экономической направленности инвестиционной политики по внедрению химико-технологических инноваций. Статья написана в плане подготовки к международной конференции «Рио+20», посвященной устойчивому развитию.

Article shows necessity of state regulation in sphere of industrial production for the purpose of maintenance of a socio-ecologo-economic orientation of an investment policy on introduction of himiko-technological innovations. Article is written in respect of preparation for the international conference devoted to a sustainable development of «Rio+20».

Ключевые слова: устойчивое развитие, химические технологии, природоохранные инновации, «Рио+20».

Key words: sustainable development, chemical technologies, nature protection innovations, «Rio+20».

В июне 2012 г. в соответствии с решением Генеральной Ассамблеи ООН в Рио-де-Жанейро (Бразилия) состоится одна из самых ожидаемых конференций этого десятилетия – «Рио+20». Конференция будет посвящена, в частности, следующим вопросам:

- выполнение предыдущих обязательств в области устойчивого развития;
- экологизация экономики, как способ ликвидации нищеты;
- институциональная база устойчивого развития.

К этому саммиту идут подготовительные работы [1], и данная статья может представлять интерес обзором нерешенных проблем устойчивого развития в нашей стране.

В ходе предыдущих саммитов (1992 г. в Рио-де-Жанейро (Бразилия) и 2002 г. в Йоханнесбурге (ЮАР) было разработано содержание концепции устойчивого развития как сочетания социальной, экологической и экономической политики для решения комплекса взаимосвязанных проблем, дестабилизирующих развитие мирового сообщества в XXI веке. В целом ряде стран содержание концепции было конкретизировано, институционально оформлено и принято к исполнению. Программы по выходу из экономического кризиса, начавшегося в 2008 году, продолжают ориентировать на внедрение «чистого» производства. В 2009 году Европейский союз направил 59% финансовых ресурсов антикризисных мер на переход к «зеленой» экономике, Китай – 38%, а Южная Корея стала абсолютным лидером с показателем 81%. Эти средства помогают решить

комплекс взаимосвязанных социальных, экономических и экологических проблем.

В России социо-эколого-экономическая политика внедрения химико-технологических инноваций помогла бы выйти на такие результаты, как: сохранение темпов роста при создании диверсифицированной экономики, экологическая безопасность производства, дополнительные рабочие места, выравнивание уровня потребления для всех слоев населения, восстановление образовательного потенциала и роли научных учреждений в обществе. Такая политика могла бы способствовать и прекращению наращивания объемов вывозимого сырья и выходу на мировой рынок с предложением «зеленых» технологий.

На международных встречах, посвященных устойчивому развитию, обсуждаются сложившиеся тенденции глобализации экономики, ведущие к образованию экологических колоний, как сырьевых придатков к развитым странам, монополизировавшим разработку «зеленых» технологий для своего производства. Но жизнеспособность биосферы поддерживается общепланетарными круговоротами вещества и энергии. Их соблюдение в хозяйственной деятельности должно обеспечиваться не только на территории отдельной страны, необходима экологическая направленность деятельности всех субъектов мировой экономики. Это означает, что необходимо разрабатывать институты согласования требований экологической, экономической и социальной устойчивости развития, как отдельной хозяйственной организации, так и отдельной страны и мирового сообщества в

целом (рис.).

Необходимость такого согласования актуализируется по мере расширения международного «технологического» разделения труда в сфере промышленного использования ресурсов биосферы [2].

Россия, вступив на путь «открытой» экономики, стала активно экспортировать сырье и принимать токсичные отходы для захоронения,

чем и ухудшила свою социальную, экологическую и экономическую ситуацию. Поэтому для России чрезвычайно важны и выше обозначенное согласование на международном уровне и внутренняя социо-эколого-экономическая политика инвестиций, направляемых на внедрение химико-технологических инноваций. Но такая политика связана с изменением содержания политики государства в промышленном секторе.

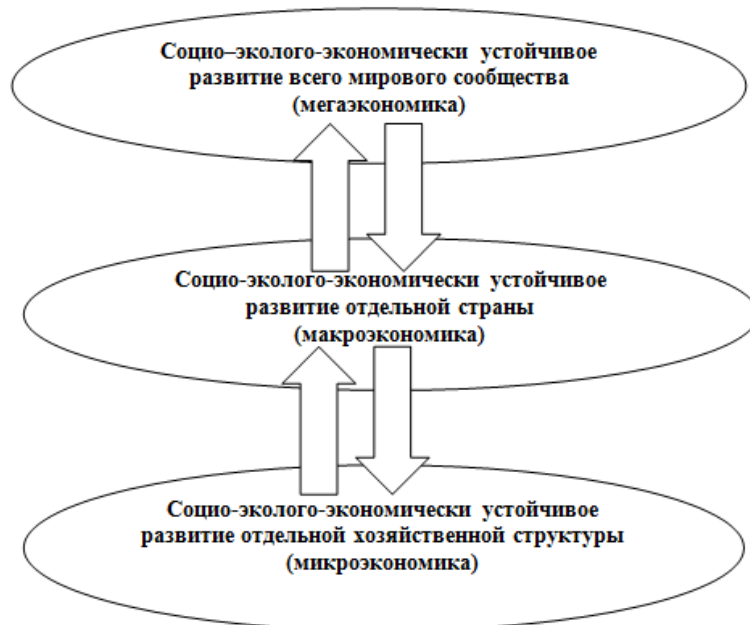


Рис. Согласование требований социо-эколого-экономически устойчивого развития при использовании природных ресурсов биосферы.

Рассматривая историю этого вопроса, следует отметить, что промышленная политика во многих странах связана с участием государства. Так было во время второй мировой войны, когда государственный сектор во многих европейских странах составлял до 70%. По мере послевоенной денационализации экономики государство уходило от прямых методов, но оставляло за собой косвенные методы регулирования промышленного развития. В связи с мировым экономическим кризисом, начавшимся в 2008 году, наблюдается тенденция, когда страны с развитой рыночной экономикой опять обращаются к государственному вмешательству в экономику. Почему нельзя использовать и в России государственное регулирование промышленной политики для обеспечения социо-эколого-экономически устойчивого развития?

Понятно, что прямое управление государством может осуществлять только в отношении государственного сектора промышленности. А для остальной части промышленности может быть только рамочное регулирование промышленной политики. При этом, хотя в условиях смешанной экономики государственный и негосударственный сектора промышленности работают в одной экономической среде, некоторые параметры экономической среды не могут быть равными для всех предприятий, независимо от

форм собственности. Это должно быть учтено при институциональном оформлении государственной промышленной политики для различных хозяйственных структур.

а) Социо-эколого-экономическая государственная политика в государственном секторе промышленности может основываться на прямых рекомендациях при закупках промышленными предприятиями «зеленых» технологий, соответствующего оборудования и сырья, а также при контроле за направлением бюджетного финансирования программ по занятости населения, его переобучению и безопасности производства. Эта политика требует соответствующего институционального оформления.

б) Социо-эколого-экономическая государственная политика для сектора промышленности со смешанной собственностью на сегодня также не проработана в институциональном отношении. Нет четко обозначенных норм взаимодействия государства и бизнеса для обеспечения социо-эколого-экономической инвестиционной деятельности, налоговой политики, при разделении ответственности за причиняемый социо-эколого-экономический ущерб и т.д. Чтобы не сталкивались социальные и экологические интересы государства с экономическими

интересами субъектов негосударственных форм собственности, необходимо найти институциональное решение для реализации государственных социо-эколого-экономических интересов при учете экономических интересов частного предпринимательства, необходима также разработка законодательной базы, регламентирующей для обеих сторон условия страхования экологических рисков, уплаты экологических налогов и т.д.

в) Социо-эколого-экономическая государственная политика в отношении промышленных предприятий смешанной собственности с совместным российским и иностранным участием имеет свою специфику институционального оформления. Необходима разработка институтов с учетом тех законодательных актов, которыми регламентируется деятельность иностранного инвестора на российской территории, и внесением в них социо-эколого-экономических требований к участию в процессе производства на территории России.

г) Социо-эколого-экономическая государственная политика в отношении промышленных предприятий с частной российской собственностью при использовании только косвенных методов государственного регулирования нуждается в особо серьезной доработке институтов с учетом требований социо-эколого-экономической направленности инвестиций. Сегодня практически нет институциональной среды, в которой были бы увязаны интересы государства и частного бизнеса с учетом региональных и отраслевых особенностей в обеспечении социо-эколого-экономической направленности внедрения химико-технологических инноваций в целях устойчивого развития.

Слабая институциональная база перехода России к устойчивому развитию – сегодня серьезная проблема. Это тем более обидно, что Россия давно заявила о переходе к устойчивому развитию [3]. Уже более десяти лет отечественные авторы работают над содержанием

социо-эколого-экономических аспектов по таким направлениям, как: структурная, инвестиционная, налоговая, кредитно-финансовая политика устойчивого развития [4]. Анализируется и положительный опыт зарубежных стран. Социо-эколого-экономическая политика в развитых странах включает целую систему мер, направленных на социально-ориентированное и экономное использование национальных природных ресурсов с предпочтительным их использованием в своей перерабатывающей промышленности. Эта политика реализуется как на уровне государства, которое устанавливает законодательные нормы, так и на уровне компаний, которые берут на себя обязательства по соблюдению этих норм в корпоративной стратегии развития. При этом государство учитывает, что отдельная компания может не получать экономической отдачи от внедрения «зеленых технологий», тогда как в масштабе страны их преимущества очевидны, даже если они не всегда обретают четкую денежную оценку. К примеру, внедрение технологий по очистке сточных вод может повысить издержки фирм, но даст, в то же время положительный эффект в масштабах страны благодаря уменьшению заболеваемости населения из-за употребления загрязненной воды. Для целого ряда отраслей с высоким экологическим риском (к ним относится химическая и нефтеперерабатывающая промышленность) при использовании «зеленых» химико-технологических инноваций весьма проблематично получение конкурентных преимуществ от соблюдения природо-охранных норм. Например, при создании современного нефтехимического предприятия расходы на приобретение «зеленых» технологий и соответствующего оборудования не могут окупиться без повышения цен на свою продукцию. В таких отраслях соблюдение экологических требований повышает себестоимость продукции на 50-60%. И в этих отраслях все чаще за рубежом используется прямая помощь государства [5].

ЛИТЕРАТУРА:

1. РИО+20: будущее, которого мы хотим. <http://www.un.org/ru/sustainablefuture/>
2. 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. 75.
3. О Концепции перехода Российской Федерации к устойчивому развитию : указ Президента РФ от 01.04.1996. № 440.
4. Сухорукова С.М. Эколого-экономическое направление в России (XVIII – XXI в.в.). – М.: ООО Издательский Дом «Орион», 2010. С. 300–328.
5. Бахарева А. Экологическая политика промышленно развитых стран и России // Независимая газета. 17.01.2012.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СИСТЕМ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

**О.В. Кашина, ведущий инженер, М.В. Бушуев, соискатель,
А.В. Невский, профессор, В.А. Шарнин, проректор по научной работе,
заведующий кафедрой**

кафедра Общей химической технологии

Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: nevsky@isuct.ru

Рассмотрены особенности применения метода эксергетического анализа энергоресурсосберегающих систем водного хозяйства промышленных предприятий. Проведен анализ влияния изменения величины массовой нагрузки по загрязняющему веществу на изменение значения эксергии при смешивании водных технологических потоков.

The specific features of applying the exergy analysis method for the energy resource saving waterworks systems of industrial plants were considered. The analysis of the influence of changes in polluting substance mass loading value on changes in exergy value upon mixing water technological flows was carried out.

Ключевые слова: энергоресурсосбережение, водопотребление, водоотведение.

Key words: energy resource-saving, water consumption, wastewater disposal.

Одной из основных проблем, возникающих при организации энергоресурсосберегающих систем водного хозяйства промышленных предприятий, является поиск оптимального варианта разделения или смешивания индивидуальных водных потоков с целью их обработки, повторного использования очищенной воды или сброса сточных вод (СВ). Увеличение числа компонентов, присутствующих в жидкофазной системе обычно приводит к росту числа взаимодействий между этими компонентами. Таким образом, смешивание водных технологических потоков различного происхождения приводит к разбавлению (рассеиванию) токсичных ингредиентов. Это, в свою очередь, увеличивает энергетические и, следовательно, экономические затраты на последующую обработку воды. Рассматривая качественную сторону вопроса, желательно, насколько это возможно, избегать разбавления СВ и происходящего при этом рассеивания компонентов. Для количественной характеристики происходящих процессов необходим метод, позволяющий оценить степень рассеивания компонентов жидкофазной системы за счет разбавления водных потоков при их нецелесообразном смешивании. Весьма перспективным в этом случае является метод эксергетического анализа, в основе которого лежит оценка термодинамической характеристики – величины эксергии [1, 2]:

$$E_x = H - T_0 S, \quad (1)$$

где: H , S и T_0 – соответственно энтальпия, энтропия и абсолютная температура системы (индекс «0» означает состояние системы в условиях окружающей среды).

Связи, устанавливаемые в ходе эксергетического анализа между термодинамическими

параметрами и технико-экономическими показателями проектируемой водоиспользующей химико-технологической системы (ВХТС), дают возможность оценить эффективность функционирования последней, а также определить пути и способы повышения ее эффективности. Экологическое содержание получаемых при таком анализе оценок обусловлено, прежде всего, тем, что они основаны на расчете минимально необходимых материальных и энергетических затрат на реализацию исследуемого технологического процесса. В большинстве других методов для этих целей используют некоторые частные характеристики сравнения, по отношению к которым и оцениваются показатели изучаемого объекта; результаты подобного анализа, естественно, зависят от более или менее удачного выбора операций и объектов сравнения. Эксергетический анализ избавляет исследователя от необходимости подбора таких операций и объектов сравнения для действующих ВХТС, а для новых (проектируемых) позволяет выявить возможность их внедрения в производство путем сопоставления минимально требуемых затрат с имеющимися в наличии ресурсами.

Значение величины потери эксергии, ΔE_x , может быть использовано для определения снижения потенциала (эффективности) ВХТС в процессе объединения в производственных условиях индивидуальных водных технологических потоков различного состава. Величина потери эксергии в результате смешивания водных потоков может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta E_x = \Delta H + RT_0 \sum_i^n n_i \ln X_i \quad (2)$$

где: ΔH – теплота смешивания; n_i – молярный расход вещества, содержащегося в водном по-

токе, (моль/ч); X_i – мольная доля ЗВ, содержащегося в водном потоке.

Из практики известно, что потоки СВ в производственных условиях чаще всего являются достаточно разбавленными растворами (с концентрацией ингредиентов на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л). В этой связи с весьма незначительной потерей в точности можно сделать допущение об их идеальности, и величиной ΔH в уравнении 2 можно пренебречь. Тогда:

$$\Delta Ex = RT_0 \sum_i^n \left[\left(\frac{m_i}{M_{\theta_i}} \right) \ln \frac{(m_i / M_{\theta_i})}{\sum_j (m_j / M_{\theta_j})} \right] \quad (3)$$

где: m – массовый расход ингредиента загрязняющего вещества (ЗВ), содержащегося в водном потоке (кг/ч); M_{θ} – молекулярная масса вещества, содержащегося в водном потоке (кг); индекс i относится к данному виду компонента (ЗВ), а индекс j – к набору всех компонентов (ЗВ), содержащихся в водных потоках.

Значения расходов вещества, содержащегося в водном потоке, определяются технологическими параметрами. Если виды загрязняющих компонентов точно известны, тогда их мольные доли могут быть легко рассчитаны. Однако в силу разных причин точная молекулярная масса для каждого загрязняющего вещества может быть неизвестна, например, если расчет ведут по брутто-показателям (таким как взвешенные вещества или ХПК). Поэтому в первом приближении предположим, что все ингредиенты будут иметь одинаковую молекулярную массу. Эта аппроксимация возможна, так как для выбора последовательности процессов обработки водных потоков представляет интерес не истинное значение потери эксергии, а ее относительные величины для рассматриваемых вариантов. Тогда уравнение 3 можно записать в виде:

$$\Delta Ex = \frac{RT_0}{M_{\theta}} \sum_i^n \left[m_i \ln \frac{m_i}{\sum_j m_j} \right], \quad (4)$$

где: $M_{\theta_i} = M_{\theta_j} = M_{\theta}$.

Таким образом, вместо расчета абсолютной величины потери эксергии, ΔEx , можно оценить значение относительного изменения потери эксергии при смешении водных потоков, $\% \Delta E_x$:

$$\% \Delta E_x = \frac{\Delta E_x}{\Delta E_{x_{нач}}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где ΔE_x – изменение потери эксергии в процессе смешения водных потоков, определяемое как:

$$\Delta E_x = \Delta E_{x_{кон}} - \Delta E_{x_{нач}}, \quad (6)$$

где: $\Delta E_{x_{нач}}$ и $\Delta E_{x_{кон}}$ – эксергия жидкофазной

системы соответственно на входе в систему (до смешения) и на выходе из системы (после объединения индивидуальных потоков).

В качестве термодинамически обоснованных должны быть выбраны такие технологические схемы взаимодействия водных потоков, которым отвечают минимальные значения величины $\% \Delta E_x$.

Практическое использование величины относительного изменения потери эксергии при смешении водных потоков фактически предполагает сравнение значения эксергии объединенного водного потока с суммой значений эксергий индивидуальных потоков до их смешения.

Тогда дальнейшая схема расчета может быть предложена в следующем варианте.

Уравнение 4 удобнее записать в виде:

$$\Delta Ex = k \sum_i^n \left[m_i \ln \frac{m_i}{\sum_j m_j} \right], \quad (7)$$

где: $k = \frac{RT_0}{M_{\theta}}$ – константа при данной температуре; для расчета примем $T_0 = 293$ К, $M_{\theta_i} = M_{\theta_j} = M_{\theta} = 18$ кг (как для воды), $R = 8.314$ Дж/(моль·град).

В настоящее время исследователи, работающие в области применения эксергетического анализа ВХТС, учитывают, в основном, влияние изменения эксергии крупных потоков вещества и энергии в масштабе производства. Ранее [3-6] нами был проведен экологического-технологического анализ основных водопотребляющих технологических процессов предприятий по выпуску масложировой продукции (производства майонеза, растительного масла) и предложены технические решения по водоресурсосбережению в данной отрасли производства. В ходе данной работы с целью развития методологии проектирования целевых интегрированных ВХТС (И-ВХТС) была предложена методика учета влияния вклада изменения эксергии при смешивании индивидуальных (частных) потоков производственных подразделений (цехов, участков, технологических линий, единичного оборудования). Так, при проектировании И-ВХТС масложирового комбината нами предложено принимать во внимание данные технологических параметров не только для трех основных водных потоков: цеха по производству майонеза (ВХТС-1), экстракционного цеха производства растительного масла (ВХТС-2) и цеха рафинации производства растительного масла (ВХТС-3), но и для частных водных потоков этих подразделений (см. табл. 1). Такая декомпозиция общей структуры ВХТС производства имеет целью повышение надежности

результатов проектирования целевой И-ВХТС и расширяет возможности выбора при принятии решения об оптимальном варианте разделения – смешивания водных технологических потоков производства в целом.

В данном случае в качестве обобщающей характеристики (брутто-показателя) уровня загрязнения технологической воды в рассматриваемом производстве нами принят показатель химического потребления кислорода (ХПК) водной пробы. Начальные значения показателя ХПК (соответствующие концентрации кислорода – в миллиграммах кислорода на литр воды)

– на входе в соответствующую технологическую операцию, $C_{вх,j}$ – представляют собой рекомендуемые величины для технологической воды, используемой на отдельных операциях в масложировом производстве. Подстрочный индекс j относится к данной индивидуальной ВХТС. Конечные значения величины ХПК – на выходе из соответствующей технологической операции $C_{вых,j}$ – оценены нами по данным обследования и инвентаризации источников отведения отработанной технологической воды на действующих предприятиях.

Таблица 1. Исходные данные для проектирования структуры целевой И-ВХТС масло-жирового комбината.

№, п/п	Технологическая операция (частные водные потоки)	$Q_{в,j}, \text{ м}^3/\text{сут} / \text{м}^3/\text{ч}$	$C_{вх,j}, \text{ мг О}_2/\text{л}$	$C_{вых,j}, \text{ мг О}_2/\text{л}$	$m_j, \text{ кг/ч}$	$2m_j, \text{ кг/ч}$	$m_j/2, \text{ кг/ч}$
ВХТС-1		Производство майонеза					
1.	Мойка новой тары	65 / 4.643	5	180	0.813	1.626	0.4065
2.	Мойка возвратной тары	75 / 5.357	100	1500	7.500	15	3.75
3.	Промывка оборудования	10 / 0.714	500	30000	21.063	42.126	10.531
	Всего:	150 / 10.714			29.376	58.752	14.688
ВХТС-2		Экстракционный цех					
1.	Охлаждение паров растворителя при отгонке из шрота	140 / 10.000	5	100	0.95	1.9	0.475
2.	Отгонка растворителя из шрота	42 / 3.000	150	600	1.35	2.7	0.675
3.	Шламовыпариватель	14 / 1.000	300	800	0.5	1	0.250
4.	Мойка оборудования	8 / 0.571	500	30000	16.845	33.69	8.422
	Всего:	204 / 14.571			19.645	39.29	9.822
ВХТС-3		Цех рафинации					
1.	Охлаждение, сушка масла (барометрические воды)	50 / 3.571	5	100	0.339	0.678	0.169
2.	Промывка масла после щелочной нейтрализации	15 / 1.071	50	3000	3.159	6.318	1.579
3.	Разложение соапстоков, мойка оборудования и помещений	20 / 1.429	3000	8000	7.145	14.29	2.382
	Всего:	85 / 6.071			10.643	21.286	5.321
	Итого:	439 / 31.356			59.664	119.33	29.832

Масса ЗВ, перешедших в воду в результате ее контакта с технологическим оборудованием, соответствующая данному изменению значения ХПК в водном технологическом потоке – массовая нагрузка, m_j , очевидно, равна:

$$m_j = (C_{вых,j} - C_{вх,j}) \cdot Q_{в,j}, \quad (8)$$

где $Q_{в,j}$ – расход технологической воды из расчета двухсменной работы оборудования.

Для разработки оптимального технико-эколого-экономического варианта проекта целевой И-ВХТС нами проведен численный эксперимент, в задачу которого входило формирование

базы данных, состоящей из многовариантного набора параметров структуры проектируемой И-ВХТС. Расчет параметров И-ВХТС проводили с помощью разработанной нами информационной системы, включающей пакет прикладных программ [7].

Особый интерес представляет изучение влияния изменения массовой нагрузки ЗВ, содержащихся в водном потоке в ходе технологического процесса, на значение величины потери эксергии. Значения массовой нагрузки ЗВ определяются заданным интервалом технологи-

ческих параметров процесса и могут варьироваться в пределах данного интервала как в сторону уменьшения, так и увеличения. В табл. 1 в колонке 6 приведены значения массовой нагрузки, соответствующие принятым в данное время на производстве, а в колонках 7 и 8 – соответственно увеличенные и уменьшенные в

два раза. В ходе проведения численного эксперимента нами рассмотрено более тысячи вариантов разделения – смешивания водных технологических потоков в пределах допустимого варьирования величины массовой нагрузки ЗВ. Результаты расчетов приведены на рис. 1.

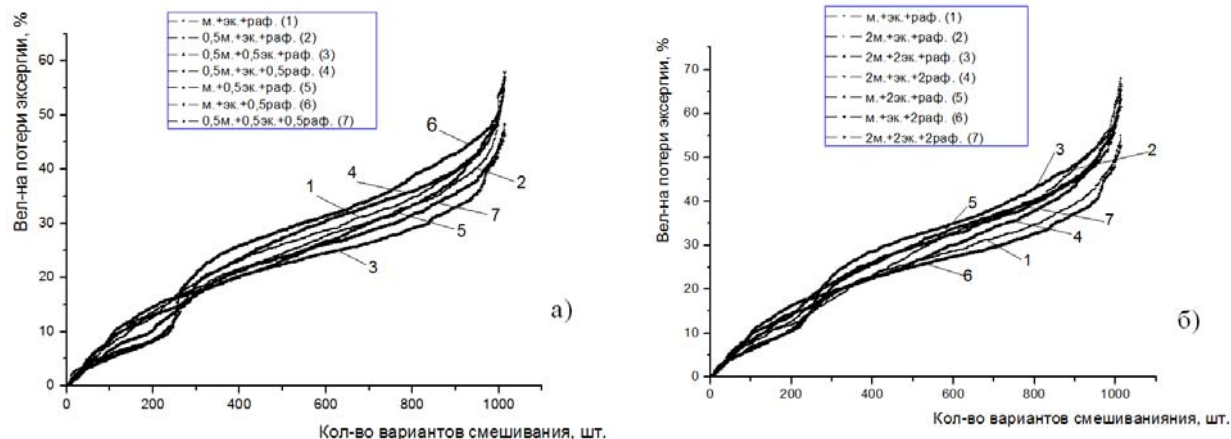


Рис. 1. Зависимость величины относительной потери эксергии от количества вариантов смешивания частных водных потоков:

- а) при уменьшении массовой нагрузки ЗВ в два раза по сравнению с исходным значением;
 б) при увеличении массовой нагрузки ЗВ в два раза по сравнению с исходным значением;
 обозначения: м. – производство майонеза; эк. – экстракционный цех; раф. – цех рафинации;
 коэффициенты 2 и 0.5 – означают соответствующие увеличение и уменьшение массовой нагрузки ЗВ по сравнению с исходным значением для рассматриваемых цехов.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при пошаговом изменении массовой нагрузки наблюдается точка перегиба на соответствующих зависимостях, которая лежит в области значений величины относительной потери эксергии 15–20% при количестве вариантов смешивания в диапазоне 260–280. Вероятно, этот диапазон вариантов смешивания является наиболее чувствительным, значимым и информативным для принятия решения об оптимальной структуре И-ВХТС. В качестве термодинамически обоснованных должны быть выбраны такие технологические схемы взаимодействия водных потоков, которым отвечают минимальные значения величины $\% \Delta E_x$. Именно в указанной области находятся низкие значения относительной потери эксергии, соответствующие наиболее благоприятным вариантам разделения – смешивания водных технологических потоков целевой И-ВХТС в рассматриваемом случае.

Представляется важным анализ полученных результатов при варьировании количества смешиваемых частных водных потоков производства. Из приведенных на рисунке зависимостей видно, что, если в области смешивания относительно небольшого количества водных потоков соответствующие кривые близко расположены друг относительно друга, то при увеличении вариантов смешивания – зависимости меняют положение относительно друг друга с наблюда-

емым увеличением расстояния между кривыми. Очевидно, это связано с более резким увеличением значений относительной потери эксергии в этих условиях. Как следствие, увеличение вариантов смешивания при росте количества участвующих в этом частных водных потоков, приводит к необходимости принятия решения о нецелесообразности с точки зрения термодинамики объединения водных технологических потоков рассматриваемых цехов в данных вариантах проектирования.

В табл. 2 приведены результаты расчета параметров структуры проектируемой И-ВХТС, соответствующие исходным данным, приведенным в табл. 1 (случай, без варьирования величины массовой нагрузки ЗВ относительно принятой в производстве). Видно, что низкие значения относительного изменения потери эксергии для случая смешивания технологических водных потоков экстракционного цеха и цеха рафинации ($\% \Delta E_x = 0.1015$), а также производства майонеза и цеха рафинации ($\% \Delta E_x = 0.2958$) обуславливают возможность принятия решения об их смешении.

Очевидно, что вариант смешивания водного потока экстракционного цеха с водным потоком производства майонеза является нежелательным в связи с максимальным значением относительного изменения потери эксергии ($\% \Delta E_x = 0.8630$). Аналогичная неблагоприятная ситуация наблюдается для варианта смешивания водных потоков всех трех производств ($\% \Delta E_x = 0.7167$).

Таблица 2. Расчет параметров структуры проектируемой И-ВХТС.

Производства	$m_{\text{комп.}}$ кг/ч	$m_{\text{воды}}$ кг/ч	$X_{\text{комп.}}$	$X_{\text{воды}}$	ΔE_x , кДж/ч	% ΔE_x
произв-во майонеза (м)	29.376	10714	0.002734	0.997266	-27433.2	
экстракционный цех (эк)	19.645	14571	0.001346	0.998654	-20231.1	
цех рафинации (раф)	10.643	6071	0.001750	0.998250	-10582.6	
смешивание (эк + раф)	30.288	20642	0.001465	0.998535	-30845.0	0.1015
смешивание (м + раф)	40.019	16785	0.002379	0.997621	-38128.3	0.2958
смешивание (м + эк + раф)	59.664	31356	0.001903	0.998097	-58662.5	0.7167
смешивание (м + эк)	49.021	25285	0.001935	0.998065	-48075,7	0.8630

Таким образом, при выборе окончательного, оптимального варианта объединения водных потоков цехов решающее значение должно иметь минимальное значение относительной потери эксергии для случая смешивания технологических потоков экстракционного цеха и

цеха рафинации. Этот вывод полностью подтверждается заключениями, сделанными в ходе проведенного выше анализа полученных данных при варьирования величины массовой нагрузки ЗВ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. – М.: Наука, 2004. 212 с.
2. Невский А.В., Ватагин В.С., Шарнин В.А., Усанова О.А., Бушуев М.В. Термодинамический подход к проектированию энергоресурсосберегающих химико-технологических систем водопотребления // Вестник Казанского технол. ун-та. 2010. № 2. С. 145–149.
3. Кашина О.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Экологические технологии: проектирование водосберегающей химико-технологической системы для масложирового производства // Инж. экология. 2007. № 1. С. 48–54.
4. Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Ресурсосберегающая химико-технологическая система водного хозяйства экстракционного цеха масложирового комбината // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 98–101.
5. Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Проектирование водной ресурсосберегающей химико-технологической системы цеха рафинации масложирового производства // Экология и промышленность России. 2008. № 5. С. 15–17.
6. Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Ресурсосберегающая система водопотребления и водоотведения масложирового комбината // Экология и промышленность России. 2009. № 2. С. 16–18.
7. Бушуев М.В., Кашина О.В., Невский А.В., Шарнин В.А. Разработка информационной системы эксергетического анализа при проектировании ресурсосберегающих технологических процессов // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 69–76.

e-mail: mandychIA@pochta.ru

По данным Федеральной службы государственной статистики за 2009 год, централизованный водопровод отсутствует в 11% городов и 53% сельских населенных пунктов. В Российской Федерации около 40% водопроводных сетей нуждаются в замене, при этом

ежегодно меняется не более 1.5% водопроводных сетей. Степень износа основных фондов, задействованных в распределении, сборе и очистке воды, на конец 2009 года составила 53.8% [2].

В Российской Федерации не проходят очистку 7% сточных вод. Из сточных вод, проходящих очистку, до нормативных требований доводится 46%. Одна треть канализационных сетей нуждается в замене, при этом в 2009 году было заменено только 0.4% общей протяженности сетей. Значительное влияние на состояние окружающей среды оказывают аварии в системе сетей канализации. По одной аварии в год происходит почти на каждом 5-м километре канализационной сети [1].

Неудовлетворительное состояние систем водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод вызвано недостаточным финансированием отрасли. Для эффективного развития этого сектора в России необходимо привлечение частного бизнеса к управлению системами коммунальной инфраструктуры и стимулирование частных инвестиций в их реконструкцию и модернизацию.

В России вся выручка сектора водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод в 2009 году составляла 300 млрд. рублей, при этом капитальные затраты составили лишь 11 процентов операционных расходов организаций, осуществляющих свою деятельность в секторе водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод.

Строительство реконструкция и модернизация систем водоснабжения, водоотведения и очистки сточных вод, предполагают проведение ряда работ, и в связи с ограниченностью ресурсов (предельный (прогнозный) объем финансирования Программы в 2011–2017 г.г. за счет бюджетных ассигнований федерального бюджета составит 9 млрд. руб.) и необходимостью минимизации затрат, важно не только контролировать выполнение работ, но и иметь возможность их оптимизировать. И в данном случае можно воспользоваться сетевыми планами [1].

Главным достоинством использования сетевых планов для управления сложными системами взаимосвязанных работ должна являться возможность управления в динамике. Условия выполнения работ, входящих в сетевой план, как правило, могут меняться: люди, ресурсы, взаимозависимость работ могут не позволить начать или продолжать выполнение работ в запланированные сроки, задержать их, или, наоборот, появляется возможность начать работы раньше или ускорить их выполнение. Управление должно принимать решения, учитывая эти изменения. Такими решениями могут быть изменение финансирования, перераспределение трудовых ресурсов, исполь-

зование методов стимулирования в процессе реализации программы «Чистая вода». Именно сетевой график позволяет наглядно проследить взаимосвязь параметров работ и происходящих событий, изменение различных видов резервов работ и найти оптимальные решения ситуаций.

Традиционные методы расчета сетевых планов не позволяют управлять ими в динамике оперативно и принимать необходимые оптимальные решения в силу сложностей с разработкой программ расчета и корректировки сетевых графиков. Такие программы являются индивидуальными для каждого сетевого плана и соответственно программа их расчета тоже является индивидуальной.

Использование оптимизационного метода расчета сетевых графиков позволяет избавиться от этих сложностей, делает алгоритм расчета стандартным и, следовательно, предполагает возможность использования стандартных программ оптимизации (линейного или квадратичного программирования) для нахождения решений. Достоинством оптимизационного метода расчета является также возможность расчета сетевого графика в различные периоды реального времени. Кроме того, оптимизационный метод позволяет использовать различные методы корректировки сетевых планов в динамике, включая оптимизацию ресурсов, выбор оптимального варианта аутсорсинга и т.п.

В оптимизационный алгоритм расчета ранних сроков свершения событий сетевого графика в динамике включается ограничение (или несколько ограничений), связанное с текущим временем t :

$$F = pc_n \rightarrow \min$$

где $pc_1 = t$ – ограничение, связанное с фиксированием текущего времени от начала выполнения работ сетевого плана;

$$pc_j \geq pc_i + t_{ij}$$

где i и j – индексы событий, которые непосредственно связаны с событием j работой или зависимостью, $i = 1, 2, \dots, n-1$, $j = 1, 2, \dots, n$; pc_n – ранний срок свершения заключительного события; t – текущее время от начала выполнения работ сетевого плана; pc_i и pc_j – ранние сроки свершения i -го и j -го события; t_{ij} – планируемое время выполнения работы ij .

Все ранние сроки свершения событий, кроме первого, являются переменными модели.

Модель расчета для ранних сроков свершения событий в начальный момент времени выполнения комплекса работ будет иметь вид:

$$F = pc_n \rightarrow \min$$

$$pc_1 = 0$$

$$pc_j \geq pc_i + t_{ij};$$

$$i = 1, 2, \dots, n-1;$$

$$j = 1, 2, \dots, n.$$

Ниже представлена оптимизационная модель расчета условного сетевого графика в

момент времени 0 (рисунок):

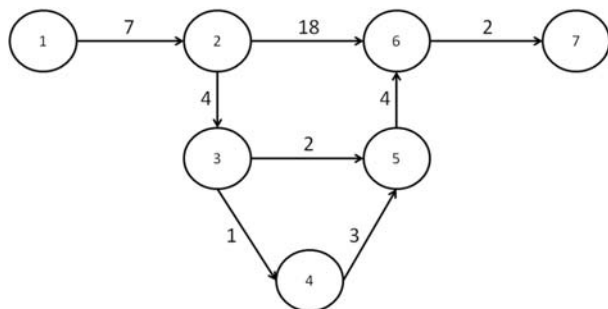


Рис. Модель расчета условного сетевого графика в момент времени 0.

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_1 = 0; pc_1 + 7 \leq pc_2; pc_2 + 4 \leq pc_3; \\ pc_3 + 1 \leq pc_4; pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; \\ pc_2 + 18 \leq pc_6; pc_5 + 4 \leq pc_6; \\ pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Решение данного сетевого графика с использованием Excel дает следующие результаты:

$$pc_2 = 7; pc_3 = 11; pc_4 = 12; pc_5 = 15; \\ pc_6 = 25; pc_7 = 27.$$

Эти результаты определяют параметры начала, окончания и резервов работ в единственном случае, если все запланированное выполняется в точном соответствии с планом, что практически случается редко. Поэтому в модель сетевого графика в случае возникновения каких-либо отклонений от плана, приходится вносить коррективы, и эти коррективы могут существенно изменить представление о связи взаимозависимости работ, событий, о параметрах и резервах работ.

Рассмотрим возможные ситуации, которые могут иметь место в реальности, и схемы корректировки модели расчета сетевого плана.

1. Прошло 4 дня, самая первая работа 1-2 задержалась на 1 день. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_1 = 4; pc_1 + 4 \leq pc_2; pc_2 + 4 \leq pc_3; \\ pc_3 + 1 \leq pc_4; pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; \\ pc_2 + 18 \leq pc_6; pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Решение данного сетевого графика дает следующие результаты:

$$pc_2 = 8; pc_3 = 12; pc_4 = 13; pc_5 = 16; \\ pc_6 = 26; pc_7 = 28.$$

Изменились критический путь, параметры всех событий и работ, так как задержалась работа критического пути, которая по-прежнему является критической работой сетевого плана, но частные резервы не критических работ 3-5 и 5-6 не изменились.

2. Прошло 8 дней, работа 1-2 выполнялась по плану и закончилась. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 8; pc_2 + 4 \leq pc_3; pc_3 + 1 \leq pc_4; \\ pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; pc_2 + 18 \leq pc_6; \\ pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Так как работа 1-2 завершилась, то она исключается из модели и текущее время связано с событием 2 и работами, которые могут выходить из этого события.

Решение данного сетевого графика повторило предыдущее решение:

$$pc_2 = 8; pc_3 = 12; pc_4 = 13; pc_5 = 16; \\ pc_6 = 26; pc_7 = 28.$$

3. Прошло 9 дней, работы 2-6 и 2-3 выполнялась по плану. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 9; pc_2 + 3 \leq pc_3; pc_3 + 1 \leq pc_4; \\ pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; pc_2 + 17 \leq pc_6; \\ pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Изменилось только время выполнения-завершения работ 2-3 и 2-6, связанных с событием. Решение данного сетевого графика практически повторило предыдущее решение:

$$pc_2 = 9; pc_3 = 12; pc_4 = 13; pc_5 = 16; \\ pc_6 = 26; pc_7 = 28.$$

pc_2 показывает в данном случае текущее время.

4. Прошло 10 дней, работы 2-6 и 2-3 не выполнялись. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 10; pc_2 + 3 \leq pc_3; pc_3 + 1 \leq pc_4; \\ pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; pc_2 + 17 \leq pc_6; \\ pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Изменилось только текущее время. Решение данного сетевого графика практически повторило предыдущее решение:

$$pc_2 = 10; pc_3 = 13; pc_4 = 14; pc_5 = 17; \\ pc_6 = 27; pc_7 = 29.$$

Изменились критический путь и параметры работ, но частные резервы двух работ 3-5 и 5-6 не изменились, так как на величину критического пути они пока не влияют

5. Прошло 13 дней, работы 2-6 выполнялась по плану, работа 2-3 завершилась. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 13; pc_3 = 13; pc_3 + 1 \leq pc_4; \\ pc_3 + 2 \leq pc_5; pc_4 + 3 \leq pc_5; pc_2 + 17 \leq pc_6; \\ pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Текущее время теперь определяет ранние сроки выполнения или завершения работ, выходящих из обоих событий. Исключено из модели ограничение, связанное с работой 2-3. Решение данного сетевого графика практически повторило предыдущее решение:

$$pc_2 = 13; pc_3 = 13; pc_4 = 14; pc_5 = 17; \\ pc_6 = 27; pc_7 = 29.$$

6. Прошло 18 дней, при выполнении работы 2-6 сэкономлено 3 дня, завершились работы 3-4, 3-5, 4-5, работа 5-6 не началась. Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 18; pc_5 = 18; pc_2 + 6 \leq pc_6; \\ pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Текущее время теперь определяет ранние сроки выполнения или завершения работ, выходящих из событий 2 и 6. Исключены из модели ограничения, связанные с работами 3-4, 3-5, 4-5. Решение данного сетевого графика:

$$pc_2 = 18; pc_5 = 18; pc_6 = 24; pc_7 = 26.$$

На три дня сократился критический путь, изменились параметры работ и событий.

7. Прошло 18 дней, при выполнении работы 2-6 сэкономлено 3 дня, завершились работы 3-4, 3-5, 4-5, работа 5-6 не началась.

Модель имеет вид:

$$F = pc_7 \rightarrow \min$$

$$pc_2 = 18; pc_5 = 18; pc_2 + 6 \leq pc_6;$$

$$pc_5 + 4 \leq pc_6; pc_6 + 2 \leq pc_7.$$

Текущее время теперь определяет ранние сроки выполнения или завершения работ, выходящих из событий 2 и 6. Исключены из модели ограничения, связанные с работами 3-4, 3-5, 4-5. Решение данного сетевого графика:

$$pc_2 = 18; pc_5 = 18; pc_6 = 24; pc_7 = 26.$$

На три дня сократился критический путь, соответственно изменились параметры работ и событий.

Аналогично можно построить оптимизационные динамические модели сетевого плана для расчета поздних сроков свершения событий.

В начальный момент времени такая модель

будет иметь вид:

$$F = pc_1 \rightarrow \max$$

$$pc_n = T$$

$$pc_i \geq pc_j - t_{ij};$$

$$j=2, \dots, n; i=1, \dots, n-1$$

где pc_n – поздний срок свершения заключительного события; T – плановое время завершения выполнения работ сетевого плана; pc_j – поздний срок свершения j -го события; pc_i – поздний срок свершения каждого i -го события; t_{ij} – планируемое время выполнения работы ij .

Расчет поздних параметров сетевой модели в сочетании с ранними параметрами с использованием оптимизационной модели и стандартных программ оптимизации позволяет быстро узнать критические сроки параметров плана, в том числе их максимальные резервы, их изменение в связи с динамическими коррекциями, и построить эффективную программу управления исследуемым процессом. А это очень важно в свете необходимости привлечения внебюджетных средств. В 2011 – 2017 годах предельный (прогнозный) объем финансирования Федеральной целевой программы «Чистая вода» за счет всех источников финансирования составит 331.8 млрд. рублей, из них 313.8 млрд. рублей, средства привлеченные из внебюджетных источников [1].

ЛИТЕРАТУРА:

1. www.fcp.economy.gov.ru
2. www.gks.ru

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПТИМИЗАЦИИ ВОДООЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Г.А. Самбурский, доцент

кафедра Эколого-экономического анализа технологий МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: gesamb@yandex.ru

Рассмотрены возможности эколого-экономической оптимизации систем водоотведения за счет изменения технических требований, предъявляемых к очистному оборудованию. Показана возможность увеличения инвестиционной привлекательности проектов совершенствования процессов очистки сточных вод.

The possibilities of optimizing water removal systems by changing the technical requirements for the purification equipment are considered. The possibility of investment attractiveness increase in projects of improving sewage treatment processes is shown.

Ключевые слова: водоочистка, водоотведение, нормирование, модернизация.

Key words: wastewater treatment, water removal, standardizing, modernization.

Процессный подход для управления качеством продукции и охраной окружающей среды требует оптимизационных решений на каждой стадии. Существующее на предприятиях очистное оборудование не всегда обеспечивает необходимую очистку стоков, а применение дополнительных методов очистки упирается в стоимость и тормозит их внедрение, поскольку в современных условиях на первый план выходит получение прибыли. Традиционный же подход к решению задачи заключается в применении очистного оборудования со значительным запасом по универсальности, что также вступает в противоречие с экологическими требованиями к предприятиям.

Рассмотрим общую схему очистки сточных вод (СВ), представляющую собой последовательность блоков транспортировки, очистки воды и накопительных резервуаров (рис.1), каждый из которых можно оценить по ряду параметров. Например, качество очищенной воды,

энергопотребление, воздействие на окружающую среду, себестоимость очистки и т.п. Рассматривая технологии в области водоотведения, можно определить для каждого критерия предельно достижимое значение. Так, при качестве СВ, находящемся в пределах, заданных в табл. 1, эти нормативы могут быть достигнуты с помощью известных в России технологий [1]. Некоторые параметры, такие как допустимые уровни сброса очищенных стоков в водоемы, воздействие на окружающую среду, могут определяться региональными нормативными актами. Заметим, что регламентация для всей страны в рамках, например, «рыбохозяйственных» нормативов [2], зачастую заканчивается неудачей в регионах, т.к. по некоторым параметрам эти нормативы требуют от предприятия более высокого качества очистки сточной воды, по сравнению с качеством воды при водозаборе, что не соответствует экономическим возможностям предприятия.

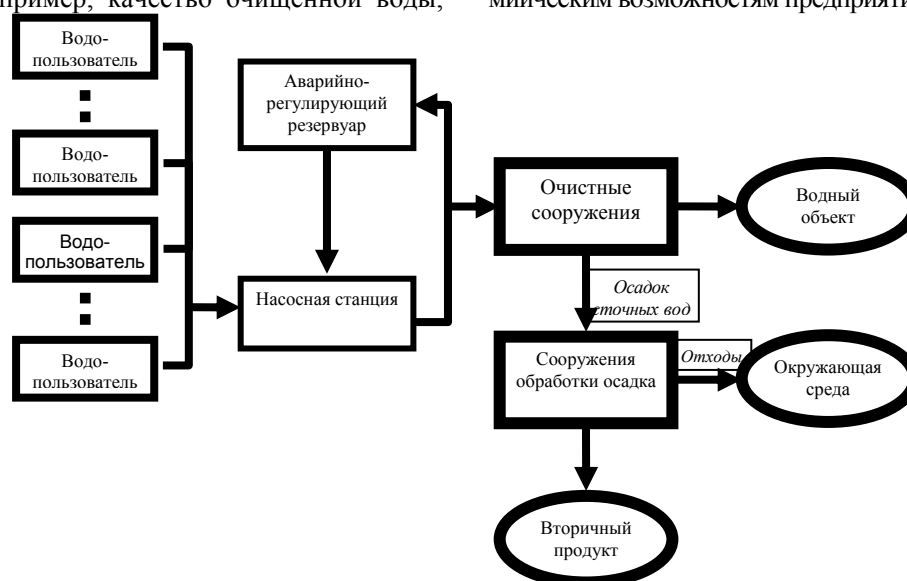


Рис. 1. Общая схема системы водоотведения.

Требования к осадку сточных вод (утилизация которых превращается в самостоятельную экологическую проблему) также могут определяться региональными нормативами (можно требовать, чтобы осадок сточных вод

был обработан до уровня отходов 4 класса опасности). Предельное значение стоимости очистки сточных вод и обработки осадка может также определяться региональными нормативами. В России эта величина колеблется от 5.5

руб. до 12 руб. за 1 куб. м. сточной воды.

Однако показано [3], что на гальваническом производстве при замене компонентов применяемых электролитов на более безопасные, а также за счет применения различных схем и режимов промывки, можно резко изменить как состав, так и объем сточных вод. Стоки конкретного гальванического цеха не являются раз и навсегда заданными даже при условии неизменной производственной программы. А если можно изменить объем и состав стоков, значит

можно изменить требования, предъявляемые к очистному оборудованию, расширяется выбор и облегчается внедрение нового очистного оборудования, появляется более широкая возможность организации локальных систем очистки и существенно облегчается совершенствование работы существующих на предприятии станций очистки. Варьируя состав и объем промывных и сточных вод, можно добиться адаптации производства практически к любому очистному оборудованию.

Таблица 1. Возможные требования по очистке СВ.

Наименование загрязняющих веществ	Концентрация загрязняющих веществ, мг/л	
	СВ, поступающие на очистные сооружения	очищенные СВ
рН	7.1-8.7	6.5-8.5
Взвешенные вещества	240	8
БПК _{полн}	250	3,0
БПК ₅	167	2,8
ХПК	500	21
Азот аммонийный (N-NH ₄ ⁺)	25	0.39
Азот нитратный (N-NO ₃ ⁻)	-	9.1
Азот нитритный (N-NO ₂ ⁻)	-	0.02
Фосфаты (P-PO ₄ ⁻)	12	0.6÷0.7 (0.2 - при очистке с использованием реагента)
Coli-индекс	2·10 ⁵	Не более 100

Для обоснования вопросов совершенствования систем очистки возможна очень простая иллюстрация, учитывающая как составляющую модернизации, так и инновационный аспект [1]. На рис. 2 приведены соотношения удельной стоимости обработки сточной воды и удельных затрат в системах водоотведения, где: А – существующая в данном регионе стоимость обработки СВ; А_и – стоимость обработки СВ, которая может быть достигнута при проведении модернизации производства и работ по адаптации и энергосбережению.

Обозначим: А_и – стоимость обработки СВ, которая достигается при реализации инновации, т.е. при внедрении новых знаний, патентов, изобретений, неиспользованных ранее технологий. В – себестоимость обработки СВ, существующая в данном регионе; В_и – себестоимость обработки СВ, которая может быть достигнута при проведении модернизации производства и работ по адаптации и энергосбережению и В_и – себестоимость обработки СВ, которая достигается при реализации инновации, т.е. при внедрении новых знаний, патентов, изобре-

тений, неиспользованных ранее технологий. Разницу между удельной стоимостью и удельной себестоимостью считаем удельной прибылью и обозначаем, соответственно, С, С_и, С_и. На основе приведенных показателей уже можно делать вводные стартовые оценки инвестиционной привлекательности проекта совершенствования для оборудования очистки СВ.

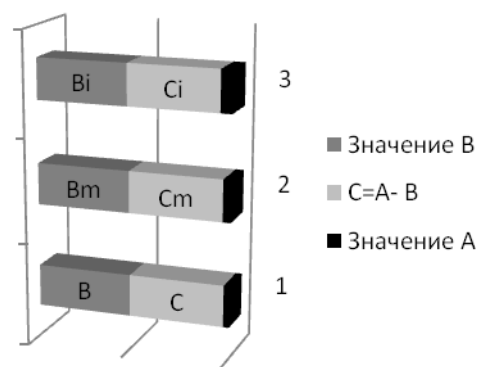


Рис. 2. Возможное соотношение удельной стоимости и удельных затрат для водоотведения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пупырев Е.И. Об инновациях в области водоснабжения и водоотведения // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2010. № 9. С. 4–12.
2. Самбурский Г.А. Практические вопросы эксплуатации и модернизации сооружений очистки сточных вод. Новое в сооружениях очистки сточных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. № 1. С. 10–13.
3. Павлов Д.В., Варакин С.О., Колесников В.А. Обратное водоснабжение промышленных предприятий // Сантехника. 2010. № 2. С. 30–35.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ ФЕСТИВАЛЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ТВОРЧЕСТВА МОЛОДЕЖИ ЗАПАДНОГО АДМИНИСТРАТИВНОГО ОКРУГА ГОРОДА МОСКВЫ

e-mail: amu@lenta.ru

28 мая 2011 г. в МИТХТ им. М.В. Ломоносова состоялся III Фестиваль научно-технического творчества молодежи Западного административного округа, проходивший при поддержке Префектуры ЗАО и Департамента семейной и молодежной политики г. Москвы.

Основной задачей Фестиваля являлось выявление актуальных разработок по самым разным тематикам, а также стимулирование и дальнейшее развитие научного творчества студентов и аспирантов высших образовательных учреждений, молодых ученых научно-производственных предприятий, а также учащихся лицеев и школ.

Свои научные разработки представили обучающиеся из МИТХТ им. М.В. Ломоносова, МИРЭА, МГУ им. М.В. Ломоносова и других образовательных учреждений ЗАО, а также молодые ученые из НПО им. С.А. Лавочкина и ГКНПЦ им. М.В. Хруничева.

On the 28th of May 2011 the III Festival of scientific-technical creative work of young people took place in the MITHT named after Lomonosov. The Festival was sponsored by the Prefecture of the West Administrative District (WAD) and the Department of family and youth policy of Moscow.

The researches were represented by students from MITHT, MIREA, MSU named after Lomonosov, and others, and young scientists from FSUE SPA named after Lavochkin, SCSPC named after Khrunichev.

Ключевые слова: фестиваль, научно-техническое творчество молодежи, научные исследования, Западный административный округ Москвы.

Key words: festival, scientific-technical creative of young people, scientific research, West Administrative District of Moscow.

УДК 623.6

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ РАДИОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

**В.И. Байков, аспирант, П.В. Страхов, аспирант,
Р.М.Ф. Салихджанова, профессор**

*Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)*

e-mail: baykovvi@gmail.com

Ключевые слова: автоматизация, контроль, диагностика, цифровые модули, аналоговые модули, цифроаналоговые модули.

подавляющее большинство доступных в настоящее время АСКиД, объединяющих в своем составе средства контроля и диагностики цифровых и аналоговых модулей (ОК), построены либо с использованием средств измерения оригинальной разработки, интегрированных в оригинальную аппаратуру, изначально предназначенную для контроля цифровых устройств, либо используют унифицированные средства широкого применения для контроля и диагностики как аналоговой, так и цифровой частей контролируемого ОК.

В первом случае номенклатура и возможности используемых средств измерения оказываются весьма ограниченными, не позволяющими охватить чрезвычайно широкий круг задач измерения параметров электрических сигналов. Более того, зачастую предлагаемые средства измерения являются несертифицированными и несовместимыми с универсальными измерительными приборами по применяемым интерфейсам удаленного доступа.

Во втором случае необходимая адаптация унифицированных средств широкого приме-

нения требует значительных трудозатрат для каждого конкретного ОК, что в условиях многономенклатурного мелкосерийного производства приводит к неприемлемо большой трудоемкости решения всего комплекса задач по контролю и диагностике широкой номенклатуры ОК.

Подход к построению АСКиД АС5-4 позволяет обеспечить:

- проблемную ориентированность комплекса для решения задач контроля и диагностики;
- открытую модульную архитектуру АСКиД, независимую от применяемого управляющего компьютера и наличия в его составе специализированных интерфейсов;
- возможность построения рабочих мест, максимально адаптированных к кругу решаемых задач, условиям применения (эксплуатации) и квалификации пользователя;
- независимость использования прикладных программ контроля (ППК) от конкретного конструктивного исполнения измерительных средств и АСКиД в целом.

УДК 543.422

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИКАТИОНА С АНИОННЫМИ ЛИПОСОМАМИ В ГЕЛЕОБРАЗНОЙ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И.М. Дейген*, студент, А.В. Сыбачин**, к.х.н.,
А.А. Ярославов**, д.х.н., Е.В. Кудряшова*, д.х.н.

*кафедра Химической энзимологии

**кафедра Высокомолекулярных соединений МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: i.m.deygen@gmail.com

Ключевые слова: липосомы, поликатион, ИК-спектроскопия биомолекул.

Липосомы, стабилизированные полимерами, на сегодняшний день представляют большой интерес для современной биотехнологии в качестве перспективных носителей для лекарственных препаратов. Их применимость обусловлена, в первую очередь, биосовместимостью и нетоксичностью.

Взаимодействие полимера и липосом в данной работе изучалось на примере смешанных анионных липосом на основе дипальмитоилфосфатидилхолина (ДПФХ) и кардиолипина (КЛ) с поликатионом – алкилированным поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВП). В зависимости от содержания кардиолипина могут образовываться как липосомы в жидкокристаллической фазе (ЖК) (при 10% КЛ), так и в гелевой (при 20% КЛ). Для двух таких агрегатных состояний следует ожидать два разных типа взаимодействий с поликатионом (ПК). Для изучения структуры указанных комплексов применяли метод ИК-спектроскопии.

Методом ИК-спектроскопии было изучено изменение микроокружения функциональных групп липосом при фазовом переходе из гелеобразного в ЖК-состояние. Было обнаружено, что при повышении температуры полосы поглощения ацильных цепей претерпевают высокочастотный сдвиг, свидетельствующий о росте подвижности гидрофобных хвостов. Полоса поглощения карбонильной группы претерпевает низкочастотный сдвиг, связанный с повыше-

нием степени гидратации.

Обнаружено, что характер взаимодействия ПК с гидрофобной областью липидного бислоя различен для ЖК липосом и липосом в гелевой фазе. При взаимодействии ПЭВП с липосомами в состоянии геля, поликатион адсорбируется неравномерно на поверхности липосом, связываясь с фосфатной и карбонильной группами молекул кардиолипина (это отражается на спектре высокочастотными сдвигами данных групп), что приводит к образованию дефектов, в которые поликатион может помещать свои петли. В этом случае при взаимодействии с ПЭВП наблюдается уменьшение подвижности ацильных цепей в бислое, что следует из низкочастотного сдвига валентных колебаний ацильных групп.

При взаимодействии поликатиона с ЖК липосомами, ПЭВП не проникает в гидрофобную часть, связываясь на поверхности бислоя фосфатной и карбонильной группами молекул кардиолипина.

Таким образом, в данной работе методом ИК-спектроскопии было напрямую продемонстрировано образование комплекса электростатической природы липосом с поликатионом. Определены основные центры связывания полимерной молекулы с фосфолипидным бислоем. Обнаружены структурные отличия между комплексами, образованными ПЭВП с липосомами в ЖК и гелевой фазе.

УДК 629.78.015

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕЖПЛАНЕТНЫХ ТРАЕКТОРИЙ ПЕРЕЛЕТА В БЛИЖАЙШЕЕ ОКОЛОСОЛНЕЧНОЕ ПРОСТРАНСТВО С ПРОМЕЖУТОЧНЫМИ ГРАВИТАЦИОННЫМИ МАНЕВРАМИ У ПЛАНЕТ

А.С. Ежов, инженер

ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»

e-mail: antonezh.mai@yandex.ru

Ключевые слова: межпланетный перелет, гравитационный маневр, оптимизация, околосолнечное пространство.

Обеспечение минимума приращения скорости космического аппарата (КА) позволяет сэкономить массу топлива, направленную на

проведение активных участков, что, в свою очередь, позволяет увеличить массу полезной нагрузки, доставляемой на конечную около-

солнечную орбиту. Поэтому постановка задачи исследования формулируется следующим образом: оптимизировать межпланетные траектории перелета в ближайшее окосолнечное прост-

ранство с промежуточными гравитационными маневрами у планет по критерию минимума суммарной характеристической скорости (максимума массы научной аппаратуры):

$$F(t_{CT}, t_{GMi}, \gamma_i) = \Delta V_{PA3G}(t_{CT}, t_{GMi}) + \sum_{i=1}^N \Delta V_{GMi}(t_{CT}, t_{GMi}, \gamma_i), i = 1 \dots N,$$

при условии соблюдения следующих ограничений: $T_{\Sigma} \leq 8$ лет, $4R_{\square} \leq R_{\pi} \leq 40R_{\square}$, $i - \max$,

где t_{CT} – дата старта с Земли; t_{GMi} – дата проведения i-го гравиманевра; γ_i – угол поворота вектора скорости при i-м гравиманевре; ΔV_{PA3G} – скорость разгона КА с опорной орбиты ИСЗ; ΔV_{GMi} – скорость собственной ДУ КА при проведении i-го гравиманевра; T_{Σ} – суммарное время перелета; R_{π} – радиус перигелия конечной окосолнечной орбиты; $R_{\square}$ – радиус Солнца; i – наклонение конечной окосолнечной орбиты к плоскости эклиптики.

Расчет участка траектории перелета осуществляется путем решения задачи Ламберта, либо, если требуется повторный облет планеты в той же точке орбиты, путем решения задачи «повторного облета». Одним из преимуществ

методики «повторного облета» является возможность последовательно увеличивать наклонение траектории КА к плоскости эклиптики, что важно для изучения полярных областей Солнца.

Характеристики рассчитанных траекторий.

Схема полета	Старт	$R_{\pi}, R_{\square}$	T_{Σ} , лет	ΔV_{GM} , км/с	V_{PA3G} , км/с	i , °
В-В-В-В-В-В	13.05.2015	40	5.5	1.3	3.81	26.3
В-3-3-Ю	16.03.2020	10	7	0.81	3.67	90

Далее, на рисунке, представлена схема полета с промежуточными гравитационными маневрами у Венеры.

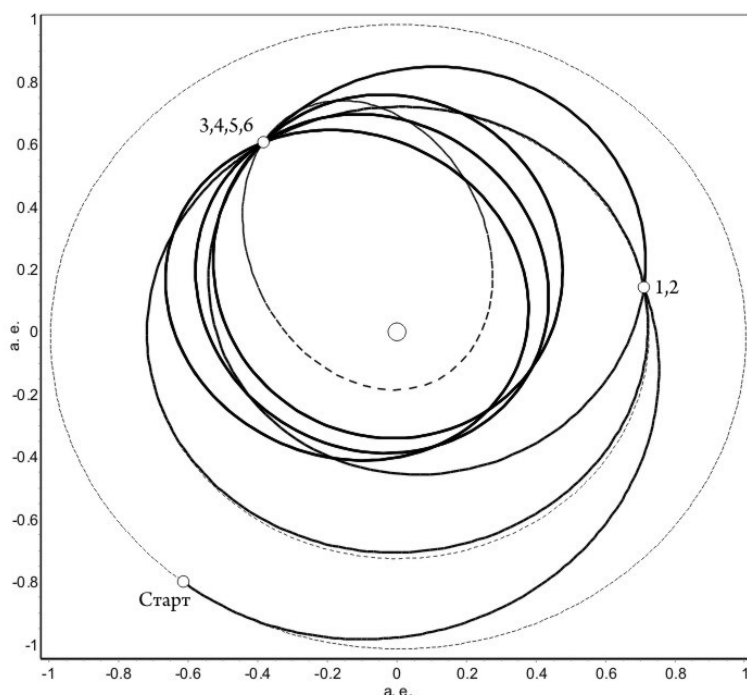


Схема полета «В-В-В-В-В-В».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Малышев В.В., Пичхадзе К.М., Усачов В.Е., Тычинский Ю.Д. Методы и алгоритмы синтеза и оптимизации вариантов миссии в ближайшее окосолнечное пространство. – М.: Изд-во МАИ, 2006.
2. Малышев В.В., Пичхадзе К.М., Усачов В.Е. Системный анализ вариантов миссии и синтез программы прямых исследований ближайшего окосолнечного пространства. – М.: Изд-во МАИ, 2006.

УДК 538.30:538.566.2:621.372

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ НАНОСЕКУНДНЫХ СИГНАЛОВ ЧЕРЕЗ ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ СРЕДЫ

М.Н. Илюшечкин, аспирант, Г.Р. Измаилова, магистр

И.Ф. Будагян, профессор

*Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)
e-mail: hexvoltt@gmail.com*

Ключевые слова: наносекундный сигнал, среда распространения, метаматериал, моделирование.

Рассматриваются процессы распространения наносекундных сигналов через естественные (полупроводящие, плазменные) и искусственные среды (метаматериалы), с визуализацией результатов вычислений.

В радиолокационной технике применение наносекундных сигналов позволяет обеспечить высокое разрешение измерений и повысить скорость передачи данных [1]. В общем случае наносекундные сигналы обладают эффективной шириной спектра порядка нескольких ГГц, что обуславливает качественно иную картину их распространения по сравнению с сигналами, обычно применяемыми в радиолокации [2].

Исследовано падение сигнала из вакуума на слой (среду, включая метаматериалы) некоторой толщины, отделяемый от окружающего пространства плоскими границами раздела, которые характеризуются коэффициентами отражения и прозрачности. В зависимости от параметров сигнала и среды распространения, характеристики отражения и прохождения (про-

сачивания) сигнала сквозь слой различны. Интерес представляет нахождение параметров (в частности, толщины слоя, нормированного к длительности распространяющегося сигнала), при которых достигается высокая степень отражения, просачивания при сохранении формы сигнала.

Метаматериалы – это материалы с отрицательными электромагнитными параметрами, в том числе с отрицательным коэффициентом преломления, благодаря чему обладают рядом уникальных свойств, в частности, в антенной технике и радиолокации [3]. Исследование их свойств актуально и с точки зрения распространения наносекундных сигналов.

Привлечение средств ЭВМ позволяет не только упростить трудоемкий вычислительный этап, но и наглядно визуализировать физику процесса, а также осуществлять автоматизированный подбор параметров среды распространения и наносекундного сигнала, обеспечивая их согласование.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лазоренко О.В., Черногор Л.Ф. Сверхширокополосные сигналы и физические процессы // Радиофизика и радиоастрономия. 2008. Т. 13. № 2. С. 166–194.
2. Будагян И.Ф., Илюшечкин М.Н. Моделирование процессов отражения наносекундных сигналов от различных сред // Электросвязь. 2011. № 5. С. 27–31.
3. Слюсар В. Метаматериалы в антенной технике: история и основные принципы // Электроника: наука, технология, бизнес. 2009. № 8. С. 66–70.

УДК 629.78.015

ПЛАНИРОВАНИЕ НАБЛЮДЕНИЙ КОСМИЧЕСКОГО РАДИОИНТЕРФЕРОМЕТРА СПЕКТР-Р

***А.И. Калашников, начальник сектора, **Д.В. Моисеев, доцент**

**ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»*

***Московский авиационный институт*

e-mail: alex-aka@mai.ru

Ключевые слова: радиоастрономия, астрономические наблюдения, планирование, оптимизация, расписание, динамическое программирование, фиксированные и нефиксированные интервалы.

В докладе рассматривается задача планирования процесса наблюдений за радиоисточниками на примере международного проекта «РадиоАстрон», который представляет собой наземно-космический радиоинтерферометр с плесом порядка 300 тыс. км. Процесс наблюдений складывается из одновременной види-

мости небесных источников наземной сетью радиотелескопов и космическим телескопом. Наблюдения могут проводиться при выполнении определенных требований к высоте полета КА, длине базы интерферометра, составу наземной сети радиотелескопов. Также при нахождении интервалов видимости учитывается

влияние Солнца, Луны и Земли на возможность наблюдения, а также ориентации КА. Для наземного телескопа учитывается угол возвышения небесного источника. Для решения задачи была разработана объектно-ориентированная модель функционирования космического радиоинтерферометра, которая была реализована в программном обеспечении, позволяющем находить возможные интервалы видимости заданных объектов. Модель движения орбитального телескопа основана на аналитических или численных методах, учитывающих влияние Луны, Солнца и несферичности Земли. Методы выбираются исходя из требований к точности и длительности интервала планирования.

Окна видимости служат исходными данными для задачи планирования. В работе проводится анализ полученных исходных данных и

методов решения задачи планирования. Рассматривается метод динамического программирования применительно к задаче планирования астронаблюдений. Приводится общая и частная постановка задачи. В общей постановке время начала наблюдения каждого объекта не фиксировано, в частной постановке его удастся зафиксировать, исходя из требований к наблюдению. Полученные алгоритмы планирования реализованы в программном комплексе, обеспечивающем нахождение плана наблюдений в автоматическом и диалоговом режиме.

Предлагаемый подход к решению задачи планирования позволяет автоматизировать процесс формирования оперативного плана астронаблюдений согласно определенному критерию, выбираемому из предложенного списка.

УДК 615.456.4

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НООТРОПНОГО ПРЕПАРАТА СЕМАКС И ВКЛЮЧЕНИЕ ЕГО В МИКРОЧАСТИЦЫ ЛИПИДНОЙ И ПОЛИМЕРНОЙ ПРИРОДЫ

Е.А. Кононова, студентка, Г.М. Сорокоумова, доцент

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: iojek@mail.ru

Ключевые слова: семакс, мультиламеллярные везикулы, полимерные микрочастицы.

Семакс – модифицированный фрагмент адренокортикотропного гормона [1], обладающий выраженным ноотропным эффектом. Основным недостатком Семакса является его неустойчивость в биологических средах, имеющих протеолитическую активность. Одним из наиболее эффективных способов повышения устойчивости пептида является его включение в микрочастицы липидной и полимерной природы. Целью данной работы было получение таких частиц, содержащих Семакс.

Нами был проведен сравнительный анализ методик количественного определения Семакса в растворе – реакцией с 2,4,6-тринитробензолсульфокислотой (ТНБС) и методом Лоури-Фолина. Показано, что предпочтительным является метод с ТНБС. Определен коэффициент распределения пептида в системе липиды–вода, равный 30 ($\lg K_d = 1.48$). Полученные данные говорят о сродстве Семакса к липидной фазе и возможности встраивания его в липидный бислой. Были получены комплексы пептида с фосфатидилхолином (ФХ) при различных значениях pH среды и различных массовых соотношениях липиды–Семакс. Выяснили, что в комплекс с ФХ включается 5–60% препарата в зависимости от pH, а массовое соотношение не влияет на степень включения пептида. Это говорит о том, что включение идет в основном за счет электростатических взаимодействий, хотя Семакс и обладает сродством к липидам.

Следующим этапом было включение Семакса в микрочастицы из биodeградируемого сополимера молочной и гликолевой кислот. Микрочастицы получали методом двойной эмульсии типа вода–масло–вода [2], используя в качестве стабилизатора поливиниловый спирт (ПВС) в различных массовых концентрациях. Оказалось, что в микрочастицы включается 30–50% пептида, а концентрация ПВС почти не влияет на включение Семакса. Затем использовали ПВС разных молекулярных масс и методом фотонно-корреляционной спектроскопии определили объемное и количественное распределение полученных стабильных микрочастиц по размерам. Показано, что наибольшее количество частиц нанодиапазона получается при использовании низкомолекулярного ПВС (MW 14 000–24 000). Тем не менее, размеры основной массы частиц лежат в микрометровом диапазоне.

Кинетику выхода Семакса из полученных частиц изучали с использованием ячейки Франца. Рецепторными растворами послужили буфер трис-HCl (pH 7.4) и вода, подкисленная HCl (pH 2) – модели сред плазмы крови и желудка, соответственно. Определяли содержание Семакса в пробах по методу с ТНБС. Показали, что за 2 ч при pH 7.4 из частиц вышло 70.8% пептида, а при pH 2 – 18.3%.

Следующим этапом работы было варьирование условий получения частиц для обеспече-

ния их меньших размеров: во внутреннюю водную фазу был добавлен стабилизатор Poloxamer 188, а диспергирование проводили при частоте 24 000 об/мин. Полученные сферические частицы имели размеры 135 нм–3.89 мкм, но агрегировали при хранении в суспендированном состоянии более суток. Для получения суспензии с меньшим разбросом частиц по размеру и предотвращения их

быстрой агрегации нами были проведены фильтрация и лиофилизация.

После редиспергирования порошка-лиофилизата в дистиллированной воде определили размеры частиц и степень включения Семакса. Полученные частицы имели размеры в пределах 120–400 нм, причем в них включилось 82.5% пептида.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Немерский А.В. // Неотложная терапия. 2004. № 3-4.
2. Трошкина О.А., Селищева А.А., Сорокоумова Г.М., Новиков С.В., Шведа В.И. // Вопросы биол., мед. и фарм. химии. 2008. № 2. С. 31–33.

УДК 577.1:615; 577.1:615.28

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ НАНОЧАСТИЦ ТРИТЕРПЕНОИДОВ БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ

М.С. Кудрин, студент, А.П. Каплун, профессор

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zhekzo_89@mail.ru

Ключевые слова: наночастицы, дисперсия, тритерпеноиды, бетулин, адъювант, стабильность дисперсий.

Повышение биодоступности плохо растворимых в воде лекарственных субстанций является серьезной проблемой. Решить проблему растворимости позволяет использование водных дисперсий наночастиц, включающих гидрофобные субстанции. Подобные препараты можно использовать и для внутривенного введения. Ранее в нашей лаборатории был найден способ получения сферических аморфных наночастиц (САНЧ) из тритерпеноидов лупанового ряда, входящих в состав березовой коры. Так как наночастицы состоят из гидрофобных веществ (бетулина, лупеола и кофеата бетулина), их можно использовать для солюбилизации гидрофобных лекарственных субстанций. Так, было продемонстрировано, что в САНЧ можно загрузить доксорубин, рифабутин, рифампицин, диэтилстилбэстрол, ресвератрол и др. в значительных количествах (5–20%). Но метод получения САНЧ имеет недостатки: в результате получаются очень разбавленные дисперсии, они недостаточно стабильны, наряду со сферическими частицами образуются нанокристаллы. Всё это сильно ограничивает возможность использования нанодисперсий в медицинских целях.

Целями работы были оптимизация условий, при которых возможно получение стабильных дисперсий САНЧ из тритерпеноидов березовой коры, и оптимизация технологии. Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи: выявить зависимость между составом частиц и морфологией САНЧ, найти условия получения совершенных САНЧ с минимальными объемами растворителей, сконструировать

прибор для получения САНЧ по непрерывной технологии.

Исследовались смеси, полученные экстракцией различными растворителями, и экстракты различных частей коры. В результате было показано, что фактором, определяющим стабильность нанодисперсий, является содержание кофеата бетулина и других полифенолов. Известно, что дисперсии, имеющие высокий дзета-потенциал ($>|30|$ мВ) очень стабильны. САНЧ имеют дзета-потенциал -50 мВ, что, очевидно, является следствием локализации на поверхности САНЧ указанных соединений, которые при физиологических рН существенно ионизированы.

Собрана установка непрерывного получения дисперсий САНЧ, состоящая из двух насосов, камеры смешения с магнитной мешалкой и узла упаривания. Надежность конструкции позволяет применять ее в повседневной лабораторной практике.

Кроме того, было изучено влияние эффекта гало (использование первоначально образующихся зародышей САНЧ для формирования зрелых наночастиц) на морфологию наночастиц. Основываясь на данном исследовании, был разработан метод ступенчатого приготовления САНЧ, который позволяет получать дисперсии с большим содержанием действующего вещества, что уменьшает расход воды практически в два раза и дает снижение на 15% энергозатрат и времени упаривания. Использование данной находки позволило получить 12 л высококонцентрированной дисперсии САНЧ для биологических испытаний их в качестве иммунологических адъювантов.

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ЧЕРЕЗ СТРУКТУРИРОВАННУЮ МЕМБРАНУ

А.В. Кульбянок, студентка, Ю.С. Мардашев, профессор

кафедра Физической и аналитической химии

Московский педагогический государственный университет

e-mail: asusha89@yandex.ru

Ключевые слова: энтропия, пористая мембрана, компьютерная модель, транспорт молекул, градиент, симпорт, антипорт, симметричная мембрана, асимметричная мембрана.

Важным методом в технологическом процессе очистки отходов является мембранные методы [1].

Техническое решение может быть оценено с позиции затраченного на процесс времени. Для анализа используется усредненный параметр, каковым является энтропия.

Построение модели реального процесса начинается с выбора математической структуры, удачно эксплицирующей необходимые свойства объектов. Кроме того, в настоящее время мембраны используются для расшифровки генома человека [2].

В нашем случае эксперимент осуществляется на основе компьютерной модели пористой мембраны, что позволяет моделировать процесс транспорта молекул через мембрану.

Методика эксперимента описана в [3]. Рассматриваются 2 ящика, разделенных мембраной, в которые вводится определенное количество частиц. Частицы совершают броуновское движение, их проницаемость регулируется градиентом концентраций и длиной свободного

пробега. В начале каждого эксперимента задается структура, т. е. число и форма пор в мембране. За окончание эксперимента принимается уравнивание общего и парциального химических потенциалов молекул. При этом фиксируется время тепловой релаксации. Все результаты можно наблюдать в динамике, результат представлен в таблице и графиках.

В данной работе исследуются молекулы разной формы: кубической и сферической. В работе варьировалось направление градиента отдельных частиц. За симпорт принят тот случай, когда градиенты разных частиц совпадают, а антипорт, когда не совпадают. Симметричная мембрана, в которой и слева и справа число пор данной формы одинаково; асимметричная мембрана, в которой число пор определенной формы слева и справа не одинаково.

Оценка энтропии проводилась на базе уравнений, приведенных в работе [4] $\left(\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_t} \right)$.

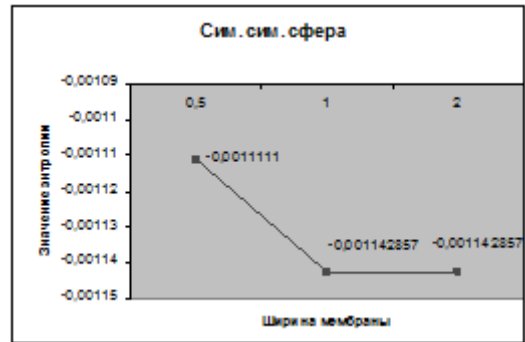
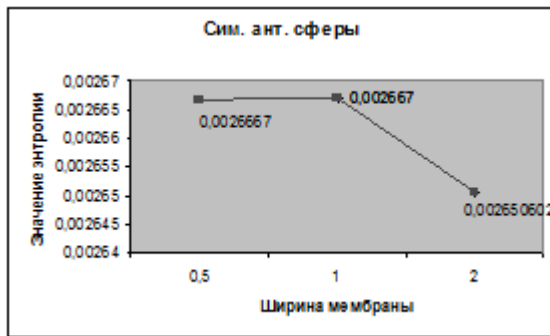
Зависимость изменения энтропии от симметрии мембраны и направления градиента.

Номер опыта	Направление градиента	Тип мембраны	Значения энтропии (условные единицы)	
			сферы	куб
1	симпорт	асимметричная	-0.00114	-0.002404
2	симпорт	симметричная	-0.00114	-0.00215
3	антипорт	асимметричная	0.002667	-0.002203
4	антипорт	симметричная	0.002667	-0.00204
5	симпорт	ассимметричная	*2	-0.00143
			: 2	-0.00143
6	симпорт	симметричная	*2	-0.00114
			: 2	-0.00111
7	антипорт	асимметричная	*2	0.00267
			: 2	0.00267
8	антипорт	симметричная	*2	0.00265
			: 2	0.00267

*2 – ширина мембраны увеличена в 2 раза

: 2 – ширина мембраны уменьшена в 2 раза

Для сферических частиц приведены графическая зависимость симпорт и антипорт по ширине мембраны (рис. 1, 2).

**ВЫВОДЫ:**

- для сферических частиц при изменении направления градиента значение энтропии отличается даже по знаку, иначе изменение энтропии незначительное;
- для кубических частиц большое значение имеет тип и ширина мембраны. Это объясняется тем, что для кубической формы большую роль

играет трение, поэтому ширина мембраны для кубических частиц более существенна, чем для сферических.

Выражаем благодарность аспиранту кафедры дискретной математики МПГУ Иванникову Д.И. за помощь в составлении программ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Платэ И.Э. Мембранные технологии – авангардное направление развития науки и техники XXI века // Мембраны. 1999. № 1.
2. Черч Д. Каждому – по геному // Мир науки. 2006. № 4. С. 31.
3. Мардашев Ю.С., Иванников Д.И., Махоткин А.Ю., Королева М. Эволюция энтропии при прохождении молекулярных образований через пористую мембрану // Объединенный научный журнал. 2007. № 17.
4. Пригожин И.Р., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.

УДК 536.24:536.46

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОЭНЕРГОСИЛОВЫХ УСТАНОВОК НА ТВЕРДОМ ТОПЛИВЕ

***Ю.А. Лёвушкин, начальник сектора, **А.Н. Бобров, доцент,**

****А.В. Сухов, профессор**

**ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»*

***кафедра Э1 «Ракетные двигатели» МГТУ им. Н.Э. Баумана*

e-mail: y.a._levushkin@mail.ru

Ключевые слова: ракетный двигатель на твердом топливе, микротехнология, микродвигатель, горение, регулирование.

Создание малых летательных аппаратов (менее 10 кг) авиационного и космического назначения ведется целым рядом организаций в США, европейских странах, в Японии и Китае, что делает актуальным разработку микродвигателей (МД) (силовых установок) для их управления. С этой целью целесообразно рассмотреть микроэнергосиловые установки (МЭСУ) на твердом топливе (ТТ) благодаря их надежности и конструктивной простоте. Работа посвящена сравнительному анализу характеристик разрабатываемых МЭСУ на ТТ.

В последнее десятилетие широкое распространение за рубежом получила микротехнология. Она позволяет создавать изделия с размерами элементов от 20 до 1000 мкм, включающие не только микроэлектронные, но и микромеханические компоненты, например, микромеханические датчики и преобразователи. Комплексный подход к изготовлению узлов различного назначения малогабаритных изде-

лий позволяет рассматривать микротехнологию как возможный инструмент для создания МЭСУ на ТТ.

В открытых публикациях упоминается ряд проектов создания МЭСУ на ТТ, представляющих собой батарею (матрицу) МД однократного включения. Конструктивно батарея МД представляет собой трехслойный «сэндвич»: кремний/стекло/кремний. Первый слой – подложка с микрорезисторами для инициации горения топлива, второй слой имеет отверстия (камеры сгорания), заполненные ТТ, а третий слой так же перфорирован, причем отверстия выполняют функцию сопел. Слои совмещаются в монолитный пакет, и каждая камера сгорания заполненная ТТ (и взрывчатым веществом (ВВ)), с соответствующим воспламенителем и соплом представляет собой отдельный МД. В США над этим проектом работает группа специалистов из Калифорнийского технологического института. Во Франции аналогичный проект разраба-

тывают ученые из Национального центра научных исследований. Альтернативой является наш проект МЭСУ со структурированным зарядом (СЗ) ТТ. Предлагаемый заряд имеет двух- или трехмерную структуру из малогабаритных зарядов-таблеток с воспламенителями и представляет собой модернизацию известного секционного (таблетизированного) заряда. Как показали наши исследования, изготовление СЗТТ возможно на базе модифицированной нами пленочной технологии.

Сравнительный анализ характеристик рассмотренных МЭСУ на ТТ позволил сделать некоторые выводы. Достигнутая разрядность образцов матрицы МД составляет 15 – 36 двигателей не предел для зарубежной технологии, наша схема МЭСУ по числу таблеток ТТ не

уступает. В матрице МД применяются иницирующие ВВ – стифнат свинца (ТНПС) или смесь глицидил азиды полимера (GAP) с перхлоратом аммония (ПХА) и цирконием, поэтому удельный импульс выше чем у ТТ (2-3 км/с), но применение ВВ снижает надежность МЭСУ. По нашим оценкам, импульс тяги при включении одного МД составляет 0.1–15 мН×с, что укладывается в полученный нами диапазон ~0.015–15 мН×с. В заключении следует отметить, что по проведенным оценкам разрабатываемая за рубежом МЭСУ обладает меньшей по сравнению с нашей схемой массовой эффективностью, поскольку коэффициент массового совершенства конструкции батареи МРД (Мкдв/Мтт) составляет примерно 1.8–2.25, а альтернативной МЭСУ со СЗТТ существенно менее: ~0.1–1.

УДК 629.78

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ОШИБОК ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ РАДИОЛОКАТОРА С СИНТЕЗИРОВАННОЙ АПЕРТУРОЙ АНТЕННЫ КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ НА РАЗРЕШЕНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ СНИМКОВ

А.Г. Лобанов, инженер, К.А. Занин, ведущий научный сотрудник

ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»

e-mail: khsm@laspace.ru

Ключевые слова: дистанционное зондирование Земли, радиолокация, синтезирование апертуры антенны, позиционирование космического аппарата, разрешение снимков, математическое моделирование.

Радиолокатор с синтезированием апертуры антенны (РСА) космического базирования на сегодняшний день является одним из наиболее функциональных средств получения информации о поверхности Земли. Особенности методики формирования радиолокационных изображений (РЛИ) в системах с РСА предполагают знание закона относительного движения фазового центра антенны радиолокатора и точек земной поверхности с высокой точностью. Это условие устанавливает связь между кинематикой полета космического аппарата и радиотехническими вопросами построения РСА, а также приводит к необходимости анализа зависимости результатов работы космической системы с РСА от точности определения положения носителя в пространстве.

Наиболее эффективным методом исследования таких систем на начальных этапах разработки является математическое моделирование. В частности, построение математической модели космической системы с РСА и ее программная реализация позволяют провести анализ качества работы системы путем получения РЛИ наземной цели с заданными характеристиками, определения его разрешения по критерию Рэлея и последующей статистической обработкой результатов моделирования.

Результатом проведенного исследования являются требования точности, которым должна отвечать система позиционирования космического аппарата с РСА для обеспечения достаточной информативности получаемых снимков.

УДК 541.182.642:543.424:546.32'151:547.813

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА И УСЛОВИЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА ЕГО СПЕКТР ГКР

***Ю.С. Пестовский, аспирант, **И.А. Будашов, научный сотрудник**

**кафедра Химической энзимологии МГУ им. М.В. Ломоносова*

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

e-mail: organics@mail.ru

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние, золотые наночастицы, антитела, полиэлектролиты, реагент Элмана.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, SERS) обладает рядом

уникальных возможностей, которые делают ее перспективным методом исследования широко-

го класса биомолекул. Прежде всего, это связано с высокой чувствительностью метода. Спектроскопия ГКР все более широко применяется в качестве метода детекции в иммуноанализе. Наиболее высокая чувствительность достигается при использовании золотых или серебряных наночастиц с иммобилизованным красителем.

Нами разработан способ иммобилизации 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной кислоты) (ДТНБ) на поверхности золотых наночастиц со средним диаметром 45 нм. Данный краситель ковалентно связывается с поверхностью золота и имеет интенсивный характеристический максимум при 1325–1340 см⁻¹, соответствующий нитрогруппе. Известна методика его иммобилизации на поверхности золотых наночастиц, проводимой в этиловом спирте, что может привести к осаждению наночастиц. В нашей работе был предложен способ проведения реакции в воде, как в присутствии, так и в отсутствие буферных растворов. При этом имеет большое значение состав буферного раствора, так как некоторые часто используемые компоненты, в частности, трис, дестабилизируют наночастицы. Повышение концентрации ДТНБ приводит к возрастанию интенсивности сигнала, однако в ряде случаев наблюдается некоторое повышение погрешности его определения.

Для получения наночастиц с целью их использования в спектроскопии ГКР требуется

наличие способа их контроля по интенсивности характеристического максимума. При высушивании раствора наночастиц интенсивность получаемого сигнала сильно варьирует при переходе от одной точки на образце к другой. Известно также, что золотая поверхность обладает способностью усиления сигнала ГКР. Однако слой золота, напыленный на поверхности стекла, обладает высоким фоном.

Необходимым требованиям удовлетворяет электростатическая адсорбция наночастиц на поверхности алюминия, обработанной раствором хлорида полидиметилдиаллиламмония (ПДДА). Нанесение ПДДА проводилось из водного раствора в присутствии солей – KCl и KI – и без них. В случае использования раствора ПДДА, содержащего KI, интенсивность сигнала выше, что позволяет рекомендовать данный метод для контроля наночастиц.

Нанесение раствора наночастиц на нитроцеллюлозу обладает такими преимуществами, как отсутствие стадий предварительной обработки и промывки поверхности, быстрота подготовки образца и более высокая интенсивность сигнала. Полученные результаты демонстрируют возможность использования данного альтернативного метода контроля получаемых наночастиц, а также открывают перспективы создания нитроцеллюлозных иммунохроматографических тест-полосок с использованием полученных наночастиц.

УДК 621.453:621.457

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИБРИДНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ НА ТВЕРДОМ ГОРЮЧЕМ В ИЗДЕЛИЯХ «ГКНПЦ ИМЕНИ М.В. ХРУНИЧЕВА»

**И.В. Пшеничников, инженер-конструктор III кат,
Ю.А. Лёвушкин, начальник сектора**

ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»
e-mail: y.a._levushkin@mail.ru

Ключевые слова: гибридный ракетный двигатель, твердое горючее, жидкий окислитель, гетерогенное горение, регулирование.

Развитие средств выведения полезной нагрузки (ПН) обусловлено изменением предъявляемых к ним требований вследствие изменения массовых характеристик ПН, увеличением точности выведения, снижением уровня воздействия от ракетносителя (РН) на ПН. Изменения требований приводят к необходимости, во-первых, модернизировать существующие ракетные двигатели (РД), с целью повышения удельных характеристик и увеличения диапазонов регулирования параметров, а во-вторых, к созданию новых РД. Возможным подходом к разработке новых РД с улучшенными характеристиками является комбинация в них разных принципов действия. Яркий пример такого подхода – это хорошо известные гибрид-

ные ракетные двигатели (ГРД). Исследования в этом направлении проводятся с 30-ых годов прошлого века и в настоящее время не потеряли актуальности. Известны схемы ГРД на твердом горючем (ТГ) и жидком (или газообразном) окислителе, которые занимают «промежуточное» положение по характеристикам между жидкостными и твердотопливными РД. Работа посвящена качественной оценке перспектив применения ГРД на ТГ в изделиях ГКНПЦ им. М.В. Хруничева.

Принцип действия ГРД на ТГ и жидком (или газообразном) окислителе заключается в горении заряда ТГ при омывании его поверхности окислителем. При этом ТГ – смесь полимерного связующего и порошкообразного

металлического горючего (ПМГ), например, Al, Mg, Be, а окислитель – кислород, фтор. Применение горючего в твердой фазе существенно упрощает конструкцию и повышает надежность двигателя, а окислитель в жидкой или газообразной фазе позволяет реализовать регулировку тяги изменением расхода. По данным литературы удельный импульс в зависимости от топливных пар для ГРД составляет 2000–3500 м/с. Время работы достигает 80–100 с и более.

На основе анализа характеристик и конструктивных схем возможно сформулировать несколько выводов о целесообразности применения ГРД на ТГ в изделиях ГКНПЦ им. М.В. Хруничева. Возможность полетной регулировки тяги, а также многократность включения свидетельствует о целесообразности применения ГРД в качестве

маршевого двигателя верхних ступеней РН, разгонных блоков (РБ) и межорбитальных буксиров (МБ). Для этой цели наибольший интерес представляет гибридное топливо с большей энергетикой – полимер с ПМГ и кислород. Но применение ТГ с ПМГ приведет к повышенному уровню концентрации конденсированной фазы (до 20–30% по массе) в продуктах сгорания, что не всегда допустимо. Удельный импульс ГРД существенно выше, чем у газовых двигателей, но изменение параметров импульса (времени выхода на режим и выключения) по мере выгорания свода заряда ТГ и увеличения свободного объема камеры сгорания снижает эффективность применения в системах ориентации и стабилизации РБ и МБ. Таким образом, отмеченные особенности позволяют рассматривать ГРД на ТГ в качестве маршевого двигателя РБ и МБ.

УДК: 621.357.2+669.234

ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В.И. Ревун, студентка, О.В. Чернышова, доцент

кафедра Химии и технологии редких рассеянных элементов МИТХТ им. М.В. Ломоносова

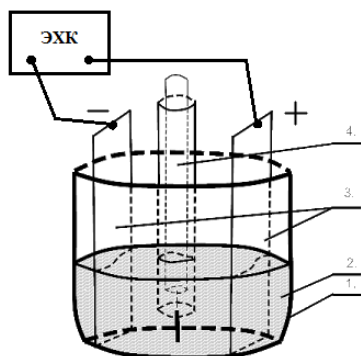
e-mail: nechaeva_mi@mail.ru

Ключевые слова: смывные растворы, палладий, электрохимический способ, контролируемый потенциал.

Количество производственных отходов, которые часто содержат ценные компоненты, в нашей стране с каждым годом все возрастает, причем перерабатывается только 5–8% всех отходов. Переработка отходов позволяет решить ряд важнейших проблем: сохранение невозполнимых природных ресурсов; улучшение экологической обстановки; повышение производства редких металлов; создание малоотходных технологий [1].

Целью данной работы является переработка азотнокислых смывных растворов производства печатных плат, содержащих палладий, электрохимическим методом.

Эксперименты проводили на опытной установке, схема которой представлена на рисунке.



Опытная установка:

1 – электролитическая ванна; 2 – электролит;
3 – электроды; 4 – электрод сравнения.

Электролизер состоит из электролитической ванны с тремя электродами: катодом (в ходе экспериментов были использованы различные типы катодов: графитизированный войлок (ТУ 1915-002011250473-97) и титановая пластина марки ВТ-01), графитовым анодом и хлорид-серебряным электродом сравнения. Электрохимический комплекс «ЭХК-1012» (ООО ИП «Тетран»), реализующий некомпенсационный способ измерения потенциала, предназначен для проведения исследований (снятие поляризационных и деполяризационных кривых) и технологических процессов при контролируемых параметрах.

Перед началом электролиза были сняты поляризационные и деполяризационные кривые, позволяющие определить возможность протекания электрохимических процессов на электродах и области, в которых эти процессы протекают. По данным этих кривых были определены оптимальные параметры проведения процесса электроосаждения палладия, позволяющие получить металлический концентрат высокой степени чистоты (99.6%).

Показано, что производительность процесса, проведенного на катодах с развитой поверхностью (графитизированный войлок), выше более чем в 2 раза, чем производительность процесса, проведенного на титановой пластине.

На основе результатов исследования предложена технологическая схема переработки

смывных растворов производства печатных плат, основанная на электролизе с постоянным потенциалом, отличающаяся тем, что позволяет получить металлический палладий чистотой

99.6% с высоким извлечением (98.5%) с минимальным количеством технологических операций по сравнению с существующими технологиями переработки таких растворов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология. – М.: ИКЦ Академкнига, 2003.

УДК 629.78

УПРАВЛЕНИЕ ГЕОСТАЦИОНАРНЫМ КОСМИЧЕСКИМ АППАРАТОМ НА УЧАСТКЕ УВОДА НА ОРБИТУ ЗАХОРОНЕНИЯ

Е.В. Руднева, инженер-конструктор II категории, Ю.Л. Кузнецов, д.т.н.

*ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»
e-mail: babakina_ev@mail.ru*

Ключевые слова: космический аппарат, участок увода на орбиту захоронения, электроэнергия, бортовые системы, корректирующий импульс, огневое время корректирующего импульса.

Каждый космический аппарат имеет конечный срок активного существования. После выполнения целевой функции на орбите он должен быть уведен на орбиту захоронения. На этапе увода на орбиту захоронения возникают особенности в работе бортовых систем, которые необходимо учитывать при управлении.

На этом участке полета ретранслятор и система обеспечения тепловых режимов полезной нагрузки отключены, работает только служебный борт. Следовательно, при отсутствии тени на витке двигательная установка может работать без ограничений в потреблении энергии, а для аппарата, имеющего плазменную двигательную установку, допускается работа двух двигателей. Корректирующие импульсы при условии отсутствия тени могут выполняться без перерыва.

При наличии тени на витке время работы двигателей рассчитывается с учетом длительности тени, а время, в течение которого после

тени нельзя включать двигатели, находится в прямой зависимости от длительности тени.

Двигательная установка не работает постоянно, плазменные двигатели включаются на определенное время, называемое огневым временем. При отсутствии тени максимально допустимое огневое время корректирующего импульса определяется разрешенной глубиной разряда аккумуляторной батареи и избытком тока, приходящего от солнечной батареи при неработающих двигателях. При наличии тени на витке максимально допустимое огневое время корректирующего импульса определяется с учетом длительности тени.

В итоге определены факторы, которые необходимо учитывать при управлении геостационарным космическим аппаратом на участке увода на орбиту захоронения и выработаны методы парирования неблагоприятных условий, что позволит планомерно завершить целевую функцию аппарата на орбите.

УДК 62-51 + 543

ДИСТАНЦИОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОБООТБОРОМ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Е.В. Солдатов, ассистент, А. Аветистов, аспирант,

Д.В. Миськов, ассистент, Д.И. Давлетчин, доцент

*Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики (МГТУ МИРЭА)
e-mail: damir2000@mail.ru*

Ключевые слова: вольтамперометрия, полярограф, система дистанционного мониторинга, пробоотбор, дистанционное управление.

В системе автоматизации процесса пробоотбора применяются устройства, имеющие своей целью сформировать производственную среду заданного состава. Такие устройства называются дозирующими устройствами. Задача, решаемая дозирующим устройством, состоит в подаче в технологический аппарат заданного количества вещества, а пробоотборного устройства – в отборе из технологического аппа-

рата заданного количества вещества. Все существующие сегодня системы управляются микроконтроллерами с возможностью настройки параметров пробоотбора непосредственно с помощью предусмотренных конструкцией элементов управления и индикации: различное количество клавиш и жидкокристаллических дисплеев. В конструкции, предлагаемой нами, предполагается использование персонального

компьютера с заложенным в него программным обеспечением, позволяющим контролировать все параметры работы системы экологического мониторинга и технологического контроля. Процесс пробоотбора запускается либо по прямому сигналу ЭВМ, либо по изменению потока жидкости в сточной трубе. В обоих случаях работа пробоотборного механизма должна быть согласована с механизмом пробоподготовки и анализа. Это достигается с помощью заложенного в программу алгоритма, следуя которому при включении пробоотборного аппарата происходит опрос систем пробоподготовки и анализа для приведения ее в состояние готовности (прогрев печи, наличие реагентов и т. д.). Целесообразно размещать блок управления вышеперечисленными системами в относительной близости от места предполагаемых работ. Практически идеальным для этой цели служит модернизированный полярограф (например, ПЛС-2Ам), управляемый с помощью ЭВМ через GSM-модем. Метрология, стандартизация и сертификация повсеместно

используется в различных областях производства, что позволяет рассматривать данную разработку в аспекте инструментария. Предложенная нами система «система пробоотбора – полярограф – система передачи данных – ЭВМ» образует сложную модульную систему дистанционного мониторинга выходных параметров технологических процессов, качественного и количественного анализа материалов, химических веществ, газов и жидкостей. Система может использоваться в областях метрологии и стандартизации как высокоточное средство микроколичественного анализа. Перспективным направлением является миниатюризация полярографа при сохранении и улучшении прежней помехо-защищенности и прецизионности анализа. Это позволит оснащать полярографами непосредственно электрохимические датчики в составе автоматических систем пробоотбора и пробоподготовки, что позволит улучшить массогабаритные показатели системы, надежность и качественные показатели мониторинга.

УДК 532.5:629.764.7

ОЦЕНКА УРОВНЕЙ СИЛОВЫХ И ТЕПЛОВЫХ НАГРУЗОК НА БЛОКИ РАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕМЕНТЫ УСТРОЙСТВА УДЕРЖАНИЯ РКН ТЯЖЕЛОГО КЛАССА

В.В. Цепляев, ведущий инженер

ФГУП «Государственный космический научно-производственный центр им. М.В. Хруничева»

e-mail: slava1979slava@yandex.ru

Ключевые слова: ракетоноситель, стартовое сооружение, сопла двигательной установки, быстроразъемные соединения, силовое воздействие, тепловое воздействие.

При старте ракетоносителя (РН) струи, истекающие из сопел двигательной установки (ДУ), воздействуют на элементы стартового сооружения (СС), что может привести к их повреждению. Поэтому необходимо оценить уровень этих нагрузок. Особенно это важно на ранних этапах проектирования РН и стартового сооружения, когда до конца не известны конструктивные особенности последних, и представленная более полная физическая картина явлений может стать одним из определяющих факторов по созданию всего ракетно-космического комплекса. Кроме того, данная оценка может ограничить допустимую для осуществления пуска РН величину и направление приземного ветра.

В процессе создания РН тяжелого класса возник вопрос о снижении уровней теплового и силового воздействия от ДУ РН на элементы СС, что позволит увеличить их ресурс, а также позволит уменьшить уровень динамических нагрузок, воздействующих на РН в процессе отвода устройства удержания (УУ) и, кроме того, удешевить стоимость приводов УУ. РН стартует в условиях приземного ветра с горизонтальным уводом от кабель-заправочной башни (КЗБ). Скорость приземного ветра 20

м/с, направление ветра – на КЗБ. Рассматриваем случай, когда горизонтальная величина увода РН от КЗБ минимальна (случай № 1 реализуется, когда двигатель бокового блока № 4 выходит на 80% тяги от номинала; причем в данном случае рассматриваем наихудшую по расстоянию РН от КЗБ траекторию полета РН). Кроме того, для определения эффективности увода РН в части воздействия на соответствующие элементы СС рассмотрим случай, когда РН стартует без горизонтального увода (случай № 2) в условиях отсутствия приземного ветра, поэтому в данном случае на начальном участке полета РН уходит вертикально вверх без каких-либо отклонений.

При помощи комплекса программ, разработанных автором на основе базового метода преобразования координат исходных дифференциальных уравнений, была произведена оценка теплового и силового воздействия на блоки разъемных соединений и элементы УУ для РКН тяжелого класса, от струй маршевой ДУ. На ее основе автором были выданы конкретные рекомендации по снижению уровня газодинамического воздействия на элементы СС и динамических нагрузок, вызванных отводом УУ, на

РН. В частности, принято решение о возможности уменьшения расстояния отвода УУ на 20–25%. В результате чего уровень динамических нагрузок, воздействующих на РН при старте, возникающих из-за отвода УУ, снижается приблизительно на 40–45%. Последнее позволяет повысить безопасность эксплуатации РН на стартовом участке полета. Кроме того, стоимость приводов, приводящих УУ в движение, снижается приблизительно на 60%.

Помимо выше перечисленного, автором были предложены локальные защитные меры по снижению уровней теплового и силового воз-

действия на рассматриваемые элементы СС. Для уменьшения теплового потока, вызванного явлением лучистого теплообмена, предлагается применение: одноразовых многослойных гибких экранов пленочного типа, обдува теплонагруженных элементов охлаждающим газом и формирования динамических экранов за счет распыления мелкодисперсных негорючих частиц. Комплексное решение проблемы минимизации теплового и динамического воздействия на элементы СС может быть обеспечено путем применения многоразовых секционных сферических раздвижных экранов.

УДК 629.78

АНТЕННАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ КОММУТАЦИИ ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ И КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

А.Е. Шаханов, аспирант, А.И. Власов, аспирант

ФГУП «Научно-производственное объединение им. С.А. Лавочкина»

e-mail: shakhanov@laspace.ru

Ключевые слова: антенная система, электрическое сканирование, коммутация излучателей, диаграмма направленности, усеченный икосаэдр, параметры орбиты.

В связи с совершенствованием целевых характеристик космических аппаратов (КА) различного назначения, возникает необходимость развития антенных систем (АС) с электрическим сканированием. АС с электрическим управлением направлением диаграммы направленности (ДН) имеют целый ряд преимуществ. В сравнении с антеннами с механическим управлением, данные системы во время перенацеливания не вносят вибраций и возмущающих моментов. В то же время такие приемо-передающие средства сложны в исполнении, содержат большое количество управляющих устройств для обеспечения фазирования, имеют существенные массогабаритные характеристики и высокую стоимость. Изменения направления луча антенны электрическим способом возможно на основе переключения разнонаправленных излучателей антенны без применения фазирования. Данные системы могут формироваться в форме геометрических объемных фигур, на гранях которых располагаются излучатели. На начальном этапе проработки таких систем в качестве формы антенны был выбран усеченный полуйкосаэдр. Данная фигура является аппроксимацией полусферы и состоит из 16 многогранников (10 шестиугольников и 6 пятиугольников). Таким образом, АС содержит 16 каналов, переключение которых позволяет осуществлять изменение направления луча ДН в полусфере углов. При ширине ДН одного излучателя в 46° , диапазон сканирова-

ния данной антенны составляет $\pm 100^\circ$ в вертикальной плоскости и $\pm 180^\circ$ в горизонтальной плоскости. Разработанная конструкция излучателей позволяет получить усиление порядка 10–11 дБ, что вполне сравнимо со спиральными цилиндрическими и рупорными антеннами. АС данного типа отличаются малыми размерами, при работе на частотах 7–8 ГГц, рассматриваемая система имеет диаметр порядка 30 см, ожидаемый вес около 8 кг. Данные значения усиления антенны позволяет осуществлять передачу как командно-программной информации, так и больших объемов целевой информации. Таким образом, применяя данные антенны можно сократить количество антенн на КА. Изменяя конструктивные размеры и, как следствие, площадь излучателей, можно изменять диапазон рабочих частот, ширину ДН, K_u и другие характеристики АС. Требуемый диапазон изменения направления луча ДН антенны зависит от рабочей орбиты, расположения и количества наземных пунктов, назначения конкретного КА и т. д. Таким образом, выбирая количество излучателей в АС, угол наклона излучателей друг к другу, можно формировать антенные системы, отвечающие задачам конкретного космического аппарата. Выбор количества излучателей в антенной системе дает возможность варьировать усиление антенны, а углы наклона излучающих элементов друг к другу – возможный диапазон переключения максимума диаграммы направленности антенны.

СИНТЕЗ МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*И.В. Шершнева, студент, *Н.А. Брагина, доцент,

**А.Б. Соловьева, профессор

*кафедра Химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

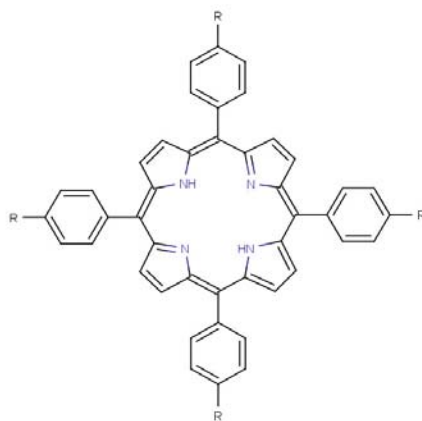
**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: real_neo@mail.ru

Ключевые слова: порфирины, сверхкритический диоксид углерода, фотокаталитическая активность, катализаторы.

Благодаря своей способности активировать молекулярный кислород в условиях фото-возбуждения до нижнего синглетного состояния $^1\text{O}_2$, обладающего высокой окислительной способностью, порфирины оказались уникальными катализаторами жидкофазных реакций окисления органических субстратов, в том числе сопряженных диенов, аренов, циклогексана, стероидных олефинов. При сравнении каталитических свойств замещенных тетрафенилпорфиринов (ТФП) в реакциях фотосенсибилизированного окисления холестерина и антрацена оказалось, что природа заместителей ТФП влияет на скорость и квантовый выход процессов.

В данной работе изучена растворимость синтезированных мезо-арилзамещенных порфиринов (см. рис.) в сверхкритическом диоксиде углерода (СК-CO_2) и их фотокаталитическая активность в реакции фотоокисления антра-

цена. Благодаря уникальным особенностям сверхкритических сред, в частности, СК-CO_2 , перспективным направлением является их использование как растворителей в процессе фотосенсибилизированного окисления с участием порфиринов. В результате работы было установлено, что самой высокой растворимостью в СК-CO_2 обладает ТФП, имеющий пять метиленовых звеньев и терминальные карбоксиметильные группы в мезо-арильных положениях. Показано, что наибольшей фотокаталитической активностью в процессе окисления антрацена обладают порфирины с длинноразветвленными заместителями и терминальными карбоксиметильными группами. Таким образом, данные порфирины представляются перспективными катализаторами в процессах фотосенсибилизированного окисления в среде СК-CO_2 .



- 1: R=-H
- 2: R=-O-(CH₂)₇-CH₃
- 3: R=-O-(CH₂)₉-CH₃
- 4: R=-O-(CH₂)₁₃-CH₃
- 5: R=-O-(CH₂)₁₅-CH₃
- 6: R=-O-CO-(CH₂)₁₀-CH₃
- 7: R=-O-CO-(CH₂)₁₂-CH₃
- 8: R=-O-(CH₂)₅-CO-O-CH₃
- 9: R=-O-(CH₂)₁₀-CO-O-CH₃

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОИСКА ИНФОРМАЦИИ В БД ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ. РАЗРАБОТКА МЕХАНИЗМА УНИФИКАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Е.Г. Шмакова, аспирант, В.Ф. Корнюшко, профессор

кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: rusja_lena@mail.ru

Ключевые слова: интеграция, EII и EAI интеграция, механизм унификации.

Химия на сегодняшний день является наиболее прогрессивно развивающейся областью науки, поэтому так актуальна проблема полу-

чения наиболее полной и корректной информации о веществах и их соединениях. Для представления информации разработано огром-

ное количество различных по структуре и содержанию информационных систем (ИС), и главной задачей является интеграция этих ИС в единую систему. В последние годы наблюдается тенденция к кооперации в разработке ИС и к интеграции уже созданных ИС, как на национальном, так и на международном уровне.

Для осуществления интеграции уже существующих баз данных с различной структурой организации необходимо применять комплексный подход, сочетающий в себе интеграцию на уровне данных (Enterprise Information Integration (EII)) и пользовательских интерфейсов (Enterprise Application Integration (EAI)).

Первый подход заключается в интеграции информационных ресурсов на уровне виртуального объединения их гетерогенных источников информации (БД). При этом решается вопрос получения данных (в соответствии с заданными схемами) из разрозненных источников в рамках общепринятой модели данных. Эти данные затем могут быть выведены в необходимом формате пользователям интегрированной информационной системы или преобразованы к нужному формату с помощью дополнительных преобразований.

Очевидно также, что для того, чтобы предоставить конечным пользователям доступ к богатым возможностям расчетных подсистем, входящих в состав соответствующих интегрируемых ИС по свойствам веществ, необходимо проводить интеграцию на уровне Web-приложений интегрируемых систем. Таким образом, второй подход заключается в необходимости объединить не сами информационные источники (БД

ИС), а только их пользовательские интерфейсы, из которых осуществляется доступ к информационно-расчетным подсистемам.

Второй подход требует разработки механизма унификации химических систем. Данный механизм должен обеспечивать выборку релевантной информации из различных систем по запросу конечного пользователя, результаты которой кодируются в едином ключевом поле таблицы метабазы, что дает возможность получить полный объем релевантной информации из всех систем и предоставить возможность возврата к первоначальному запросу без потери полученной информации. Данные меры принимаются для интеллектуализации ИС, связанной с необходимостью проведения анализа огромных массивов химической информации и с поиском взаимосвязей в этих данных. Найденные взаимосвязи позволяют прогнозировать свойства еще экспериментально не изученных веществ, оценивать их параметры и принимать решение о путях поиска новых веществ с заданными свойствами. Это расширит возможности интегрированной ИС, превращая ее из компьютерного справочника в интеллектуальную ИС.

Интеграция баз данных направлена на устранение необоснованного дублирования работ и уменьшение затрат на разработку и поддержку ИС, интеллектуализация интегрированной ИС дает широкие возможности для специалистов в химической промышленности не только как самый большой и доступный информационный справочник, но и как система поддержки принятия решений при выборе используемого вещества.

УДК 336.71

ПОСТРОЕНИЕ ПРОЕКТА БАНКОВСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НА МОДЕЛИ «GOLDEN CREDIT BANK»

**Н.А. Веклич, преподаватель, Г.С. Лукина, преподаватель,
Ю. Малащенко, студент, Т. Тюшкина, студент, В. Харчилава, студент**

ГОУ СПО Банковский колледж № 45

e-mail: guzelst@list.ru

Ключевые слова: модель, банк, кредит, виртуальные участники, процентная ставка.

Создание программной системы начинается с модели той области, для которой она предназначена. Цель моделирования – формализация основных параметров предметной области для однозначной формулировки решаемых задач. С помощью модели удобно определить стиль взаимодействия человека и системы.

Одним из наиболее эффективных способов описания взаимодействия человека и системы – это модель на основе персонажей. Суть ее заключается в том, что моделируется виртуальное производство с виртуальными участниками, наделенными определенными чертами. Принимаемые решения обкатываются на этой модели.

Авторами предложена модель банка – «Golden credit bank». Банк оказывает широкий спектр услуг как физическим, так и юридическим лицам. «Golden credit bank» предоставляет различные виды кредитов: это ипотечные кредиты, автокредиты, кредиты для малого и среднего бизнеса, а также потребительские кредиты.

Рассмотрим виды потребительских кредитов. Данный вид кредита оптимален, если Вам необходима незначительная сумма денег, для Вас важно простое оформление, быстрое принятие решения о предоставлении кредита, а также Вас интересует выгодная процентная ставка.

В банке можно получить следующие виды потребительских кредитов: «Студенческий», «На любые цели», «Пенсионный», «На отдых», «На ремонт».

1. Кредит «Студенческий». Данный вид кредита выгоден студентам, получающим стипендию в образовательных учреждениях, так как с помощью него Вы сможете приобрести всё необходимое для учебы. По кредиту действует привлекательная процентная ставка, отсутствуют комиссии.

2. Потребительский кредит «На любые цели». Для клиентов с положительной кредитной историей, а также для VIP-клиентов действуют специальные процентные ставки. Для получения кредита необходимо предоставить стандартный пакет документов.

3. Потребительский кредит «Пенсионный». Выдаются кредиты пенсионерам по низкой процентной ставке, без комиссий, под пору-

чительство или под залог.

4. Потребительский кредит «На отдых». Если Вам необходимы деньги на отдых, то этот кредит специально для Вас. К стандартному пакету документов добавляется лишь договор с туристической компанией.

5. Потребительский кредит «На ремонт». Данный кредит выгоден для Вас, если Вы планировали сделать ремонт, но Вам не хватает денег. По кредиту действует привлекательная процентная ставка. Для получения кредита необходимо предоставить стандартный пакет документов, а также договор о залоге недвижимости.

При выдаче всех наших кредитов клиент получает специальную кредитную карту, на которой уже находятся деньги, и он может снять их полностью в любой нужный момент, либо пользоваться картой на протяжении всего срока действия кредитного договора.

УДК 629.7859091

РУССКИЙ КОСМОС – К 50-ЛЕТИЮ ПЕРВОГО ПОЛЕТА ЧЕЛОВЕКА В КОСМОС

**Г.С. Лукина, преподаватель, А. Савельев, студент,
Д. Целовальников, студент, А. Щедров, студент**

ГОУ СПО Банковский колледж № 45

Ключевые слова: космос, русский человек, ракета, создатель, спутник.

В нашей работе мы хотели показать и заострить внимание на проблеме освоения космоса. СССР, а ныне Россия и СНГ, опередив американцев, первым вырвался в космическое пространство.

Самим названием Русский Космос мы хотели сказать, что освоение космоса началось благодаря России, благодаря нашей несломленности и стремительности, благодаря нашему

русскому духу и нашей вере. Вере в будущее, в наследников, в то, что дело не будет заброшено. Русский человек – это индивидуум, который не прогибается под условия, а создает их. И мы гордимся, что родились в России.

Наши стихи посвящены двум выдающимся русским людям – создателю отечественной космонавтики С.П. Королеву и первому в мире космонавту Юрию Гагарину.

УДК 541.182.023.4+544.77.051+546.57+615.281+677

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДАМИ «ЗЕЛеной» ХИМИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВОГРИБКОВОЙ АКТИВНОСТИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

***Е.А. Никитина, ученица 10-А класса, **Т.А. Лейнсоо, ведущий научный
сотрудник, ***Б.П. Макаров, научный сотрудник**

**Лицей № 1586 г. Москвы*

***ГНЦ РФ Институт медико-биологических проблем РАН*

****Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: hammy007@rambler.ru*

Ключевые слова: «зеленая» химия, коллоидные растворы, экстракты растений, наночастицы металла, серебро, антибактериальные покрытия.

В настоящее время большое распространение получают материалы с наночастицами (НЧ) серебра. Включение в состав материала НЧ Ag придает ему фунгицидные и антибактериальные свойства. Большой интерес также вызывает получение наноматериалов

методами «зеленой химии», особенно для биомедицинских применений [1, 2].

Цель работы заключалась в изучении процессов получения стабильных гидрозолей металлического серебра методами «зеленой» химии, а также исследование возможности соз-

дания на их основе антибактериальных и противогрибковых покрытий.

При получении гидрозолей в качестве восстановителей ионов Ag использовались экстракты листьев березы, крапивы, цветов ромашки и плодов шиповника. Установлено, что самыми устойчивыми являются гидрозоли Ag на основе экстракта листьев крапивы, которые стабильны в течение всего времени наблюдения – более 5 месяцев.

Методами спектроскопии оптического поглощения в видимой и УФ-областях и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что НЧ серебра имеют сферическую форму и распределены по размерам в диапазоне 2–20 нм.

Показано, что полученные гидрозоли Ag практически не влияют на рост дрожжевых грибов. В то же время, золи Ag подавляют рост грибковых культур *Penicillium sp.* Проти-

вогрибковая активность по отношению к *Penicillium sp.* возрастает с увеличением концентрации Ag в гидрозоле и близка к линейной. Максимальная способность подавлять рост *Penicillium sp.* наблюдалась у золей серебра, которые были получены на основе экстракта листьев крапивы.

Исследование антибактериальных свойств коллоидных растворов серебра показало, что они полностью подавляют рост бактерий *E. coli* и *Staphylococcus aureus*.

Планируется проведение экспериментов по нанесению НЧ Ag на ткани и исследование их антибактериальных и фунгицидных свойств.

Работа частично выполнялась с использованием оборудования ФНМ МГУ и ГНЦ РФ ИМБП РАН. Хотелось бы выразить особую благодарность профессору, д.х.н. Е.А. Гудилину за участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Begum N.A., Mondal S., Basu S., Laskara R.A., Mandal D. Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles using aqueous solutions of Black Tea leaf extracts // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009. V. 71. P. 113–118.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 242–269.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Тематика и виды публикаций

Научно-технический журнал «Вестник МИТХТ» публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Все поступающие в редакцию материалы проходят рецензирование.

Журнал «Вестник МИТХТ» входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным направлениям:

- 05 – Технические науки (05.13.01; 05.17.02; 05.17.04; 05.17.06; 05.17.08; 05.27.06);
- 02 – Химические науки (02.00.01; 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 02.00.06; 02.00.08; 02.00.10; 02.00.11; 02.00.13; 02.00.21);
- 03 – Биологические науки (03.00.23);
- 08 – Экономические науки (08.00.05).

К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Химия и технология редких и рассеянных элементов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий
- Проблемы высшей школы

Электронная версия журнала находится по адресу: <http://www.mitht.ru/vestnik>.

Оформление рукописей

В редакцию необходимо представить:

- О рукопись статьи, напечатанную на бумажном носителе, в 2-х экземплярах, один из которых должен быть подписан всеми авторами статьи;
- О электронную версию (на компакт-диске или флеш-носителе); файл именуется по фамилии первого автора латиницей; точное соответствие текста в напечатанном и электронном варианте строго обязательно;
- О экспертное заключение;
- О сопроводительное письмо от организации, в которой выполнена работа (за исключением статей, подготовленных авторами из МИТХТ);
- О заполненный договор о передаче авторского права (два оригинальных экземпляра). Бланк договора и доверенности (на право заключения договора при наличии нескольких авторов) размещен на сайте.

Рукописи могут быть предоставлены в редакцию журнала следующими способами:

- по электронной почте: vestnik@mitht.ru; в теме письма указать «Vestnik_Author», где Author – фамилия первого автора статьи, написанная латиницей;
- непосредственно в редакцию по адресу: 119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, ком. Л-119.

Документ должен быть подготовлен в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате doc. Рукопись должна быть напечатана через полтора интервала, поля по 2 см со всех сторон. Нумерация страниц и приложений текста должна быть сквозной. Рекомендуемый объем – 8–10 страниц формата А4.

Рукопись должна содержать:

УДК;

название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами, по центру);

инициалы, фамилии авторов (шрифт 14, Times New Roman, полужирный); с указанием ученой степени, ученого звания и должности каждого автора (шрифт 12, Times New Roman, полужирный);

полное наименование кафедры (для МИТХТ) или учреждения, где работают авторы (шрифт 11, Times New Roman, курсив); авторов из различных организаций следует обозначить звездочками;

e-mail автора для переписки (шрифт 10, Times New Roman, курсив);

аннотацию (не более 250 символов), которая должна адекватно представлять содержание и результаты статьи, на русском языке и ее перевод на английский язык (шрифт 9, Arial, курсив);

ключевые слова (от 5 до 8 слов или сочетаний), которые характеризуют содержание статьи, на русском и английском языках; ключевые слова приводятся в именительном падеже и печатаются строчными буквами, через запятые (шрифт 9, Arial, курсив);

текст статьи (шрифт 12, Times New Roman), который рекомендуется разбить на разделы:

Введение (и постановка задачи)

для статей физико-химической тематики:

Экспериментальная часть

Результаты и их обсуждение

для статей, посвященных синтезу:

Результаты и их обсуждение

Экспериментальная часть

Заключение и/или выводы

Указание источников финансирования данной работы (если таковые имеются), благодарности от авторов

список использованной литературы (шрифт 12, Times New Roman, с новой страницы), оформленный в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5-2008. Цитируемая литература нумеруется в порядке упоминания в тексте, порядковый номер ссылки заключается в квадратные скобки. Список литературы должен быть сформирован вручную, не используя функцию «СПИСОК».

Обязательно указание количества страниц для книг или интервалов страниц для статей.

Для источников информации из Интернета следует указывать полный веб-адрес ссылки.

Образец оформления списка литературы

Статьи из журналов:

1. Семиколонов В.А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» // Успехи химии. Т. 61. № 2. С. 320–331.
2. Евстигнеева Е.М., Флид В.Р. Нетрадиционное аллилирование производных нонборнена и нонборнадиена: стехиометрия и катализ // Известия АН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 823–830.
3. Corradini R., Silvestro G.D., Sforza S., Palla G., Dossena A., Nielsen P.E., Marchelli R. Direct enantiomeric separation of N-aminoethylamino acids: determination of enantiomeric excess of chiral peptide nucleic acids (PNAs) by GC // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. V. 10. P. 2063–2066.

Книги:

4. Варгафтик Н.Б. Справочник по термодинамическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. 720 с.
5. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: учеб. пособие для вузов. В 2 т. / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Химия, 2004. Т. 2. 416 с.
6. Вернадский В.И. Избранные сочинения: в 5 т. Т. 5. Биосфера: статьи по биогеохимии, почвам, газам, метеоритам и космической пыли. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 420 с.
7. Taylor M.D. Enzyme cascades: Coagulation, fibrinolysis and hemostasis // In: Comprehensive medicinal chemistry / Ed. P.G. Sammes, J.B. Taylor. – London: Pergamon Press, 1990. V. 2. P. 481–500.

Авторефераты и диссертации:

8. Колючкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазеотропных смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1972. 25 с.
9. Брук Л.Г. Методы выдвижения и дискриминации гипотетических механизмов каталитических реакций как основа разработки карбонилирования алкинов: дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1996. 317 с.

Патенты:

10. Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Зарубина Т.В., Небольсин В.Е., Носик Д.Н., Носик Н.Н. Производные гемина и их фармацевтически приемлемые соли, способ получения, применение и фармацевтическая композиция: пат. 2238950 Рос. Федерация. № 2002111028/04; заявл. 25.04.2002; опубл. 27.10.2004, Бюл. № 35. 23 с.

В конце статьи, после основного текста и списка литературы, необходимо поместить на английском языке:

название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами);

инициалы, фамилии авторов – шрифт 14, Arial, полужирный;

Также необходимо указать фамилию, имя, отчество, контактный телефон и e-mail автора, с которым следует вести переговоры по вопросу публикации.

Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip).

При оформлении рукописи просим соблюдать следующие требования:

автоматической расстановкой переносов не пользоваться;

в качестве кавычек использовать следующие «...»;

в десятичных дробях по тексту, в рисунках использовать точку для отделения целой части от дробной;

при выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться Международной системы единиц СИ;

используемые в статье сокращения следует расшифровывать при первом упоминании в тексте (за исключением общепринятых сокращений)

Формулы набираются в стандартном редакторе для Word, в редакторе формул Microsoft Equation 3.0. Использование других программ должно быть предварительно согласовано с редакцией. Размеры в математическом редакторе: обычный символ 10 пт, крупный индекс 8 пт, мелкий индекс 6 пт, крупный символ 12 пт, мелкий 8 пт. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.

Иллюстрации (рисунки, графики) должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одном из растровых графических редакторов (формат tiff (наиболее предпочтительный), gif, jpg), в черно-белом режиме, с разрешением не менее 300 dpi. При необходимости использования векторных рисунков, они должны предоставляться в формате программы, в которой сделаны: CorelDraw, Adobe Illustrator или в формате EPS. Допускается также создание и представление графиков при помощи табличных процессоров «Excel». **Настоятельно не рекомендуется пользоваться программами** Microsoft Graph, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word), PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95.

Рисунки и фотографии должны иметь контрастное изображение. Размер рисунка по ширине должен быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); он должен быть представлен в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Рисунки могут включать краткие цифровые или буквенные обозначения (нумеруются слева направо или по часовой стрелке), набранные соответствующим остальному тексту шрифтом (размер не менее 9 и не более 11). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком, в подрисуночной подписи.

Рисунки и фотографии следует также сохранять в отдельных файлах, имя файла должно содержать фамилию первого автора латиницей и номер рисунка, который должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Author_Ris_2.tif). Каждый файл должен содержать один рисунок.

Структурные химические формулы и схемы реакций должны быть расположены в тексте статьи и выполнены в одной из специализированных программ: ChemWindow, ChemDraw, ChemSketch, ISIS-Draw. **Рекомендуется соблюдать следующие параметры:** длина связи 14.4 пт (0.508 см), толщина линий 0.6 пт (0.021 см), в формулах использовать шрифт Arial или Helvetica, 9 пт. Химические соединения в схемах нумеруются полужирными арабскими цифрами без скобок (Arial Bold 9 пт); в тексте при полном названии соединения его номер дается в скобках, в остальных случаях – без них, но с обязательным сопровождением поясняющим словом (например, «выделяли кислоту **5в**»). Размеры схемы или формулы по ширине должны быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 150 мм (при размещении по ширине страницы); формулы и схемы реакций должны быть представлены в виде, пригодном для непосредственного воспроизведения. Номер схемы и, если требуется, поясняющую надпись следует располагать под схемой (не на поле схемы!) по центру и отделять от последующего текста одной пустой строкой.

Таблицы должны иметь заголовки и порядковые номера, на которые даются ссылки в тексте. В таблицы включаются только необходимые цифровые данные. Ширина таблицы должна быть не более 75 мм (при размещении в одной колонке), либо не более 160 мм (при размещении по ширине страницы). Необходимо строго следить за выравниванием горизонтальных строк и вертикальных столбцов в таблице.

Дублирование данных в тексте, таблицах, рисунках, а также использование в таблицах не обоснуждаемых в тексте литературных данных не допускаются.

Все статьи, поступающие в редакцию, проходят рецензирование (фамилии рецензентов авторам не сообщаются). Статьи, принятые к публикации, тщательно редактируются. Небольшие исправления стилистического, номенклатурного или формального характера вносятся в статью без согласования с авторами. Если в результате рецензирования или редактирования необходимы более серьезные исправления, статья отсылается авторам на доработку. Авторам следует внести в текст все необходимые с их точки зрения исправления, а также прокомментировать все замечания в ответном письме в редакцию. Доработанная рукопись должна быть возвращена в редакцию в максимально короткий срок вместе с предыдущим вариантом статьи и электронной версией окончательного варианта.

Представление статьи для публикации подразумевает согласие авторов с настоящими правилами.

Адрес редакции: 119571 Москва, пр. Вернадского, д. 86, ком. Л-119.
Тел.: (495)936-82-88. E-mail: vestnik@mitht.ru. <http://www.mitht.ru/vestnik>.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
 - Электронная версия журнала выходит с февраля 2006г.
 - Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
 - Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
-

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.