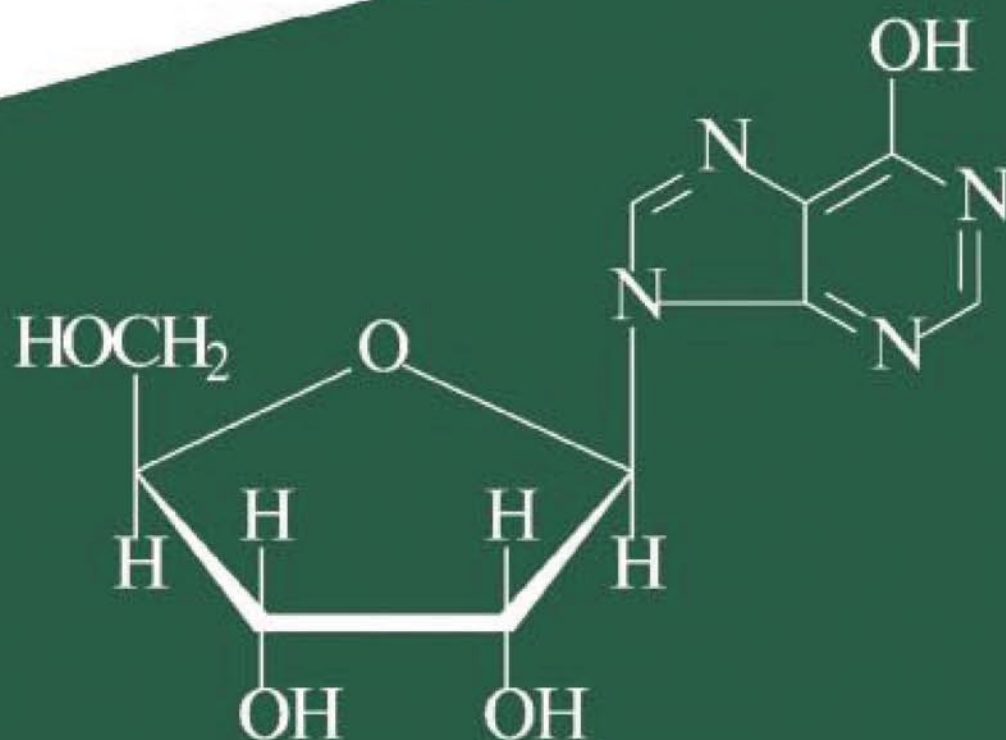


12+



ISSN 0869-8406

БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



Том 32 №3 2025

12+ БАШКИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Основан в 1993 г.

Выходит 4 раза в год

УЧРЕДИТЕЛИ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации

ИЗДАТЕЛЬ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

ЗЛОТСКИЙ Семен Соломонович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор, зав. каф. общей, аналитической и прикладной химии Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

МОВСУМЗАДЕ Эльдар Мирсамедович – член-корреспондент Российской Академии образования, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ДАМИНЕВ Рустем Рифович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

САБИРОВ Денис Шамилович – доктор химических наук, профессор РАН, директор Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа

РЕДКОЛЛЕГИЯ

НАТАЛИНИ Бенедетто – профессор Университета Перуджа, Италия

ИЛИШ Иштван – руководитель института фармацевтического анализа Университета Сегед, Венгрия

КОНГ Сяньмин – профессор Ляонинского нефтехимического университета, Китай

АББАСОВ Вагиф Магеррам оглы – академик Национальной Академии наук Азербайджана, доктор химических наук, профессор, директор Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии наук Азербайджана, г. Баку

БЕЛЕЦКАЯ Ирина Петровна – академик РАН, доктор химических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, г. Москва

БЕРЛИН Александр Александрович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Института химической физики РАН, г. Москва

СИНЯШИН Олег Герольдович – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор «Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН», г. Казань

ТОРОСЯН Гагик Оганесович – доктор химических наук, профессор Государственного инженерного университета Армении, г. Ереван

ЧУПАХИН Олег Николаевич – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уральского федерального университета, г. Екатеринбург

АГАЕВ Акпер Али оглы – доктор химических наук, профессор Сумгаитского государственного университета, г. Сумгаит

ЮНУСОВ Марат Сабирович – академик РАН, доктор химических наук, профессор Уфимского института химии РАН, г. Уфа

ВАХИТОВА Юлия Венеровна – член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, профессор Института биохимии и генетики РАН, г. Уфа

КУКУШКИН Вадим Юрьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

АХМЕТОВ Арслан Фаритович – академик Академии наук Республики Башкортостан, доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ЗОРИН Владимир Викторович – член-корреспондент Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

ВОСКРЕСЕНСКИЙ Леонид Геннадьевич – доктор химических наук, профессор Российского университета Дружбы народов, г. Москва

КАНТОР Евгений Абрамович – доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

КАТАЕВ Валерий Алексеевич – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

КОПЫЛОВ Александр Юрьевич – член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань

ХАЛИУЛЛИН Феркат Адельзянович – доктор фармацевтических наук, профессор Башкирского государственного медицинского университета, г. Уфа

ГАБИТОВ Азат Исмагилович – доктор технических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

РЕДАКЦИЯ

Зав. редакцией – *доктор технических наук, профессор Е. А. Удалова.*

Научный редактор – *кандидат химических наук О. С. Вострикова.*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), серия ПИ №ФС77-85037 от 31 марта 2023 г.
ISSN 0869-8406

Журнал распространяется по подписке.

Подписной индекс: Объединенный каталог «Почта России» **ПН057**. Свободная цена.

Журнал включен в Международную базу данных **Chemical Abstracts**.

Журнал включен в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» ВАК РФ по следующим специальностям и отраслям науки: 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки), 1.4.3. Органическая химия (технические науки), 1.4.3. Органическая химия (химические науки), 1.4.9. Биоорганическая химия (химические науки), 1.4.12. Нефтехимия (технические науки), 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (технические науки), 2.6.10. Технология органических веществ (химические науки), 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ (технические науки), 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

С 2008 года Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Сайт журнала: **www.bcj.rusoil.net**.

Электронная версия журнала доступна на сайте <http://www.elibrary.ru> и на сайте журнала.

Адрес редакции: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1;

e-mail: reaktiv2003@mail.ru.

Адрес Издателя: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

Адрес типографии: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, РИО УГНТУ.

Подписано в печать 23.09.2025. Дата выхода в свет 30.09.2025.

Формат 60x84 ¹/₈. Усл. печ. л. 16,25. Тираж 500 экз. Заказ №99.

Содержание

Contents

Раздел 1.4.3.

Кузнецов В. В.
Конформационный анализ насыщенных
гетероциклических соединений в присутствии
молекул растворителя (кластерная модель)

Махмудиярова Н. Н., Ишмухаметова И. Р., Тюмкина Т. В.,
Кузнецова Г. М., Маллябаева М. И.,
Чанышева А. Р., Джемилев У. М.
Исследование гербицидной активности азапероксидов

Раздел 1.4.9.

Сафина А. А., Ямансаров Э. Ю.
Полимерные материалы как основа
для создания тканевых адгезивов

Раздел 1.4.12.

Бабаев Э. Р., Мамедова П. Ш.,
Гахраманова К. Р., Муштагова Ф. Г.
Успехи в области разработки и применения
методов биоремедиации

Столярова П. С., Карпов А. Б., Жагфаров Ф. Г.
Моделирование пиролиза этановой фракции
с учетом влияния серосодержащих
ингибиторов на коксообразование

Бикмеев Д. М., Дубровский Д. И., Бадикова А. Д.,
Бикмеева А. Х., Ямова П. А., Кувшинов А. С.
Физико-химическое моделирование
импедансного отклика растворов асфальтенов

Семибратченко А. В., Павлова И. Н.,
Травкина О. С., Кутепов Б. И.
Влияние температуры обработки гиббсита
в атмосфере воздуха на химический и фазовый состав,
характеристики пористой структуры
образующихся оксидов алюминия

Раздел 2.6.10.

До Тхи Кьеу Лоан, Черезова Е. Н., Петухов А. А.
Особенности использования двухатомных фенолов
и их композиций с фталоцианином
в процессе ингибирования полимеризации стирола

Раздел 2.6.12.

Антонов С. А., Поздняков В. В., Кутеева С. Г.,
Матвеева А. И., Тюкилина П. М., Пронченков И. А.
Получение окисленных дорожных битумов
марок PG из нафтно-ароматического сырья

Залесов П. О., Килякова А. Ю., Тонконогов Б. П.
Анализ эффективности использования смеси
высших алкилароматических углеводородов
в качестве базового компрессорного масла

Органическая химия

5 Kuznetsov V. V.
Conformational Analysis of Saturated
Heterocyclic Compounds in the Presence
of Solvent Molecules (Explicit Model)

16 Makhmudiyarova N. N., Ishmukhametova I. R., Tyumkina T. V.,
Kuznetsova G. M., Mallyabaeva M. I.,
Chanysheva A. R., Dzhemilev U. M.
Investigation of the Herbicidal Activity of Azaperoxides

Биоорганическая химия

20 Safina A. A., Yamansarov E. Yu.
Polymeric Materials
as a Basis of Tissue Adhesives

Нефтехимия

32 Babaev E. R., Mamedova P. Sh.,
Gakhramanova K. R., Mushtagova F. G.
Achievements in the Development and Application
of Bioremediation Methods

42 Stolyarova P. S., Karpov A. B., Zhagfarov F. G.
Modeling of Ethane Fraction Pyrolysis
Taking into Account the Influence
of Sulfur-Containing Inhibitors on Coke Formation

48 Bikmееv D. M., Dubrovskiy D. I., Badikova A. D.,
Bikmeeva A. Kh., Yamova P. A., Kuvshinov A. S.
Physicochemical Modeling
of the Impedance Response of Asphaltene Solutions

53 Semibratchenko A. V., Pavlova I. N.,
Travkina O. S., Kutevov B. I.
Influence of the Temperature of Gibbsite Treatment
in the Air Atmosphere on the Chemical and Phase Composition,
Characteristics of the Porous Structure of the Resulting
Aluminum Oxides

Технология органических веществ

58 Do Thi Kieu Loan, Cherezova E. N., Petukhov A. A.
Peculiarities of Using Diatomic Phenols
and Their Compositions with Phthalocyanine
in the Process Inhibition Polymerization Styrene

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

66 Antonov S. A., Pozdnyakov V. V., Kuteeva S. G.,
Matveeva A. I., Tyukilina P. M., Pronchenkov I. A.
Production of Oxidized PG Grade Road Bitumen
from Naphthenic Aromatic Oil

73 Zalesov P. O., Kilyakova A. Yu., Tonkonogov B. P.
Analysis of the Efficiency of Using a Mixture
of Higher Alkylaromatic Hydrocarbons
as a Base Compressor Lubricant

Содержание

Contents

Раздел 2.6.12.

Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Курцева Е. И., Саутин Д. С., Попкова О. А., Песковец А. В. 79
**Исследование влияния эфирного компонента
на диспергирующую способность сукцинимидных
присадок в составе нефтяных моторных масел**

Kurtseva E. I., Sautin D. S., Popkova O. A., Peskovets A. V.
**Investigation of the Effect of Ester Component
on the Dispersing Ability of Succinimide
Additives in Mineral Motor Oils Composition**

Еременко А. Е., Жирнов Б. С.,
Рахимов М. Н., Давлетшин А. Р. 86
**Получение мезофазных нефтяных пеков
из тяжелых газойлей каталитического крекинга**

Eremenko A. E., Zhirnov B. S.,
Rakhimov M. N., Davletshin A. R.
**Obtaining Mesophase Petroleum Pitches
from Heavy Catalytic Cracking Gas Oils**

Раздел 2.6.13.

Процессы и аппараты химических технологий

Голяшова К. Е., Загоруйко А. Н. 89
Кинетика окисления диоксида серы на Pt/CBK

Golyashova K. E., Zagoruiko A. N.
Kinetics of Sulfur Dioxide Oxidation on Pt/GFC

Минченков Н. Д., Чуракова С. К.,
Ибрагимов И. Г., Иванов С. П. 95
**Аналитическое определение зависимости КПД
перекрестноточных тарельчатых контактных устройств
от параметров уравнения массопередачи**

Minchenkov N. D., Churakova S. K.,
Ibragimov I. G., Ivanov S. P.
**Analytical Determination of the Dependence
of the Efficiency of Cross-Flow Tray Contact Devices
on the Parameters of the Mass Transfer Equation**

Рухов А. В., Черникова О. В., Образцова Е. Ю. 101
**Модифицированное критериальное уравнение
конвективной массоотдачи в процессе адсорбционно-
щелочной регенерации турбинного масла**

Rukhov A. V., Chernikova O. V., Obratsova E. Yu.
**Modified Criterion Equation of Convective
Mass Transfer in the Process of Adsorption-Alkaline
Regeneration of Turbine Oil**

Прец М. А., Зинуров В. Э., Дмитриев А. В., Мугинов А. М. 107
**Фракционирование твердой дисперсной фазы
в воздушном потоке в мультивихревом классификаторе**

Prets M. A., Zinurov V. E., Dmitriev A. V., Muginov A. M.
**Fractionation of the Solid Dispersed Phase
in an Air Flow in a Multi-Vortex Classifier**

Измайлов Ю. В., Маннанов Т. И., Чуракова С. К.,
Шулаев Н. С., Жирнов Б. С. 116
**Сравнительный анализ экспериментального
перепада давления неорошаемых колпачковых
тарелок с результатами CFD-моделирования**

Izmaylov Yu. V., Mannanov T. I., Churakova S. K.,
Shulaev N. S., Zhirnov B. S.
**Comparative Analysis of Experimental
Pressure Differential of Uni-Irrigated
Bubble Cap Trays with CFD Modeling Results**

Раздел 1.4.2.

Аналитическая химия

Гусаков В. Н., Раскильдина Г. З. 121
**Контроль состава промышленных реагентов
спектральным методом: определение спиртов**

Gusakov V. N., Raskildina G. Z.
**Control of the Composition of Industrial Reagents
by the Spectral Method: Determination of Alcohols**

Юлдашева А. А., Пупыкина К. А. 127
**Качественный и количественный анализ сапонинов
репешка обыкновенного (*Agrimonia Eupatoria* L.)**

Yuldasheva A. A., Pupykina K. A.
**The Qualitative and Quantitative Analysis
of Saponins of the *Agrimonia Eupatoria* L.**

В. В. Кузнецов (д.х.н., проф.)

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ (КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ)

Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра «Физика»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

V. V. Kuznetsov

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF SATURATED HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF SOLVENT MOLECULES (EXPLICIT MODEL)

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kuzmaggy@mail.ru

Компьютерное моделирование конформационного поведения замещенных 1,3-диоксоланов, 1,3-диоксанов, циклических борных эфиров и тетрагидро-1,3-оксазинов в присутствии молекул растворителя с использованием различных квантовохимических приближений демонстрирует хорошее согласие данных эксперимента и расчетных параметров конформационных превращений, в частности значений потенциальных барьеров интерконверсии и заселенностей отдельных конформеров. Число молекул растворителя, окружающих исследуемый субстрат, находится в интервале от 4-х до 10 и определяется природой конкретного соединения. Роль особого растворителя принадлежит также нанотрубкам и фуллеренам, содержащим в своей полости молекулы гетероциклических соединений.

Ключевые слова: 1,3-диокса-2-силациклогексан; 1,3,2-диоксаборинан; 1,3-диоксан; 1,3-диоксолан; гексагидропиримидин-2-он; квантовохимическое приближение; кластерная модель; компьютерное моделирование; конформационный анализ; нанотрубка; пергидро-1,3,2-диоксазин; растворитель; тетрагидро-1,3-оксазин; фуллерен; эндокластер.

Хорошо известно, что взаимодействие растворителя с растворенным веществом оказывает существенное влияние на структурные характеристики последнего¹. В этой связи основные подходы к компьютерному моделированию таких систем связаны с корректным квантовохимическим описанием совокупности молекул растворителя. Для этого используются две теоретические модели². Одна из них представляет растворитель в виде непрерывной (континуальной) среды с заранее заданными свойствами, в частности, его ди-

Computer simulation of the conformational behavior of substituted 1,3-dioxolanes, 1,3-dioxanes, 1,3,2-dioxaborinanes and tetrahydro-1,3-oxazines in the presence of solvent molecules using the different quantum chemical approximations demonstrates a good agreement between experimental and calculated parameters of conformational transformations, in particular, the values of the potential barriers to interconversion and populations of individual conformers. The number of solvent molecules surrounding the substrate under study ranges from 4 to 10 and is determined by the nature of the specific compound. The role of a special solvent also belongs to nanotubes and fullerenes, which contain molecules of heterocyclic compounds in their cavity.

Key words: 1,3-dioxa-2-silacyclohexane; 1,3,2-dioxaborinane; 1,3-dioxane; 1,3-dioxolane, computer simulation; conformational analysis; endocluster; explicit model; fullerene; hexahydropyrimidin-2-on; nanotube; perhydro-1,3,2-dioxazine; quantum chemical approximation; tetrahydro-1,3-oxazine; solvent.

электрической проницаемостью. Другая предполагает явный учет влияния растворителя путем создания супермолекулы, состоящей из растворенного субстрата и окружающей его сольватной оболочки из определенного числа молекул растворителя (дискретная, или кластерная модель). Сравнительная адекватность этих подходов обсуждается в работах³⁻⁹. Вместе с тем, плодотворное изучение конформационного поведения простых молекул в эндокластерах, образованных нанотрубками и фуллеренами, которое как раз и явилось результатом моделирования в рамках дискретного подхода¹⁰, побудило использовать

Дата поступления 22.05.25

кластерную модель в конформационном анализе насыщенных гетероциклических соединений. Настоящий обзор посвящен достижениям последних лет в этом направлении.

Замещенные 1,3-диоксоланы

Неослабевающий интерес к производным 1,3-диоксоланов связан с их стереохимическими особенностями и комплексом полезных свойств ¹¹. В работе ¹² исследовалось строение ряда диастереомерных 2,2,4-замещенных 1,3-диоксоланов методами ЯМР, масс-спектрометрии и квантовой химии в рамках DFT-приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА ¹³). Данные двумерной спектроскопии ЯМР позволили установить строение доминирующих *син*- и *анти*-изомеров. Затем было проведено компьютерное моделирование конформационного равновесия молекул изучаемых соединений в растворе хлороформа. Для каждого из индивидуальных стереоизомеров, расчет которых осуществлялся как в приближении изолированной молекулы в вакууме, так и для кластеров с растворителем (5 и 10 молекул CHCl₃), на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) выявлены две альтернативные формы: *син*- и *син*-альтернативная (*син*-алт); *анти*- и *анти*-алт-, а также переходные состояния (ПС) между ними; при этом согласно расчетным данным для каждого изомера конформационное равновесие исследуемых 1,3-диоксоланов смещено в сторону одной из форм (рис. 1).

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными двумерной спектроскопии ЯМР, подтверждающими выявленные заселенности соответствующих *син*- и *анти*-изомеров.

Замещенные 1,3-диоксаны

Актуальность структурных исследований производных 1,3-диоксана – классических объектов конформационного анализа – обусловлена

как особенностями строения, так и использованием в качестве реагентов тонкого органического синтеза ^{14, 15}. В этой связи изучение кластерных систем 1,3-диоксан-растворитель приобретает особую важность. В одной из первых работ по изучению водных растворов незамещенного 1,3-диоксана методом колебательной спектроскопии было установлено наличие необычных водородных связей C–H_{экв}...OH₂ ¹⁶. Теоретическое изучение межмолекулярных водородных связей в системе 1,3-диоксан@2·H₂O методами PM3, RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d) показало, что наиболее стабильным является комплекс А (схема 1); при этом различия в энергии между конформером *кресло* и гибкими формами возрастают по сравнению с изолированной молекулой 1,3-диоксана ¹⁷.

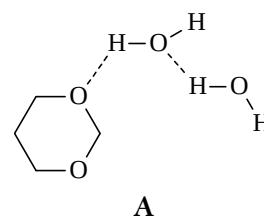


Схема 1

Для кластера 5-метил-1,3-диоксан@39 H₂O, исследованного в рамках полуэмпирического приближения PM3, характерно уже почти 4-х кратное возрастание различий в энергии между 5-CH₃ аксиальным и экваториальным конформерами *кресло* по сравнению с конформационным равновесием изолированной молекулы 1,3-диоксана ¹⁵. В дальнейшем применение кластерной модели растворителя к этим системам помогло ответить на несколько вопросов. В работе ¹⁸ в рамках эксперимента ЯМР, а также методов PBE/3 ζ и *gi*MP2/ λ 2 исследовано конформационное равно-

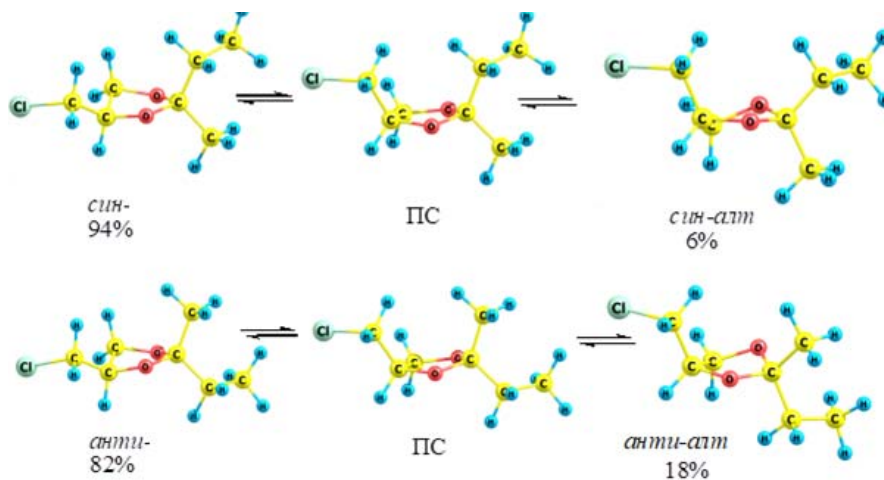


Рис. 1. Моделирование конформационного равновесия стереоизомеров 2-метил-4-хлорметил-2-этил-1,3-диоксолана (кластер с 10 молекулами CHCl₃)

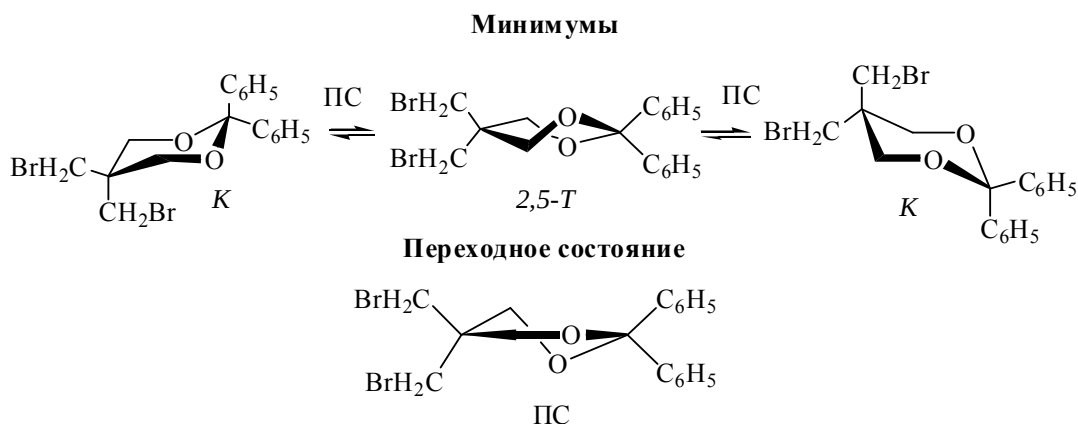


Схема 2

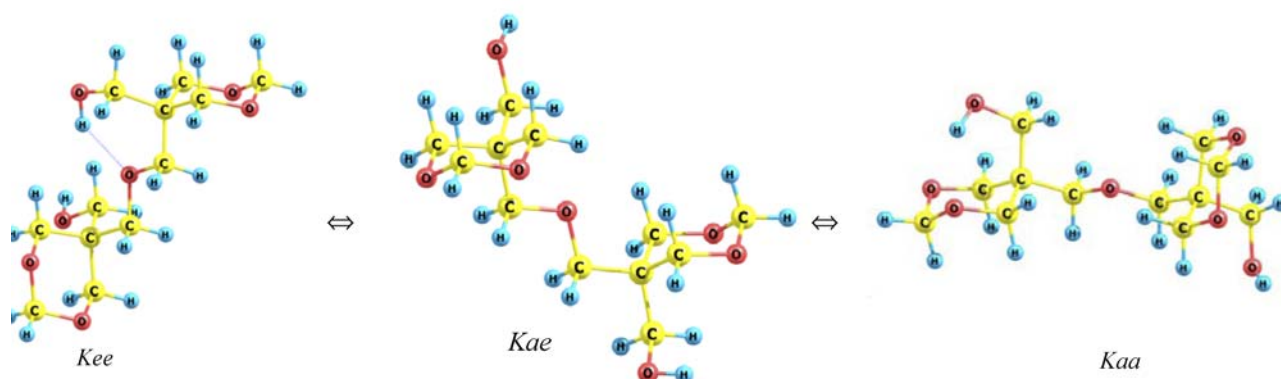


Рис. 2. Конформационное равновесие молекул диформала 1

весие 2,2-дифенил-5-метил-1,3-диоксана в растворах хлороформа и бензола. На основании сравнения расчетных и экспериментальных значений вицинальных КССВ в углеродной части кольца установлено, что оптимальное количество молекул хлороформа в ближайшей сольватной оболочке исследуемого кетала равно пяти, а молекул бензола – четырем. Сходная задача была решена и в отношении 5,5-бис(бромметил)-2,2-дифенил-1,3-диоксана. Его молекулы при комнатной температуре пребывают в состоянии быстрой в шкале времен ЯМР интерконверсии кольца ¹⁹. По данным низкотемпературного ЯМР, ее барьер $\Delta G_{298}^\ddagger$ в CD_2Cl_2 составил 8.9 ккал/моль. Далее с помощью квантовохимических приближений PBE/3 ζ и gIMP2/ λ 2 был установлен маршрут интерконверсии как для изолированной молекулы, так и для ряда кластеров в хлористом метиле (схема 2).

При этом наиболее близкий к экспериментально установленному расчетный потенциальный барьер интерконверсии по данным PBE/3 ζ выявлен для кластера 1,3-диоксан@5 CH_2Cl_2 (8.33 ккал/моль), определяя таким образом реальное число молекул хлористого метилена в ближайшей сольватной оболочке диоксана.

Особенно интересным представляется смещение конформационного равновесия в растворителях разной полярности для 1,3-диоксанов, со-

держащих в качестве заместителей оксиалкильные группы; такие соединения находят широкое применение в органическом синтезе ²⁰. К ним, в частности, относится оксибис(метиле-1,3-диоксан-5,5-диил)диметанол (1) (схема 3).

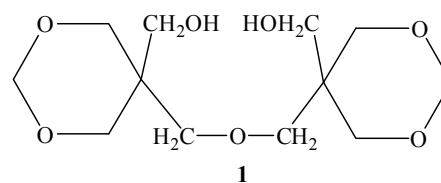


Схема 3

Конформационный анализ диформала 1 в рамках DFT приближения PBE/def2-SVP для изолированной молекулы показал, что на ППЭ существуют три относительно стабильные формы бис(кресла) относительно заместителя CH_2OH : диэкваториальная *Kee*, аксиально-экваториальная *Kaе* и диаксиальная *Kaa* (рис. 2) ²¹.

Расчет параметров этого равновесия для изолированной молекулы диформала свидетельствует о заметном преобладании формы *Kee* (табл. 1).

Данные двумерной спектроскопии ЯМР показывают, что в растворах C_6D_6 и $CDCl_3$ преобладает конформер *Kaa* с диаксиальной ориентацией оксиметильных заместителей. Согласно компьютерному моделированию в случае бензола каче-

ственное соответствие данным эксперимента достигается только для кластера **1@6C₆H₆**.

Таблица 1
Данные ЯМР, расчетные термодинамические параметры и относительное содержание конформеров на поверхности потенциальной энергии диформала (PBE/def2-SVP)

Растворитель и основной конформер (данные ЯМР)	Кластеры и конформеры	Данные расчета		
		ΔG_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·К	Содержание, %
- Kae	Kee	0	0	64.6
	Kae	1.62	4.27	4.2
	Kaa	0.43	0.03	31.2
C ₆ D ₆ , Kaa	1@3C₆H₆ Kee	0	0	98.5
	Kae	3.65	4.54	0.2
	Kaa	2.58	-2.73	1.3
	1@4C₆H₆ Kee	0	0	96.1
	Kae	2.84	0.23	0.8
	Kaa	2.04	4.16	3.1
	1@5C₆H₆ Kee	0.02	-5.91	44.7
	Kae	0	0	46.0
	Kaa	0.93	0.60	9.3
	1@6C₆H₆ Kee	0.50	-11.74	25.4
	Kae	0.84	-5.65	14.2
	Kaa	0	0	60.2
	1@7C₆H₆ Kee	0	3.43	47.2
	Kae	0.98	3.43	8.8
	Kaa	0.04	8.67	44.0
CDCl ₃ , Kaa	1@5CHCl₃ Kee	1.58	-3.75	6.5
	Kae	6.69	1.39	0
	Kaa	0	0	93.5
	1@7CHCl₃ Kee	2.60	-7.01	1.2
	Kae	7.27	-1.82	0
	Kaa	0	0	98.8
CD ₃ CN, Kae	1@7CH₃CN Kee	0.65	8.20	24.7
	Kae	0	0	75
	Kaa	2.86	0.28	0.3
DMCO(D ₆), Kae	1@7(CH₃)₂SO Kee	6.98	4.94	0
	Kae	0	0	93.9
	Kaa	1.63	5.35	6.1

В то же время для раствора в хлороформе оба модельных кластера: **1@5CHCl₃** и **1@7CHCl₃** – отвечают высокой заселенности (>90%) этого конформера (табл. 1). В растворах CD₃CN и ДМСО(D₆) согласно ЯМР преобладает форма **Kae**. По данным расчета она реализуется для кластеров с семью молекулами растворителя в ближайшей сольватной оболочке диформала **1**. Полученные результаты показывают существенное влияние природы растворителя на сдвиг конформационного равновесия в ряду 1,3-диоксанов с полярными заместителями. Данные двумерной спектроскопии ЯМР показывают, что в растворах C₆D₆ и CDCl₃ преобладает конформер **Kaa** с диаксиальной ориентацией оксиметильных заместителей. Согласно компьютерному моделированию в случае бензола качественное соответствие данным эксперимента достигается только для кластера **1@6C₆H₆**. В то же время для раствора в хлороформе оба модельных кластера: **1@5CHCl₃** и **1@7CHCl₃** – отвечают высокой заселенности (>90%) этого конформера (табл. 1). В растворах CD₃CN и ДМСО(D₆) со-

гласно ЯМР преобладает форма **Kae**. По данным расчета она реализуется для кластеров с семью молекулами растворителя в ближайшей сольватной оболочке диформала **1**. Полученные результаты показывают существенное влияние природы растворителя на сдвиг конформационного равновесия в ряду 1,3-диоксанов с полярными заместителями.

Шестиленные циклические борные эфиры

Шестиленные циклические эфиры борной и монозамещенных борных кислот – 1,3,2-диоксaborинаны – являются значимыми соединениями в синтетической органической химии и модельными объектами для изучения влияния трех гетероатомов на изменение конформационных характеристик гетероаналогов циклогексана^{22, 23}. Отличительной особенностью этих соединений является наличие в молекуле сразу двух центров: основного (атомы кислорода) и кислотного (атом бора). Соответственно этому возможны два типа ассоциатов: **А** и **Б** – с молекулами растворителя (схема 4)¹⁵.

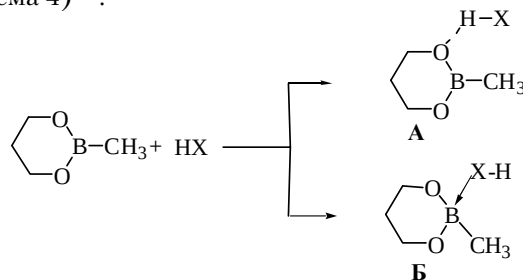


Схема 4

Они формируются как за счет межмолекулярной водородной связи, так и путем координации по атому бора. Энергии образования этих ассоциатов сравнимы друг с другом (табл. 2)¹⁵.

Таблица 2
Энтальпия образования молекулярных ассоциатов 2-метил-1,3,2-диоксaborинана с различными субстратами по данным HF/6-31G(d,p)¹⁵

Субстрат	-ΔH, ккал/моль	
	Комплекс А	Комплекс Б
H ₂ O	5.1	3.6
CH ₃ OH	5.0	3.0
(CH ₃) ₂ O	-	2.8
NH ₃	2.9	2.6
CH ₃ NH ₂	2.8	2.6

Согласно данным компьютерного моделирования межмолекулярная водородная связь либо координационная связь В←О в ходе интерконверсии цикла *софа-софа* не разрушаются, сохраняются в переходном состоянии, отвечающем конформации 2,5-*твист*-формы, и не влияют на величину потенциального барьера этого процесса (схема 5).

В рамках компьютерного моделирования показана возможность формирования ассоциатов типа **Б** между 2-метил-1,3,2-диоксаборинаном и сероводородом, а также метилмеркаптаном и диметилсульфидом¹⁵. С помощью приближения HF/3-21G установлено, что исследуемые комплексы экзотермичны ($\Delta H < 0$), однако энтальпия их образования не превышает 1.5–1.6 ккал/моль.

Изучение кластера 2,5-диметил-1,3,2-диоксаборинан@39H₂O показало, что все молекулы воды связаны водородными связями между собой и (либо) с гетероатомами кислорода, а одна координируется по атому бора. Главным и ближайшим к нему минимумами являются конформеры *кресла Kee* и *Kaa* соответственно (остальные молекулы воды не показаны, схема 6)¹⁵. При этом различия в энергии между минимумами в 2.25 раза (PM3) либо в 3.4 раза (PBE/3 ζ) превышают таковые для изолированной молекулы циклического борного эфира.

Еще один важный результат, связанный с влиянием растворителя, был получен в ходе изучения конформационных превращений 2-изопропил-5-метил-5-метокси-1,3,2-диоксаборинана (**2**)²⁴. В рамках DFT приближения PBE/3 ζ и метода теории

возмущений второго порядка gi-MP2/ λ 2 для изолированной молекулы было установлено очевидное преимущество конформера *софы* с аксиальной метоксигруппой (*Ca*). Между тем данные ЯМР свидетельствуют о том, что в растворе хлороформа при комнатной температуре молекулы исследуемого вещества пребывают в состоянии равновесия между близкими по энергии инвертными формами *Ca* и *Ce* (схема 7).

Обнаруженное противоречие удалось преодолеть с помощью компьютерного моделирования отмеченных конформационных превращений в растворе хлороформа в рамках кластерной модели. Было установлено, что явный учет растворителя заметно влияет на относительную стабильность форм *Ca* и *Ce*; это позволило выявить оптимальное число молекул CHCl₃ в ближайшей сольватной оболочке циклического борного эфира, которое приводит к согласию с данными эксперимента. При этом роль «магической» принадлежит восьмой молекуле хлороформа (табл. 3).

Таким образом, налицо заметное влияние числа молекул растворителя в рамках кластерной модели на параметры конформационного равновесия борного эфира **2**.

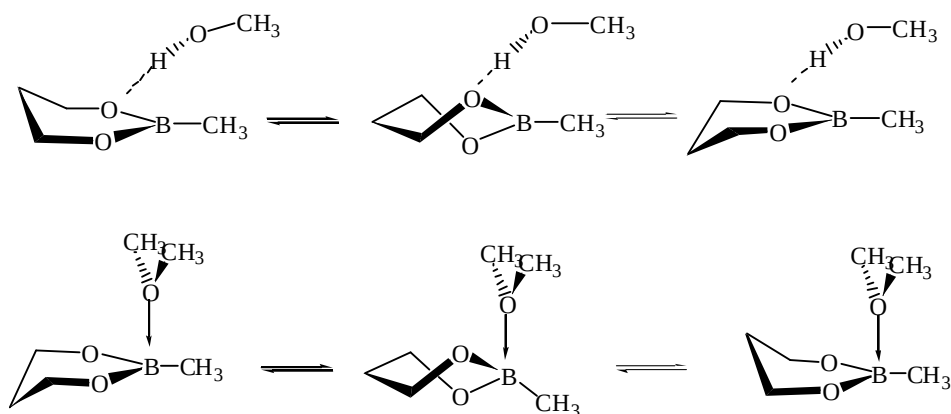


Схема 5

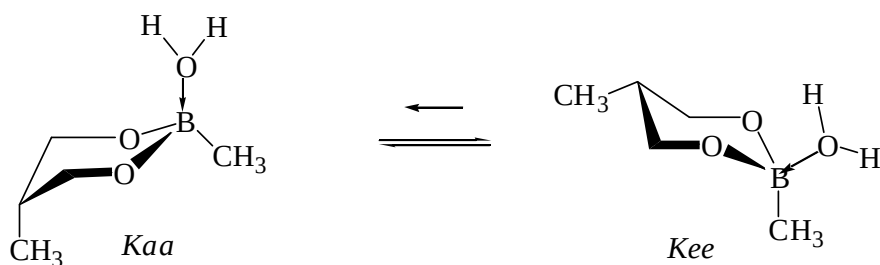


Схема 6



Схема 7

Таблица 3

Расчетные термодинамические параметры конформера Се относительно формы Са борного эфира 2 в вакууме и растворе CHCl_3 (РВЕ/3 ζ)

Кластер с растворителем	ΔG_{298}^0 , ккал/моль	ΔS_{298}^0 , кал/моль·К
2	1.05	0.73
2@11 CHCl_3	2.46	-1.57
2@10 CHCl_3	1.13	3.57
2@9 CHCl_3	0.61*	-6.75*
2@8 CHCl_3	0.03	6.57
2@7 CHCl_3	0.77	5.32
2@6 CHCl_3	1.56	2.22
2@4 CHCl_3	1.72	1.60

* В этом случае минимуму энергии на ППЭ отвечает конформер Се.

Тетрагидро-1,3-оксазины

Интерес к тетрагидро-1,3-оксазинам, содержащим два различных гетероатома, обусловлен особенностями строения²⁵, использованием в тонком органическом синтезе²⁶, а также возможностью создания новых полимерных материалов²⁷ и лекарственных соединений²⁸. В работе²⁹ с помощью приближений РВЕ/3 ζ и HF/6-31G(d) моделировался процесс формирования межмолекулярной водородной связи в комплексе тетрагидро-1,3-оксазин@ H_2O . Показано, что вероятность формирования ассоциатов двух типов с гетероатомами: $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$ практически одинакова. Сделан вывод о том, что увеличение числа молекул воды в сольватной оболочке тетрагидро-1,3-оксазина приведет к формированию комплексов обоих типов.

Это предположение было подтверждено результатами более поздней работы³⁰, в которой исследовались кластеры незамещенного и 3-метилтетрагидро-1,3-оксазинов с 4, 10, 30 и 50 молекулами воды, а также с 4 и 10 молекулами дифтордихлорметана. Установлено, что в случае водных кластеров реализуются все типы комплексов, отмеченные выше. Исследована зависимость относительных энергий экваториального и аксиального заместителей у азота, а также значений барьера его пирамидальной инверсии через планарный азот (переходное состояние, ПС) от числа молекул растворителя (схема 8).

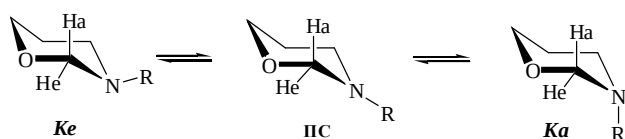


Схема 8

Показано, что в случае изолированной молекулы тетрагидро-1,3-оксазина по данным расчета РВЕ/3 ζ преобладает форма *Ka*. Однако ее преимущество в водных кластерах уменьшается и в системе с 10 H_2O оба конформера становятся практически вырожденными по энергии. Для 3-метилтетрагидро-1,3-оксазина преобладание экваториальной формы *Ke*, наблюдаемое для свободной молекулы, сохраняется и в водных кластерах вплоть до 10 H_2O . Расчетная величина барьера пирамидальной инверсии азота с ростом числа молекул воды вначале понижается, а затем, в кластере с 50 H_2O возрастает, достигая мало вероятных для производных алифатических аминов значений 19.2–19.9 ккал/моль. Однако в случае системы 3-метилтетрагидро-1,3-оксазин@4 CF_2Cl_2 имеет место хорошее соответствие экспериментального ($\Delta G^\ddagger$ 6.8 ккал/моль, данные ЯМР^{31,32}) и расчетного (6.9 ккал/моль) значений барьера пирамидальной инверсии азота. Сделан вывод о том, что число молекул растворителя в сольватной оболочке таких систем при стандартных условиях не должно превышать десяти.

Конформационные превращения молекул 1,3-дигетероциклогексанов и 1,3,2-диокса-2-гетероциклогексанов в полости нанотрубок и фуллеренов

Эндокластеры нанотрубок и фуллеренов с относительно простыми неорганическими и органическими молекулами выявили существенное изменение структурных характеристик последних из-за комплексного влияния молекулы-хозяина¹⁰. По сути внутреннюю полость нанотрубки или фуллерена можно рассматривать как своеобразный растворитель, который активно изменяет конформационные свойства гостевых молекул и влияние которого можно исследовать в рамках кластерной модели³³. Одним из наиболее характерных примеров является конформационное поведение незамещенного 1,3-диоксана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) в нанотрубках. Известно, что его ППЭ для изолированной молекулы содержит конформеры *кресла* (*K*, главный минимум) и гибкие формы, находящиеся при комнатной температуре в состоянии динамического равновесия (схема 9)¹⁵.

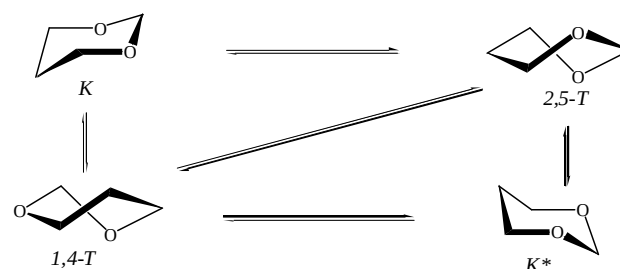


Схема 9

Однако согласно результатам компьютерного моделирования в случае кластера $C_4H_8O_2@$ нанотрубка (6,6) *1,4-T* конформер не реализуется: в равновесии участвуют только формы *K* и *2,5-T*; при этом энергетические различия между ними уменьшаются почти в 2 раза^{33,34}. Уменьшение диаметра нанотрубки приводит к еще более существенным изменениям конформационной предпочтительности гостевой молекулы: в кластерах $C_4H_8O_2@(5,5)$ и $C_4H_8O_2@(8,0)$ конформер *2,5-T* становится главным минимумом, а форма *K* лишь локальным. А для эндосистемы $C_4H_8O_2@(7,0)$ на ППЭ существует только одна форма – конформер *2,5-T*³³. При этом как показывает учет ван-дер-Ваальсовых сфер гостевая молекула заполняет практически всю внутреннюю полость нанотрубки (рис. 3).

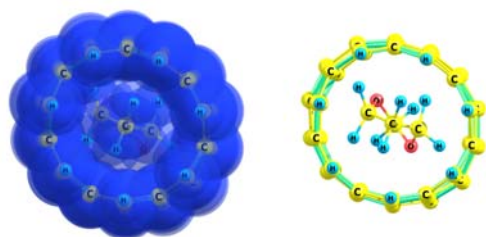


Рис. 3. Кластер $C_4H_8O_2@(7,0)$

Не менее значимо меняется конформационное поведение 1,3-диоксана в полости фуллеренов. Форма *K* остается главным минимумом на ППЭ только для эндокластеров $C_4H_8O_2@C_{70}$, $C_4H_8O_2@C_{80}$ и $C_4H_8O_2@C_{14}B_{33}N_{33}$; в случае комплексов $C_4H_8O_2@C_{60}$, $C_4H_8O_2@C_{12}B_{24}N_{24}$, $C_4H_8O_2@B_{36}N_{24}$, $C_4H_8O_2@B_{41}N_{29}$, а также $C_4H_8O_2@B_{47}N_{33}$ с соответственно 60, 70 и 80 атомами в фуллереновой оболочке главным минимумом оказывается самая невыгодная для 1,3-диоксана в свободном состоянии форма *1,4-T*. Причем последняя в ряде случаев инвертирует в альтернативный *1,4-T** конформер через конформацию *2,5-T*, которая в данном случае является переходным состоянием (ПС, схема 10)³⁵.

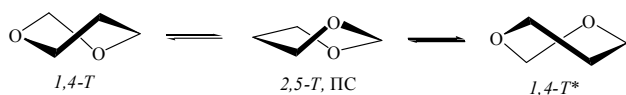


Схема 10

Влияние нанотрубок на поведение инкапсулированных молекул кремнийсодержащих гетероциклических систем исследовалось на примере 1,3-диокса-2-силациклогексана. Согласно результатам компьютерного моделирования конформационная предпочтительность изолированной молекулы этого соединения и его 2,2-диметиланалога характеризуется динамическим равновесием между двумя инвертными формами *K* через ло-

кальный минимум *2,5-T*^{36,37}. В то же время ППЭ кластера 1,3-диокса-2-силациклогексан@нанотрубка (5,5) содержит только конформеры *полукресла* (*ПК*, главный минимум) и *2,5-T* (схема 11)^{33,38}.

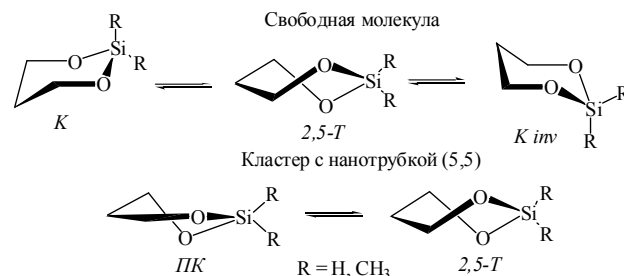


Схема 11

Сходным образом ведут себя и молекулы гексагидропиримидин-2-она в полости нанотрубки (5,5). ППЭ свободной молекулы характеризуется интерконверсией между двумя инвертными формами уплощенного *кресла* через промежуточный минимум *2,5-T*³⁹, однако в эндокластере последний отсутствует; при этом величина потенциального барьера между двумя уплощенными формами *кресла* возрастает в 1.7 раза^{33,40}.

Фуллереновая полость в случае эндокластеров C_{60} и C_{80} с незамещенным 1,3,2-диоксaborином заметно искажает его конформацию в нетипичную для этих соединений симметричную *ванну*; конформационное равновесие в этом случае осуществляется через переходное состояние (ПС) *2,5-T* либо *софы*^{33,41} (схема 12). При этом барьер такой необычной интерконверсии $\Delta G^\ddagger$ в последнем случае составляет 27.9 ккал/моль, что почти в 4 раза превышает соответствующую величину для свободной молекулы циклического борного эфира.

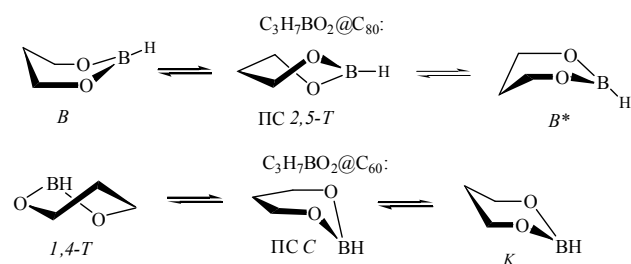


Схема 12

Влияние наносистем как своеобразных растворителей сказывается и на значении барьера пирамидальной инверсии атома азота. Однако его проявление неоднозначно. Так для фуллереновых эндокластеров в случае $NH_3@C_{60}$ величина барьера инверсии аммиака практически аналогична наблюдаемой в свободной молекуле, а для кластера $N(CH_3)_3@C_{60}$ – в 3.4 выше⁴². Однако в случае нанотрубок ситуация меняется: для эндокластера

$\text{NH}_3@ (4,4)$ величина $\Delta G_{298}^\ddagger$ (PBE/3z) составляет 10.5 ккал/моль, что в 2.5 раза выше, чем для свободной молекулы аммиака³³. Обратная тенденция наблюдается для циклических азотсодержащих аналогов. Согласно данным PBE/3z значение $\Delta G^\ddagger$ пирамидальной инверсии азота в свободной молекуле пиперидина, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, составляет 4.7 ккал/моль; в то же время в нанокластере $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}@(6,6)$ оно возрастает до 6.8 ккал/моль³³.

Пергидро-1,3,2-диоксазин, являющийся гетероаналогом циклогексана с гетероатомным фрагментом O–N–O, был впервые синтезирован 40 лет назад⁴³ и является представителем конформационно жестких шестичленных систем из-за относительно высокого барьера пирамидальной инверсии, составляющего для N,N-диалкоксиаминов 21.7–24.6 ккал/моль⁴⁴. Конформационный анализ этого соединения в рамках приближения $\text{gi-MP2}/\lambda 2$ подтвердил существование такого потенциального барьера ($\Delta G^\ddagger$ 23.3 ккал/моль), при этом форма *Ke* оказалась стабильнее *Ka* на 2.5 ккал/моль (ΔG_{298}^0 , схема 13)⁴⁵.

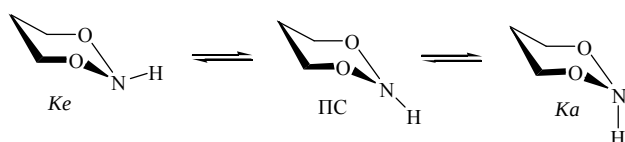


Схема 13

Позднее эти данные были подтверждены и с использованием приближения PBE/3z (ΔG_{298}^0 2.3 ккал/моль, $\Delta G^\ddagger$ 21.7 ккал/моль)³³. В противоположность этому в эндокластере $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2@(6,6)$ главным минимумом становится конформер *Ka*, который оказался стабильнее экваториальной формы на 2.1 ккал/моль. Однако величина барьера пирамидальной инверсии азота при этом почти не изменилась (23.4 ккал/моль). Преимущество формы *Ka* наблюдается и в эндокомплексе $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2@(5,5)$ (1.1 ккал/моль)³³.

Следует также отметить, что отличительной чертой всех отмеченных эндокластеров является появление на гостевых молекулах заметных положительных или отрицательных электрических зарядов и уменьшение их линейных размеров³³.

Таким образом, компьютерное моделирование кластеров с явным присутствием молекул растворителя позволяет по-новому оценить влияние среды на конформационные свойства молекул насыщенных гетероциклических соединений и в ряде случаев получить хорошую сходимость расчетных параметров с данными эксперимента. Особый интерес представляют эндокластеры с нанотрубками и фуллеренами: их внутренняя полость обладает свойствами специфического растворителя из-за возникающих силовых полей, которые кардинальным образом способны изменять структуру гостевых молекул.

Литература

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. – Pp.5-91.
2. Чуев Г.Н., Базилевский М.В. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях // Успехи химии. – 2003. – Т.72, №9. – С.827-851.
3. Mennucci B. Solvation models for molecular properties: continuum versus discrete approaches. In: Solvation Effects on Molecules and Biomolecules. Computational Methods and Applications. – Springer Science & Business Media, 2010. – Pp.1-21.
4. Eilmes A. Solvatochromic probe in molecular solvents: Implicit versus explicit solvent model // Theor. Chem. Acc. – 2014. – V.133. – P.1538.
5. Gaalswyk K., Rowley C.N. An explicit-solvent conformation search method using open software // Peer J. – 2016. – V.4. – e2088.
6. Zhang J., Zhang H., Wu T., Wang Q., Spoel D. Comparison of implicit and explicit solvent models for the calculation of solvation free energy in organic solvents // J. Chem. Theory Comput. – 2017. – V.13. – Pp.1034-1043.
7. Turner M.A.P., Turner R.J., Horbury M.D., Hine N.D.M., Stavros V.G. Examining solvent effects on the ultrafast dynamics of catechol // J. Chem. Phys. – 2019. – V.151. – P.084305.
8. Varghese J.J., Mushrif S.H. Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: a review // React. Chem. Eng. – 2019. – V.4. – Pp.165-206.

References

1. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2003, pp.5-91.
2. Chuev G.N., Basilevsky M.V. [Molecular models of solvation in polar liquids]. *Russ. Chem. Rev.*, 2003, vol.72, pp.735-757.
3. Mennucci B. [Solvation models for molecular properties: continuum versus discrete approaches]. In: Solvation Effects on Molecules and Biomolecules. Computational Methods and Applications. Springer Science & Business Media, 2010, pp.1-21.
4. Eilmes A. [Solvatochromic probe in molecular solvents: Implicit versus explicit solvent model]. *Theor. Chem. Acc.*, 2014, vol.133, p.1538.
5. Gaalswyk K., Rowley C.N. [An explicit-solvent conformation search method using open software]. *Peer J.*, 2016, vol.4, e2088.
6. Zhang J., Zhang H., Wu T., Wang Q., Spoel D. [Comparison of implicit and explicit solvent models for the calculation of solvation free energy in organic solvents]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, vol.13, pp.1034-1043.
7. Turner M.A.P., Turner R.J., Horbury M.D., Hine N.D.M., Stavros V.G. [Examining solvent effects on the ultrafast dynamics of catechol]. *J. Chem. Phys.*, 2019, vol.151, p.084305.
8. Varghese J.J., Mushrif S.H. [Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: a review]. *React. Chem. Eng.*, 2019, vol.4, pp.165-206.

9. Sattasathuchana T., Xu P., Gordon M.S. An accurate quantum-based approach to explicit solvent effects: interfacing the general effective fragment potential method with ab initio electronic structure theory // *J. Phys. Chem. A*. – 2019. – V.123. – Pp.8460-8475.
10. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нанотрубках // *Рос. хим. ж.* – 2017. – Т.61, №1. – С.37-47.
11. Михайлова Н.Н., Гасан-заде Э.И., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Реакции циклических ацеталей с элементарными соединениями // *Рос. хим. ж.* – 2022. – Т.66, №4. – С.49-54.
12. Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Раскильдина Г.З., Спирихин Л.В., Злотский С.С., Кузнецов В.В. Физико-химические характеристики и строение 2,2,4-триалкилзамещенных 1,3-диоксоланов // *Рос. хим. ж.* – 2024. – Т.68, №2. – С.67-75.
13. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2005. – №3. – С.804-810.
14. Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979. – Т.5. – С.6-288.
15. Кузнецов В.В. Компьютерное моделирование конформационных превращений 1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и бора // *ЖОрХ.* – 2014. – Т.50, №9. – С.1247-1265.
16. Chang H.C., Jiang J.C., Chuang C.W., Lin J.S., Lai W.W., Yang Y.C., Lin S.H. Hydrogen bond-like equatorial C-H...O interactions in aqueous 1,3-dioxane: A combined high-pressure infrared and Raman spectroscopy study // *Chem. Phys. Letter.* – 2005. – V.410. – Pp.42-48.
17. Курамшина А.Е., Кузнецов В.В. Квантовохимическое изучение комплексов 1,3-диоксана с двумя молекулами воды // *ЖОрХ.* – 2010. – Т.46, №5. – С.676-679.
18. Курамшина А.Е., Халиков Р.А., Катаев В.А., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Кузнецов В.В. Строение и конформационный анализ 2,2-дифенил-5-метил-1,3-диоксана // *ЖОрХ.* – 2020. – Т.56, №10. – С.1598-1604.
19. Хажиев Ш.Ю., Хусайнов М.А., Халиков Р.А., Катаев В.А., Тюмкина Т.В., Мещерякова Е.С., Халилов Л.М., Кузнецов В.В. Строение и конформационный анализ 5,5-бис(бромметил)-2,2-дифенил-1,3-диоксана // *ЖОрХ.* – 2020. – Т.56, №1. – С.9-15.
20. Раскильдина Г.З., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Спирихин Л.В., Злотский С.С. Синтез и некоторые реакции формалей полиолов // *ЖОХ.* – 2020. – Т.90, №1. – С.3-9.
21. Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskii S.S., Kuznetsov V.V. Effect of solvents on the conformational preferences of oxy[bis(methylene)]-bis[(1,3-dioxan-5-yl)methanol] // *Russ. J. Org. Chem.* – 2024. – V.60, №2. – Pp.198-205.
22. Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. – Киев: Наукова думка. – 1988. – 160 с.
23. Кузнецов В.В. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. – М.: Химия, 2006. – С.336-355.
24. Валиахметова О.Ю., Кузнецов В.В. Конформационный анализ 2-изопропил-5-метил-5-метокси
9. Sattasathuchana T., Xu P., Gordon M.S. [An accurate quantum-based approach to explicit solvent effects: interfacing the general effective fragment potential method with ab initio electronic structure theory]. *J. Phys. Chem. A*, 2019, vol.123, pp.8460-8475.
10. Kuznetsov V.V. [Theoretical evaluation of conformational preference of ethane molecule encapsulated in a nanotube]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, pp.313-314.
11. Mikhailova N.N., Gasan-zade E.I., Shavshukova S.Yu., Zlotskii S.S. [Reactions of cyclic acetals with organoelement compounds]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, vol.93, pp.1-6.
12. Borisova Yu.G., Musin A.I., Raskil'dina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskii S.S., Kuznetsov V.V. *Fiziko-khimicheskiye kharakteristiki i stroeniye 2,2,4-trialkilzameshchennykh 1,3-dioksolanov* [Physicochemical characteristics and structure of 2,2,4-trialkyl-1,3-dioxolanes]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2024, vol.68, no.2, pp.67-75.
13. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. [PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing]. *Russ. Chem. Bull.*, 2005, vol.54, pp.820-826.
14. Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotskii S.S., Kantor E.A., Imashev Y.B., Syркин A.M. [Results of Science and Technology. Technology of Organic Compounds]. Moscow, VINITI Publ., 1979, vol.5, pp.6-288.
15. Kuznetsov V.V. [Computer simulation of conformational transformations of 1,3-dioxanes and their 2-sila and 2-bora analogs]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2014, vol.50, no.9, pp.1227-1246.
16. Chang H.C., Jiang J.C., Chuang C.W., Lin J.S., Lai W.W., Yang Y.C., Lin S.H. [Hydrogen bond-like equatorial C-H...O interactions in aqueous 1,3-dioxane: A combined high-pressure infrared and Raman spectroscopy study]. *Chem. Phys. Letter*, 2005, vol.410, pp.42-48.
17. Kuramshina A.E., Kuznetsov V.V. [Quantum-chemical study of 1,3-dioxane complexes with two water molecules]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, vol.46, pp.665-669.
18. Kuramshina A.E., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. [Structure and conformational analysis of 5-methyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxane]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2020, vol.56, pp.1764-1769.
19. Khazhiev Sh.Yu., Khusainov M.A., Khalikov R.A., Kataev V.A., Tyumkina T.V., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Kuznetsov V.V. [Structure and conformational analysis of 5,5-bis(bromomethyl)-2,2-diphenyl-1,3-dioxane]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2020, vol.56, pp.1-6.
20. Raskil'dina G.Z., Dzhumayev S.S., Borisova Y.G., Zlotsky S.S., Spirikhin L.V. [Synthesis and some reactions of polyols formals]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2020, vol.90, pp.1-6.
21. Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Spirikhin L.V., Zlotskii S.S., Kuznetsov V.V. Effect of solvents on the conformational preferences of oxy[bis(methylene)]-bis[(1,3-dioxan-5-yl)methanol]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2024, vol.60, no.2, pp.198-205.
22. Gren A.I., Kuznetsov V.V. *Khimiya tsiklicheskih efirov bornykh kislot* [Chemistry of cyclic esters of boronic acids]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988, 160 p.
23. Kuznetsov V.V. *Uspekhi organicheskogo kataliza i khimii geterotsiklov* [Advances of organic catalysis in the chemistry of heterocycles]. Moscow, Khimiya Publ., 2006, pp.336-355.

- 1,3,2-диоксаборинана в растворе хлороформа: эффект «магической» молекулы растворителя // ЖОрХ.– 2021.– Т.57, №1.– С.29-34.
25. Ахметгареев А.А., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Конформационный анализ 3-метилтетрагидро-1,3-оксазина // ЖОХ.– 2014.– Т.84, №10.– С.1645-1651.
26. Каторов Д.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. Синтез гетероциклических геминальных нитроазидов // Изв. АН. Сер. хим.– 2009.– №11.– С. 2240-2246.
27. Demir K.D., Kiskan B., Yagci Y. Thermally curable acetylene-containing main-chain benzoxazine polymers via sonogashira coupling reaction // *Macromolecules*.– 2011.– V.44.– Pp.1801-1807.
28. Asifa M., Imranb M. Pharmacological profile of oxazine and its derivatives: A mini review // *Int. J. New Chem.*– 2020.– V.7, №1.– Pp.60-73.
29. Кузнецов В.В. Теоретическая оценка относительной стабильности ассоциатов тетрагидро-1,3-оксазина с молекулой воды // Химия гетероциклических соединений.– 2011.– №4.– С.628-630.
30. Кузнецов В.В. Моделирование пирамидальной инверсии азота в тетрагидро-1,3-оксазинах в полярной среде // Журнал структурной химии.– 2018.– Т.59, №6.– С.1425-1430.
31. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. Quantitive dependence of N-methyl inversion barriers in six-membered rings on electronic and steric effects. Direct observation of the conformational equilibria in tetrahydro-1,3-oxazines and hexahydropyrimidines // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*– 1975.– Pp.255-256.
32. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. Conformational analysis of saturated heterocycles. Part 78. Passing pyramidal nitrogen inversions in some perhydro-1,3-oxazines and -1,3-diazines // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*.– 1977.– Pp.818-820.
33. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // *Molecules*.– 2020.– V.25.– P.2437.
34. Кузнецов В.В. Конформационный анализ 1,3-диоксана в нанотрубках // ЖОрХ.– 2016.– Т.52, №11.– С.1691-1696.
35. Kuramshina A.E., Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. 1,3-Dioxane inside fullerenes: the innovative conformational behavior of usual cyclic system // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*.– 2021.– V.29.– Pp.196-201.
36. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Необычная конформационная изомеризация кислородсодержащих силациклогексанов // ЖОрХ.– 2010.– Т.46, №6.– С.943-944.
37. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Сравнительный конформационный анализ 2,2-диметил- и 2,2,5-триметил-1,3-диоксанов и их 2-гетероаналогов с атомами кремния и германия // ЖОХ.– 2016.– Т.86, №2.– С.293-297.
38. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. 1,3-Диокса-2-силациклогексан в нанотрубках: конформационные превращения и структурные особенности // ЖОХ.– 2016.– Т.86, №6.– С.970-975.
39. Кузнецов В.В. Конформационное поведение гексагидропиримидин-2-она и его аммонийного и оксониевого ионов // Химия гетероциклических соединений.– 2011.– №5.– С.783-787.
40. Кузнецов В.В. Гексагидропиримидин-2-он в нанотрубках: структурные изменения и конформационная предпочтительность // ЖОХ.– 2017.– Т.87, №7.– С.1067-1071.
24. Valiakhmetova O. Yu., Kuznetsov V.V. [Conformational analysis of 2-isopropyl-5-methoxy-5-methyl-1,3,2-dioxaborinane in chloroform solution: effect of «magic» solvent molecule]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2021, vol.57, no.1, pp.20-24.
25. Akhmetgareev A.A., Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [Conformational analysis of 3-methyltetrahydro-1,3-oxazine]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol.84, no.10, pp.1924-1929.
26. Katorov D. V., Rudakov G. F., Zhilin V. F. [Synthesis of heterocyclic geminal nitro azides]. *Russ. Chem. Bull.*, 2009, vol.58, no.11, Pp. 2311-2317.
27. Demir K.D., Kiskan B., Yagci Y. [Thermally curable acetylene-containing main-chain benzoxazine polymers via sonogashira coupling reaction]. *Macromolecules*, 2011, vol.44, pp.1801-1807.
28. Asifa M., Imranb M. [Pharmacological profile of oxazine and its derivatives: A mini review]. *Int. J. New Chem.*, 2020, vol.7, no.1, pp.60-73.
29. Kuznetsov V.V. [Theoretical estimation of the relative stability of tetrahydro-1,3-oxazine associates with water molecule]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2011, V, 47, no.4, pp.521-523.
30. Kuznetsov V.V. [Simulation of pyramidal inversion of nitrogen in tetrahydro-1,3-oxazines in polar medium]. *Journal of Structural Chemistry*, 2018, vol.59, no.6, pp.1374-1380.
31. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. [Quantitive dependence of N-methyl inversion barriers in six-membered rings on electronic and steric effects. Direct observation of the conformational equilibria in tetrahydro-1,3-oxazines and hexahydropyrimidines]. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, pp.255-256.
32. Ferguson I.J., Katritzky A.R., Read D.M. [Conformational analysis of saturated heterocycles. Part 78. Passing pyramidal nitrogen inversions in some perhydro-1,3-oxazines and, 1,3-diazines]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1977, pp.818-820.
33. Kuznetsov V.V. [Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems]. *Molecules*, 2020, vol.25, p.2437.
34. Kuznetsov V.V. [Conformational analysis of 1,3-dioxane in nanotubes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2016, vol.52, pp.1688-1693.
35. Kuramshina A.E., Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [1,3-Dioxane inside fullerenes: the innovative conformational behavior of usual cyclic system]. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*, 2021, vol.29, pp.196-201.
36. Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [Unusual conformational isomerization of oxygen-containing silacyclohexanes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, vol.46, Pp 945-946.
37. Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [Comparative conformational analysis of 2,2-dimethyl and 2,2,5-trimethyl-1,3-dioxanes and their 2-heteroanalogues with silicon and germanium atoms]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016,, vol.86,, pp.321-325.
38. Bochkor S.A., Kuznetsov V.V. [1,3-Dioxa-2-silacyclohexane in nanotubes: conformational transformations and structural features]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol.86, pp.1300-1305.
39. Kuznetsov V.V. [Conformational behavior of hexahydropyrimidin-2-one and its ammonium and oxonium ions]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2011, vol.47, pp.651-655.
40. Kuznetsov V.V. [Hexahydropyrimidin-2-one in nanotubes: Structural changes and conformational preferences]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol.87, pp.1461-1465.

41. Кузнецов В.В. Конформационное поведение молекулы 1,3,2-диоксаборинана, инкапсулированной в фуллерены // ЖОХ.– 2015.– Т.85, №1.– С.154-155.
42. Кузнецова М.В., Кузнецов В.В. Теоретическая оценка барьера пирамидальной инверсии аммиака и триметиламина, инкапсулированных в фуллерены // ЖОрХ.– 2013.– Т.49, №12.– С.1861-1862.
43. Рудченко В.Ф., Шевченко В.И., Костяновский Р.Г. 2-Диметил-карбамоил-1,3,2-диоксазолидин, 2-диметилкарбамоил- and 2H-пергидро-1,3,2-диоксазины // Изв. АН СССР. Сер. хим.– 1985.– №7.– С.1685.
44. Kostyanovskii R.G., Rudchekko V.F., Shtamburg V.G., Chervin I.I., Nasibov S.S. Asymmetrical nonbridgehead nitrogen-XXVI1: Synthesis, configurational stability and resolution of N,N-dialkoxyamines into antipodes // Tetrahedron.– 1981.– V.37.– Pp.4245-4254.
45. Кузнецов В.В. Конформационные превращения пергидро-1,3,2-диоксазина // ЖОХ.– 2012.– Т.82, №4.– С.701-702.
41. Kuznetsov V.V. [Conformational behavior of 1,3,2-dioxaborinane molecule encapsulated in fullerenes]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol.85, pp.198-199.
42. Kuznetsova M.V., Kuznetsov V.V. [Theoretical estimation of the barrier to pyramidal Inversion of ammonia and trimethylamine encapsulated in fullerenes]. *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, vol.49, no.12, pp.1845-1847.
43. Rudchenko V.F., Shevchenko V.I., Kostyanovskiy R.G. [2-Dimethylcarbamoyl-1,3,2-dioxazolidine, 2-dimethylcarbamoyl- and 2H-perhydro-1,3,2-dioxazines]. *Russ. Chem. Bull.*, 1985, vol.34, p.1543.
44. Kostyanovskii R.G., Rudchekko V.F., Shtamburg V.G., Chervin I.I., Nasibov S.S. [Asymmetrical nonbridgehead nitrogen-XXVI1: Synthesis, configurational stability, and resolution of N,N-dialkoxyamines into antipodes]. *Tetrahedron*, 1981, vol.37, pp.4245-4254.
45. Kuznetsov V.V. [Conformational transformations of perhydro-1,3,2-dioxazine]. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, vol.82, pp.783-784.

Н. Н. Махмудиярова (д.х.н., с.н.с.)^{1а, 2а}, И. Р. Ишмухаметова (к.х.н., м.н.с.)^{1б},
Т. В. Тюмкина (к.х.н., с.н.с.)^{1в}, Г. М. Кузнецова (к.т.н., доц.)^{2б},
М. И. Маллябаева (к.х.н., доц.)^{2б}, А. Р. Чанышева (к.х.н., доц.)^{2а},
У. М. Джемилев (член-корр. РАН, акад. АН РБ, д.х.н., гл.н.с.)^{3,4}

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРБИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ АЗАПЕРОКСИДОВ

¹ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,

^а лаборатория гетероатомных соединений; ^б лаборатория молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии; ^в лаборатория структурной химии

450075, г. Уфа, пр. Октября, д. 141; e-mail: natali-mnn@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра биохимии и технологии микробиологических производств;

^б кафедра прикладной экологии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; e-mail: kuznecova_gulnar@mail.ru

³ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

лаборатория химии карбенов и других нестабильных молекул

119991, г. Москва, Ленинский пр., 47; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

⁴ Академия наук Республики Башкортостан, Отделение химических технологий и новых материалов
450077, г. Уфа, ул. Кирова, 15

N. N. Makhmudiyarova^{1,2}, I. R. Ishmukhametova¹, T. V. Tyumkina¹, G. M. Kuznetsova²,
M. I. Mallyabaeva², A. R. Chanysheva², U. M. Dzhemilev^{3,4}

INVESTIGATION OF THE HERBICIDAL ACTIVITY OF AZAPEROXIDES

¹ Institute of Petrochemistry and Catalysis of the UFRC RAS

141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia, e-mail: natali-mnn@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: kuznecova_gulnar@mail.ru

³ N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the RAS

47, Leninskij prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

⁴ Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan

15, Kirova Str., 450077, Ufa, Russia

Современное эффективное растениеводство практически невозможно без использования химических средств защиты растений: гербицидных, фунгицидных и иммуностимулирующих препаратов. По мнению экспертов по растениеводству, потери урожая, вызванные действием вредных объектов, составляют до 40% общего объема. Известен ряд соединений с фунгицидными свойствами на основе циклических пероксидов (мостиковые 1.2,4.5-тетраоксаны), положившие начало перспективным разработкам в области синтеза гербицидов. В настоящей работе нами проведены исследования по применению 11-(3-хлорфенил)-8,9,13,14-тетраокса-11-азаспиро[6.7]тетрадекана (1), 11-(3-фторфе-

Modern efficient plant growing is practically impossible without the use of chemical plant protection products: herbicides, fungicides and immunostimulating preparations. According to plant growing experts, crop losses caused by harmful objects account for up to 40% of the total volume. A number of compounds with fungicidal properties based on cyclic peroxides (bridged 1.2,4.5-tetraoxanes) are known, which laid the foundation for promising developments in the field of herbicide synthesis. In this work, we conducted studies on the use of 11-(3-chlorophenyl)-8,9,13,14-tetraoxa-11-azaspiro[6.7]tetradecane, 11-(3-fluorophenyl)-8,9,13,14-tetraoxa-11-azadispiro[6.7]tetradecane and 7'-(4-chlorophenyl)spiro-

Дата поступления 29.03.25

нил)-8,9,13,14-тетраокса-11-азадиспиро[6.7]тетрадекана(2) и 7'-(4-хлорфенил)спиро[адамантин-2,3'-[1,2,4,5,7]тетраоксазокана(3) в качестве средства с гербицидной активностью для борьбы с однолетними и многолетними двудольными сорняками в сельском хозяйстве с целью выявления в ряду производных азапероксидов нового класса циклических пероксидов, обладающей гербицидными свойствами.

Ключевые слова: азапероксиды; гербицидная активность; циклические пероксиды

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00202).

В современном мире использование гербицидных препаратов имеет важное значение для сельскохозяйственного комплекса. В результате их применения повышается урожайность выращиваемых культур и качество продукции. Рынок пестицидов постоянно обновляется: разрабатываются новые действующие вещества и препаративные формы.

Анализ поставщиков гербицидов в Российскую Федерацию на 2022 год свидетельствует о том, что более 45% действующих веществ и готовых препаратов поставлялось из Китайской Народной Республики. Доля в рынке поставщиков из Европейских стран составляла около 30%. В 2023 году производство гербицидов в России выросло на 14% по сравнению с предыдущим годом. Однако, на сегодняшний день вопрос разработки новых отечественных действующих веществ пестицидных препаратов, обладающих высокой активностью, остается актуальным.

В последние годы органические пероксиды вызывают интерес в связи с многогранной биологической активностью, которую проявляют представители данного класса соединений. Есть сведения о противомаларийной¹⁻³, противоопухолевой⁴, антигельминтной активности^{5, 6} циклических пероксидов. В частности, у некоторых

[adamantine-2,3'-[1,2,4,5,7]tetraoxazocane as a herbicidal agent for the control of annual and perennial dicotyledonous weeds in agriculture with the aim of identifying a new class of cyclic peroxides with herbicidal properties among azaperoxide derivatives.

Key words: azaperoxides; cyclic peroxides; herbicidal activity

The work was carried out within the financial support of the Russian Science Foundation (grant №22-13-00202).

соединений пероксидного ряда была обнаружено и фунгицидное действие^{7, 8}. Однако, сведения о гербицидной активности пероксидов в литературе отсутствуют.

Целью данного исследования является выявление в ряду синтезированных азотсодержащих циклических дипероксидов (рис.1) соединений⁹, обладающих гербицидными свойствами по отношению к однодольным и двудольным растениям, перспективных для использования в сельском хозяйстве.

Материалы и методы исследования

Синтез азапероксидов **1–3** осуществлен согласно описанным методикам^{10, 11}. Тетрагидрофуран, гексан, EtOAc, петролейный эфир, Et₂O (марки «ч») перед использованием перегоняли. Реагенты I₂, MgSO₄ использовались марки «ч».

В качестве тест-объектов были выбраны: семена ячменя (*Hordeum vulgare*) семейства *Poaceae* (однодольное растение), семена подсолнечника (*Helianthus*) семейства *Asteraceae* (двудольное растение).

Семена проращивали согласно ГОСТ 12044-93 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями»¹².

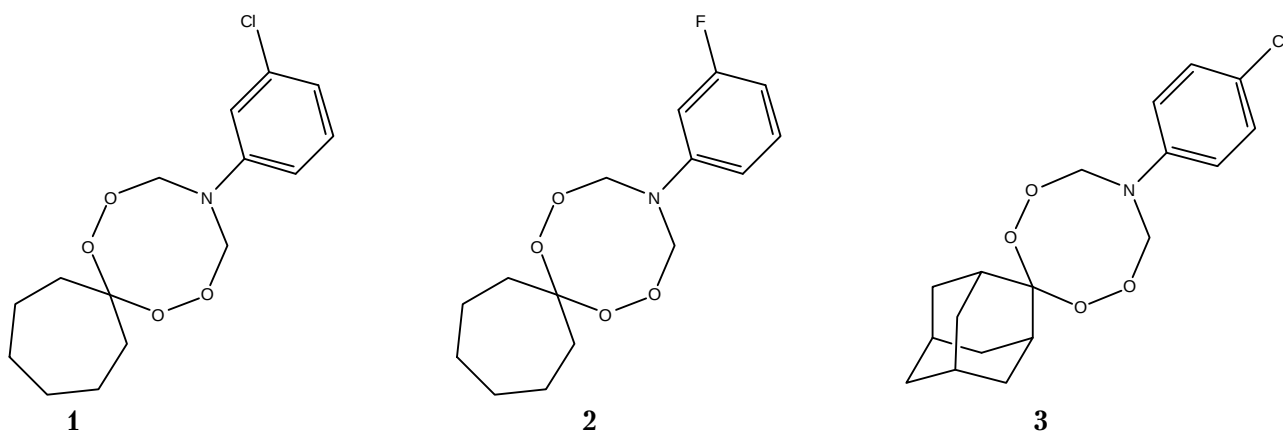


Рис. 1. Структуры азапероксидов, проявляющих гербицидную активность

В качестве эталона применялся известный и широко используемый в настоящее время препарат «Торнадо». Действующее вещество – глифосат (изопропиламинная соль). «Торнадо» относится к гербицидам сплошного действия. Применяется для борьбы с однолетней, многолетней и древесно-кустарниковой растительностью.

Гербицидную активность определяли согласно методике первичного скрининга новых продуктов органического синтеза по следующим параметрам: ингибирование по массе проростков, ингибирование по длине проростков. Проращивание семян проводили в чашках Петри в течение 72 ч при комнатной температуре (25 °С). Количество семян в каждой чашке составляло 10 шт, объем воды, необходимой для смачивания – 5 мл. Для удерживания влаги применялся слой марлевого бинта. Исследования проводились в 3-х повторностях.

Концентрации действующих веществ 11-(3-хлорфенил)-8,9,13,14-тетраокса-11-азаспиро[6.7]тетрадекана (**1**, **2**) составляли: 0.05 г/л, 0.1 г/л, 0.2 г/л, 0.3 г/л – для однодольных семян (ячмень); 0.005 г/л, 0.01 г/л, 0.03 г/л, 0.02 г/л – для двудольных семян (подсолнечник). Концентрации действующего вещества 7'-(4-хлорфенил)спиро[адамантин-2,3'-[1,2,4,5,7]тетраоксазокана (**3**) были взяты согласно исследованию⁹: 0.1 г/л, 0.2 г/л – для однодольных семян (ячмень); 0.01 г/л, 0.02 г/л – для двудольных семян (подсолнечник).

Семена после проращивания обрабатывались соответствующими растворами синтезированных веществ методом опрыскивания, объем препаратов составлял 5 мл. Далее чашки Петри помещались в термостат и выдерживались при температуре 29 °С в течение 72 ч. Доза действующего вещества составляла – 1 мл препарата на 100 мл воды.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований гербицидной активности синтезированных азапероксидов приведены на рис. 2–5.

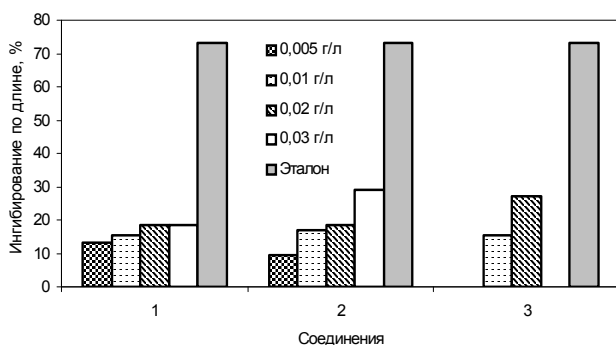


Рис. 2. Ингибирование по длине проростков подсолнечника после обработки веществами 1–3

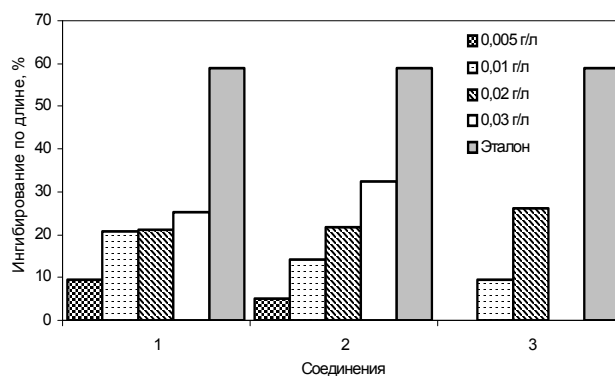


Рис. 3. Ингибирование по массе проростков подсолнечника после обработки веществами 1–3

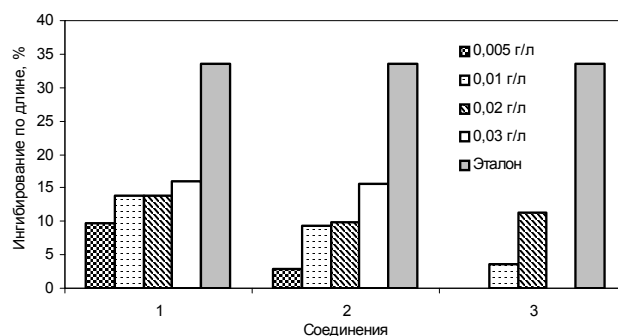


Рис. 4. Ингибирование по длине проростков ячменя после обработки веществами 1–3

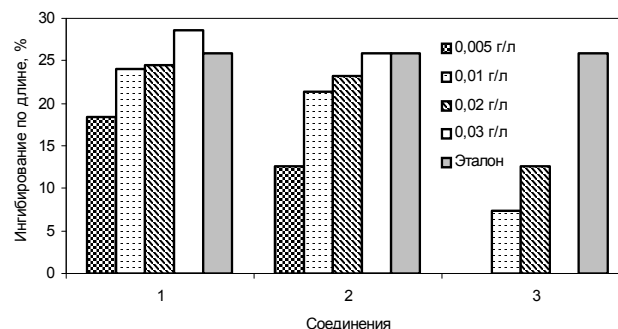


Рис. 5. Ингибирование по массе проростков ячменя после обработки веществами 1–3

Результаты экспериментов показали, что исследуемые соединения **1–3** обладают гербицидной активностью по отношению к проросткам ячменя и подсолнечника во всех исследуемых дозах.

Ингибирующая способность по массе и длине к проросткам подсолнечника (двудольные) вещества **2** в дозах 0.02 г/л и 0.03 г/л выше по сравнению с веществом **1** в среднем по массе на 10.5%, по длине на 7.1%, но ниже эталона в среднем по массе на 31%, по длине на 48%.

По отношению к однодольным растениям (ячмень), наибольшую ингибирующую способность показывает вещество **1** в дозе 0.3 г/л. Ингибирование по массе составило 28.5 %, что превышает эталон на 2.6 %. Ингибирующая способность вещества **2** в дозе 0.3 г/л сопоставима с эталоном.

Таким образом, результаты исследования показали, что вещества **1** и **2** обладают высокой гербицидной активностью по отношению к однодольным растениям в дозе 0.3 г/л, эффективность воздействия сопоставима с известным и широко применяемым гербицидом «Торнадо». Вещества также активны по отношению к двудольным растениям в дозе 0.3 г/л, но их эффективность ниже

действия гербицида «Торнадо» в среднем по ингибированию массы на 31%, по ингибированию длины на 48%. Вещество **3** в дозе 0.02 г/л по отношению к двудольным растениям имеет более высокую ингибирующую способность по сравнению с остальными синтезированными веществами, превышая их действие в более высоких дозах.

Литература

1. Opsenica D.M., Solaja B.A. Antimalarial peroxides // J. Serb. Chem. Soc. – 2009. – V.74, №11. – Pp.1155-1193.
2. Rucker G., Walter R.D., Manns D., Mayer R. Antimalarial activity of some natural peroxides // Planta Med. – 1991. – V.57. – Pp.295-295.
3. Kim H.-S., Shibata Y., Wataya Y., Tsuchiya K., Masuyama A., Nojima M. Synthesis and Antimalarial Activity of Cyclic Peroxides, 1,2,4,5,7-Pentoxocanes and 1,2,4,5-Tetroxanes // J. Med. Chem. – 1999. – V.42. – Pp.2604-2609.
4. Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P., Wu J.N., Zhang R.L., Ng J.P.L., Belyakova Y.Yu., Law B.Y.K., Radulov P.S., Uthaipibull C., Wong V.K.W., Terent'ev A.O. Antimalarial and Anticancer Activity Evaluation of Bridged Ozonides, Aminoperoxides, and Tetraoxanes // ChemMedChem. – 2022. – V.e202200328. – Pp.1-9.
5. Pape M. Industrial applications of photochemistry // Pure Appl. Chem. – 1975. – V.41. – Pp.535-558.
6. Smillie W.G., Pessoa S.B. A study of the anthelmintic properties of the constituents of the oil of chenopodium // J. Pharmacol. Exp. Ther. – 1924. – V.24. – Pp.359-370.
7. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. Peroxides with Anthelmintic, Antiprotozoal, Fungicidal and Antiviral Bioactivity: Properties, Synthesis and Reactions // Molecules. – 2017. – V.22. – P.1881.
8. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. Catalyst development for the synthesis of ozonides and tetraoxanes under heterogeneous conditions. Disclosure of an unprecedented class of fungicides for agricultural application // Chem. Eur. J. – 2020. – V.26, №21. – Pp.4734-4751.
9. Кузнецов В.М., Хуснитдинов К.Р., Мрясова Л.М., Колбин А.М., Хуснитдинов Р.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Исследование гербицидной активности новых гидроксипропиловых производных хлорфенолов // Баш. хим. ж. – 2013. – Т.20, №2. – С.110-114.
10. Makhmudiyarova N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. The first example of catalytic synthesis of N-aryl-substituted tetraoxazaspiroalkanes // Tetrahedron. – 2016. – V.72, №23. – Pp.3277-3281.
11. Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhametov K.Sh., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Synthesis, molecular structure, conformation and biological activity of Ad-substituted N-aryl-tetraoxaspiroalkanes // Tetrahedron. – 2018. – V.74, №15. – Pp.1749-1758.
12. ГОСТ 12044-93 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения зараженности болезнями. – М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.

References

1. Opsenica D.M., Solaja B.A. [Antimalarial peroxides]. J. Serb. Chem. Soc., 2009, vol.74, no.11, pp.1155-1193.
2. Rucker G., Walter R.D., Manns D., Mayer R. [Antimalarial activity of some natural peroxides]. Planta Med., 1991, vol.57, pp.295-295.
3. Kim H.-S., Shibata Y., Wataya Y., Tsuchiya K., Masuyama A., Nojima M. [Synthesis and Antimalarial Activity of Cyclic Peroxides, 1,2,4,5,7-Pentoxocanes and 1,2,4,5-Tetroxanes]. J. Med. Chem., 1999, vol.42, pp.2604-2609.
4. Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P., Wu J.N., Zhang R.L., Ng J.P.L., Belyakova Y.Yu., Law B.Y.K., Radulov P.S., Uthaipibull C., Wong V.K.W., Terent'ev A.O. [Antimalarial and Anticancer Activity Evaluation of Bridged Ozonides, Aminoperoxides, and Tetraoxanes]. ChemMedChem, 2022, vol.e202200328, pp.1-9.
5. Pape M. [Industrial applications of photochemistry]. Pure Appl. Chem., 1975, vol.41, pp.535-558.
6. Smillie W.G., Pessoa S.B. [A study of the anthelmintic properties of the constituents of the oil of chenopodium]. J. Pharmacol. Exp. Ther., 1924, vol.24, pp.359-370.
7. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. [Peroxides with Anthelmintic, Antiprotozoal, Fungicidal and Antiviral Bioactivity: Properties, Synthesis and Reactions]. Molecules, 2017, vol.22, p.1881.
8. Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Yu.Yu., Demina A.A., Fomenkov D.I., Barsukov D.V., Subbotina I.R., Fleury F., Terent'ev A.O. [Catalyst development for the synthesis of ozonides and tetraoxanes under heterogeneous conditions. Disclosure of an unprecedented class of fungicides for agricultural application]. Chem. Eur. J., 2020, vol.26, no.21, pp.4734-4751.
9. Kuznetsov V.M., Khusnitdinov K.R., Mriasova L.M., Kolbin A.M., Khusnitdinov R.N., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G. *Issledovanie gerbitsidnoi aktivnosti novykh gidroksipropil'nykh proizvodnykh khlorfenolov* [Study of herbicidal activity of new hydroxypropyl derivatives of chlorophenols]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol.20, no.2, pp.110-114.
10. Makhmudiyarova N.N., Khatmullina G.M., Rakhimov R.Sh., Meshcheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [The first example of catalytic synthesis of N-aryl-substituted tetraoxazaspiroalkanes]. Tetrahedron, 2016, vol.72, no.23, pp.3277-3281.
11. Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M., Meshcheryakova E.S., Bikmukhametov K.Sh., Abdullin M.F., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. [Synthesis, molecular structure, conformation and biological activity of Ad-substituted N-aryl-tetraoxaspiroalkanes]. Tetrahedron, 2018, vol.74, no.15, pp.1749-1758.
12. GOST 12044-93 *Semena sel'skokhozyaystvennykh kul'tur. Metody opredeleniya zarazhennosti bolezniami* [State Standard 12044-93 Agricultural Crop Seeds. Methods for Determining Disease Infestation]. Moscow, Standartinform Publ., 2011, 8 p.

А. А. Сафина (магистрант), Э. Ю. Ямансаров (к.х.н., зав.лаб.)

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТКАНЕВЫХ АДГЕЗИВОВ

Башкирский государственный медицинский университет, лаборатория молекулярных гибридов
450008, г. Уфа, ул. Ленина, 3; e-mail: eyuyamansarov@bashgmu.ru

A. A. Safina, E. Yu. Yamansarov

POLYMERIC MATERIALS AS A BASIS OF TISSUE ADHESIVES

Bashkir State Medical University

3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; ; e-mail: eyuyamansarov@bashgmu.ru

Тканевые клеи являются неотъемлемой частью клинической медицины для фиксации, герметизации и восстановления тканей после хирургических вмешательств, травм и других повреждений, при имплантации материалов биомедицинского назначения, и др. На сегодняшний день для создания биоадгезивов доступен широкий набор полимерных материалов и методов их модификации. Успех в разработке клея напрямую зависит от детального понимания свойств используемого материала, требований к применению и механизмов достижения необходимых параметров адгезии. В настоящем обзоре рассмотрены основные типы природных и синтетических полимеров и тканевых адгезивов на их основе. Обсуждаются их свойства, методы химической модификации, приведены примеры клеевых композиций и требования для их применения в клинической практике. Описаны отдельные методы создания клеевых материалов, новейшие достижения в разработке и исследованиях, а также имеющиеся проблемы.

Ключевые слова: адгезив; адгезия; белок; восстановление; герметизация; заживление; медицинский клей; модификация; полимер; полисахарид; тканевый; фиксация; хирургический

Тканевые адгезивы представляют собой биоматериалы, предназначенные для склеивания клеток и тканей, стимулирования клеточного роста¹. Их основное преимущество – простота применения, минимальная травматичность, высокая скорость действия, универсальность применения в медицинских областях. В клинической практике они применяются для склеивания, фиксации и восстановления поврежденных тканей: кожа², хрящи³, кости⁴, мышцы⁵, сосуды и нервы^{6,7}, и др. Для помощи в экстренных ситуациях и в хирургии также широко используют кровоостанавливающие средства (например, фибриновые, альгинат-

Tissue adhesives play a pivotal role in clinical medicine, enabling tissue fixation, sealing, and regeneration following surgical interventions, traumatic injuries, and biomedical device implantation. Nowadays, a wide range of polymeric materials and methods for their modification are available for the bioadhesives. Success in the development of an adhesive directly depends on a detailed understanding of the properties of the material used, the requirements and the mechanisms for achieving the necessary adhesion parameters. This review provides a comprehensive analysis of polymeric materials employed in tissue adhesive design, emphasizing the interplay between material properties, adhesion mechanisms, and functional performance. This review provides a comprehensive analysis of the natural and synthetic polymers and tissue adhesives based on them. Their properties, methods of chemical modification are discussed, examples of adhesive compositions and requirements for their use in clinical practice are given. Individual methods for creating adhesive materials, the latest achievements in development and research, as well as existing problems are described.

Key words: adhesion; adhesive; fixation; healing; medical glue; modification; polymer; polysaccharide; protein; restoration; sealing; surgical; tissue

ные и хитозановые), которые способствуют быстрому формированию тромбов, обеспечивая тем самым эффективную остановку кровотечения. Герметики применяются для герметизации тканей и предотвращения утечек жидкостей, например, в сосудах, легких и твердой мозговой оболочке⁸. Для ускорения заживления кожных повреждений используются специализированные пластыри и раневые повязки, создающие оптимальные условия для регенерации.

Классификация тканевых адгезивов базируется на их происхождении, при этом выделяют две основные группы: синтетические (например, клеи на основе цианоакрилатов, полиэтиленгликоля

Дата поступления 23.05.25

(ПЭГ) и катехола)⁹, и природные адгезивы (фибриновые, коллагеновые, желатиновые, альгинатные, на основе гиалуроновой кислоты и альбумина).

Процесс разработки тканевых адгезивов включает тщательный выбор и модификацию базовых полимеров, с добавлением сшивающих агентов и оптимизацией их свойств для достижения биосовместимости, биоразлагаемости, необходимой прочности и скорости фиксации¹⁰.

Механизм действия тканевых адгезивов, как правило, основан на формировании прочных химических связей между молекулами адгезива и компонентами тканей. Современные материалы характеризуются также эластичностью и прочностью сцепления даже во влажной среде и при изменяющемся кровотоке, что особенно важно для применения в микрососудистой хирургии¹¹. При этом они не должны вызывать токсических или аллергических реакций и не замедлять процессы заживления и эндотелизации тканей. Высокая биосовместимость и биоразлагаемость может быть достигнута при помощи использования природных компонентов, которые не вызывают воспалительных реакций и постепенно разлагаются в организме без необходимости хирургического удаления. При формировании адгезивной матрицы зачастую образуется гидрогелевый сгусток, который способен заполнять неровности ран, обеспечивая полный контакт и стимулируя регенерацию¹².

Несмотря на высокую эффективность, адгезивы не всегда могут полностью заменить традиционные хирургические швы, так как не обеспечивают такой же точности соединения тканей¹³. Другими важными факторами, определяющими их практическое применение, являются удобство использования и стоимость.

Рассмотрим конкретные примеры материалов для создания тканевых адгезивов, методы их химической модификации и разработки конечных клеевых композиций, а также требования для их клинического применения в зависимости от области медицины.

Фибрин – нерастворимый белок, образующийся при ферментативной деградации растворимого фибриногена в процессе свертывания крови. Образующийся трехмерный фибриновый матрикс способствует остановке кровотечения и зак-

рытию повреждений¹⁴. Фибриновый клей, применяемый для гемостаза и заживления ран с середины XX века, сначала изготавливался из плазмы крови и имел низкую адгезию¹⁵. Позднее его усовершенствовали, обогатив фибриногеном, что расширило применение в хирургии. Современные фибриновые клеи (Криофит, Tisseel, Evicel, Hemaseel, Crosseal, CryoSeal Fibrin Sealant System, VISTASEAL, CoStasis, TachoSil, FloSeal) содержат фибриноген, тромбин, фактор XIII свертывания крови, ионы кальция и антифибринолитические добавки (апротинин или ϵ -аминокапроновая кислота). Их можно получать из аутологичных компонентов пациента. Преимущества клея – высокая биосовместимость, легкая деградация в организме и простота применения. К недостаткам относятся риск передачи инфекций и низкая прочность. Сегодня фибриновый клей широко используется в различных областях хирургии: нейрохирургии, сердечно-сосудистой, торакальной и др.¹⁶.

Другим биоматериалом из числа компонентов крови, используемым для изготовления тканевых адгезивов, является альбумин. Альбумин – основной белок плазмы крови, содержание которого достигает 60% от общего количества. В его основные функции входит поддержание осмотического давления плазмы крови, транспорт эндогенных и экзогенных соединений (гормоны, жирные кислоты, лекарственные препараты, и др.). Впервые клей на основе альбумина в сочетании с глутаральдегидом был использован в 1993 году¹⁷. В данном случае глутаровый альдегид выступает в роли бифункционального линкера – кросс-сшивающего агента, который взаимодействует с боковыми цепями экспонированных в раствор аминокислотных остатков альбумина и формирует ковалентные связи (схема 1). При этом образуется сгусток, который также ковалентно связывается с окружающими тканями за счет реакционной способности глутарового альдегида. Данный клей обладает такими характеристиками, как быстрота формирования гелеобразного сгустка и высокая сила адгезии. При этом для него характерны токсические и воспалительные эффекты, вероятность индукции некроза тканей.

В клинической практике известен адгезив BioGlue (США) – двухкомпонентный клей, со-

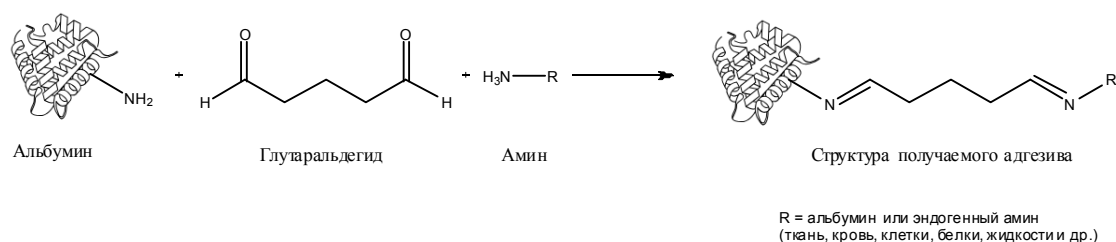


Схема 1

стоящий из раствора 10% глутаральдегида и 45% раствора очищенного бычьего альбумина (БСА). При их взаимодействии образуется гидрогель, состоящий из кросс-сшитого БСА и содержащий до 65% воды.

Кроме глутарового альдегида, для сшивки белковой матрицы в составе альбуминового клея могут быть использованы и другие бифункциональные линкеры, например N-гидроксисукцинимидил-активированные эфиры (NHS-эфиры) полиэтиленгликолевых дикарбоновых кислот¹⁸.

Желатин – другой природный полимер, который широко используется при создании клеевых материалов для медицины. Его получают гидролизом коллагена, основного структурного белка соединительной ткани. Молекулярная масса пептидов желатина зависит от технологии производства. Желатин биосовместим, подвержен биодеградации и редко вызывает воспалительные реакции. Он образует гели при охлаждении и обладает высокой клеящей способностью, что делает его широко применимым в качестве основы для медицинских адгезивов. Примером является желатино-резорциновый глутарово-формальдегидный клей (GRFG-glue), состоящий из смеси желатина с резорцином и раствора формальдегида с глутаровым альдегидом, которые выступают кросс-сшивающими агентами. Этот клей обладает адгезией, сравнимой с синтетическими клеями, и применяется в хирургии желудочно-кишечного тракта и легких. В России разработан аналог – «Биоклей-ЛАБ»¹⁹.

Третья категория природных адгезивов включает в себя тканевые клеи, изготовленные на основе таких полисахаридов, как хитозан, альгинат и гиалуроновая кислота⁸ (схема 2).

Хитозан получают из хитина, который содержится в наружных скелетах членистоногих, включая насекомых и ракообразных, а также в клеточных стенках некоторых грибов. Хитин – это природный высокомолекулярный линейный полисахарид, состоящий из остатков N-ацетилглюкозамина. Полное деацетилирование хитина можно осуществить

обработкой гидроксидом натрия при повышенной температуре. В результате этого процесса получается материал, называемый хитозаном²⁰.

Ключевые свойства хитозана – высокая биосовместимость и антимикробная активность против широкого спектра микроорганизмов (водоросли, бактерии, дрожжи, грибы). Благодаря этим характеристикам, хитозан применяется в гидрогелях, губках, бинтах и тканевых клеях, где сшивается с помощью альдегидных и диизоцианатных агентов, связывающихся с аминогруппами хитозана.

Также хитозан используют как кровоостанавливающее средство, ускоряющее свертывание крови за счет положительного заряда его аминогрупп, привлекающего кровяные тельца к месту повреждения (например, повязки HemCon® Bandage PRO для экстренного контроля кровотечения)²¹.

Альгинат – это соль альгиновой кислоты (как правило, натриевая), получаемая из бурых водорослей. Альгинат представляет собой линейный гетерополимер, состоящий из блоков D-маннуроновой и L-гулуруновой кислот²¹. При добавлении двухвалентных ионов металлов, например кальция или железа (II), альгинат образует гидрогель. Благодаря биосовместимости, низкой токсичности, доступности и сходству с внеклеточным матриксом тканей, альгинат широко используется в биомедицине, особенно для изготовления раневых повязок.

Альгинат – это материал, который имеет минимальное взаимодействие с окружающими его тканями и не разлагается в организме человека из-за отсутствия ферментов, способных расщеплять его полимерные цепи. При создании биоматериалов альгинат часто подвергается окислению с помощью периодата натрия. Этот процесс приводит к расщеплению C–C связей *цис*-диольных групп в остатках уруновых кислот, что в результате создает гидролитически лабильные связи и изменяет конформацию полимера²² (схема 3).

Альгинатные адгезивы обладают кровоостанавливающим эффектом: при контакте с кровью высвобождаются ионы кальция, стимулирующие

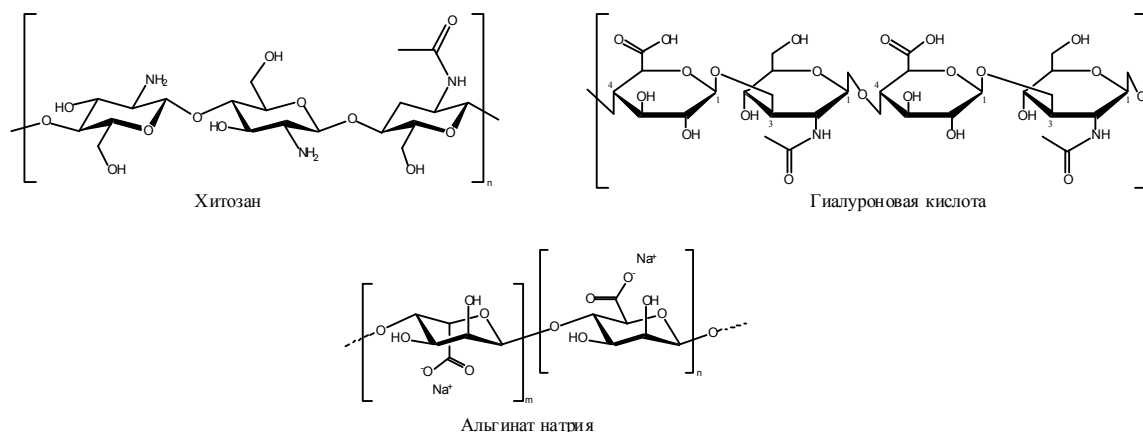


Схема 2

агрегацию тромбоцитов и ускоряющие свертывание. Например, разработаны микросферы из альгината, хитозана и коллагена, которые набухают, впитывают воду и способствуют формированию тромбов при нанесении на кровь²³.

Гиалуроновая кислота – это анионный несulfированный полисахарид из семейства гликозаминогликанов, представляющий собой линейный полимер из дисахаридных блоков *D*-глюкуроновой кислоты и *N*-ацетил-*D*-галактозамина. Она обладает высокой гидрофильностью и способностью связывать воду, что делает ее натуральным увлажнителем.

В организме гиалуроновая кислота содержится в соединительной, эпителиальной и нервной тканях, регулирует вязкоупругость биологических жидкостей, например, синовиальной жидкости суставов и стекловидного тела глаза, поддерживает гидратацию тканей и способствует транспорту воды. Как ключевой компонент внеклеточного матрикса, она участвует в клеточном взаимодействии с матриксом, влияя на пролиферацию и миграцию клеток, а также обеспечивает передачу широкого спектра сигналов.

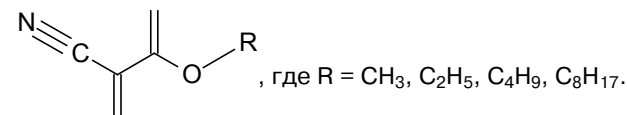
В медицине и косметологии гиалуроновая кислота применяется для лечения артрита, восстановления хрящевой ткани, перевязки ран и глазной хирургии.

Например, разработан клей смешанного состава на основе модифицированного желатина и гиалуроновой кислоты, который обладает сильной адгезией с раневой поверхностью, кожей, соединительной тканью, т.к. желатин содержит аминокислотные остатки, способные образовывать ковалентные и водородные связи с функциональными группами белков, присутствующих на поверхности живых тканей²⁴.

Тканевые адгезивы на основе синтетических материалов включают в себя цианоакрилатные клеи, их потенциал в качестве адгезива для тканей был признан в 1960-х годах⁸. При нанесении на ткани, такие слабые основания, как вода и амины, содержащиеся в крови и жидкостях организма, запускают анионную полимеризацию цианоакрилатов. Это приводит к быстрому отверждению адгезива и созданию прочной связи с тканями, процесс завершается всего за несколько секунд. Помимо адгезии, данный тип клея также создает микробиологический барьер, который защищает

раны от возможных инфекций. Тканевые адгезивы на основе цианоакрилата используются во многих клинических условиях, но из-за токсичности их применение ограничивается только местным применением.

Цианоакрилаты выпускаются в различных формах в зависимости от длины алкильной цепи:



Метил- и этилцианоакрилаты быстро отверждаются, но имеют высокую токсичность из-за продуктов разложения (формальдегид, цианоацетат), вызывающих воспаление, и поэтому больше не используются в медицинских учреждениях.

Увеличение длины алкильной цепи в цианоакрилатах до *n*-бутиловой или 2-октиловой снижает их токсичность, поскольку такие полимеры более стабильны и медленнее разлагаются благодаря повышенной гидрофобности структуры полимера и эффекту стерических препятствий. Например, клей Дермабонд (Dermabond, США) на основе 2-октилцианоакрилата безопасен для местного применения, так как отслаивается еще до выделения вредных веществ²⁶.

К другим примерам медицинских цианоакрилатных адгезивов относятся Indermil, Trufill, Omnex, Glubran 2, Derma+Flex, LiquiBandExceed, SurgiSeal, и др. Отечественный медицинский клей Сульфакрилат используется в таких областях, как торакальная, сердечно-сосудистая хирургия, нейрохирургия, травматология, стоматология и ветеринария. Клей применяется для склеивания тканей, герметизации швов и анастомозов, фиксации костных трансплантатов, а также для эффективного гемостаза при операциях. Сульфакрилат полимеризуется за 10–120 с, не токсичен и полностью рассасывается в организме в течение 30–45 дней²⁷.

Важными недостатками цианоакрилатов, помимо токсичности, являются хрупкость и легкость механического разрушения полимерного слоя после отверждения, что ограничивает потенциал их применения.

Другой класс синтетических тканевых клеев основан на полиэтиленгликоле (ПЭГ) и его производных (схема 4). Этот материал считается не токсичным, биосовместимым и неиммуногенным. Первое сообщение о применении ПЭГ в тканевых

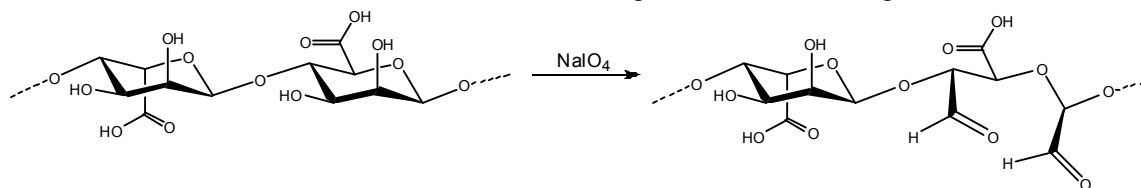


Схема 3

клеях было опубликовано в 1993 году ²⁸, авторы синтезировали триблок-сополимер с центральным блоком ПЭГ, уширенным полимерами гидроксикислот (полилактидом или полигликолидом), и завершенным концевыми акрилатными группами. Данные группы обеспечивали фотополимеризацию полимеров *in situ*, а фрагменты гидроксикислот придавали биоразлагаемость. Полимеры образовывали взаимопроникающую сетку с тканями, обеспечивая адгезию, однако обладали недостаточными механическими свойствами.

Первым коммерческим клеем на основе ПЭГ стал FocalSeal (США) ²⁵, одобренный в 2000 году для герметизации легочных утечек, но снятый с производства из-за сложного нанесения и проблемой с биосовместимостью, связанными со свободнорадикальной полимеризацией.

Современные клеи на основе ПЭГ часто используют активированные NHS-эфиры для ковалентного связывания с тканями, например DuraSeal (США) – гидрогелевый адгезив из «star-PEG» с NHS-группами и трилизином, быстро реагирующий с тканями. Однако он обладает значительным набуханием, что может вызывать механическое сжатие тканей и осложнения (например, сдавление нерва). Для снижения этих побочных эффектов создан DuraSeal Xact (США) с увеличенным количеством кросс-сшивающего агента, уменьшающим набуханием и подходящим для герметизации твердой мозговой оболочки ²⁹.

Преимущества ПЭГ-клеев – биосовместимость и контроль химических свойств, но основные недостатки – низкая механическая проч-

ность, хрупкость, значительное набухание и необходимость сухого хранения из-за гидролитической нестабильности NHS-эфиров. Их применение ограничено областями с минимальной механической нагрузкой или как дополнение к традиционным методам закрытия тканей.

Другим полимером для создания тканевых адгезивов является полиуретан. Например, TissuGlu (США) является однокомпонентным полиуретановым клеем на основе сверхразветвленного форполимера с изоцианатными окончаниями. Он образуется реакцией лизин-диизоцианата и лизин-триизоцианата с полиолами, создавая уретановые связи. При нанесении свободные изоцианатные группы клея взаимодействуют с тканевыми аминогруппами с образованием карбамидных фрагментов. Реакция длится около 25 мин, что удобно для хирургии. Клей разлагается на нетоксичные продукты и снижает скопление жидкости, устраняя необходимость дренажа.

Важное место в разработке материалов из полимеров занимают сложные полиэфиры, такие, как полигликолид и полилактид, которые легко поддаются химической и биологической модификации (схема 5). Механические свойства сложных полиэфиров сильно зависят от их химического состава, и в целом характеризуются высокой жесткостью со значениями модуля упругости в диапазоне от 100 кПа до 1000 мПа ³⁰.

Полигликолид быстро разлагается и используется для швов, тогда как полилактид разрушается медленнее, обеспечивая долговечность ортопедических имплантатов. Основные способы разру-

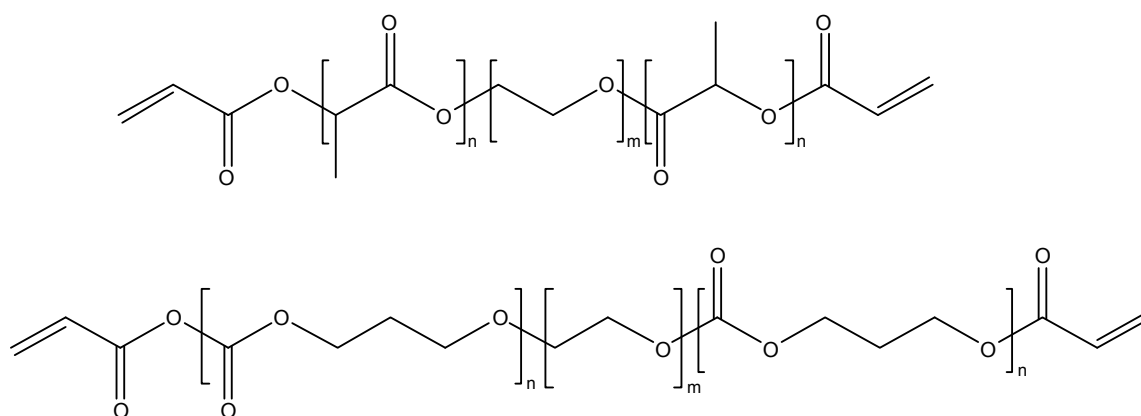


Схема 4

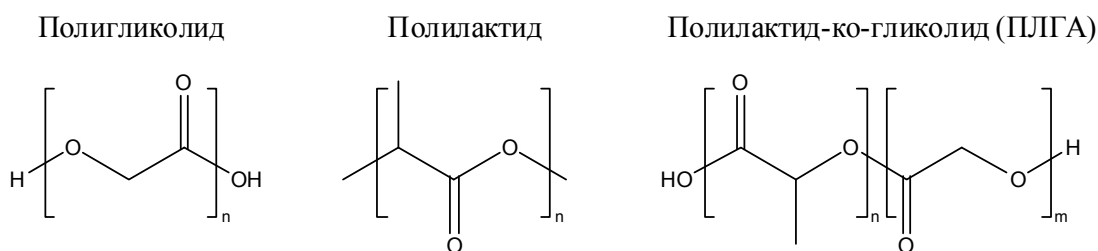


Схема 5

шения – гидролиз и ферментативное воздействие. Продукты распада безопасны, но могут снижать местные рН, вызывая воспаление.

Для тканевых адгезивов полиэфирные модифицируют акрилатами или изоцианатами, что позволяет контролировать сшивку под УФ-облучением и получать биосовместимые адгезивы с разной степенью набухания и скоростью разрушения. Примерами применения являются многослойные тканевые пластыри TissuePatch и TissuePatchDural³¹, состоящие из сополимера поли((N-винилпирролидон)-со-акриловая кислота-со-NHS-эфир акриловой кислоты) и сополимер молочной и гликолевой кислоты (PLGA). Адгезивный слой обеспечивает прочную ковалентную связь с аминокислотными группами тканей, а обратная сторона неадгезивна для снижения риска спаек. PLGA контролирует биоразлагаемость. Пластыри приклеиваются за 30 с и применяются в торакальной и нейрохирургии³².

Таким образом, для создания тканевых адгезивов в биомедицинском материаловедении на сегодняшний день используется широкий спектр природных и синтетических биомакромолекул и полимеров. В большинстве случаев указанные макромолекулы химически модифицированы или функционализированы, а адгезия к окружающим тканям обеспечивается химическим взаимодействием с образованием ковалентных связей, что непосредственным образом влияет на конечные свойства биоматериалов.

Для оценки эффективности и безопасности тканевых адгезивов необходимо учитывать несколько ключевых характеристик, включая механические, биологические и химические свойства³³.

Механические характеристики тканевых адгезивов определяют их способность выдерживать нагрузки и обеспечивать прочное соединение между тканями. К основным механическим свойствам относятся прочность на сдвиг, отслаивание и сопротивление разрыву³⁴.

Прочность на сдвиг – способность адгезива противостоять нагрузкам при движении тканей, важная для надежного соединения в динамических зонах, например, в суставах. Испытание на сдвиг внахлест измеряет сопротивление адгезива напряжениям, смещающим два склеенных слоя параллельно плоскости соединения. Этот тест широко применяется для оценки клеев, которые подвергаются сдвиговым нагрузкам, например, пластырей на коже. Результаты зависят от толщины и длины адгезивного слоя, температуры и скорости нагрузки: тоньше слой – выше прочность, повышение температуры и снижение скорости уменьшают прочность. Метод обеспечивает ста-

бильные и воспроизводимые данные о качестве соединения.

Тест на отслаивание (например, Т-образный тест) измеряет устойчивость адгезива к нагрузкам, вызывающим отделение склеенных слоев тканей. При этом два частично склеенных слоя растягиваются вдоль границы адгезии, и результат зависит от геометрии образца и скорости нагружения из-за вязкоупругих свойств адгезива и ткани. Поэтому параметры теста должны соответствовать реальным условиям применения, чтобы получить достоверные данные.

Давление разрыва – минимальное давление, вызывающее разрушение ткани, скрепленной адгезивом. Этот тест особенно важен для оценки герметичности соединений в таких органах, как легкие и сердце. Измерение проводится закачкой жидкости или воздуха в герметичную ткань до ее разрыва, при этом максимальное давление перед разрушением фиксируется как давление разрыва. Это критично для оценки надежности адгезивов в медицинских применениях, где требуются прочность и герметичность.

Приведенные методы дают качественное сравнение адгезивов и помогают выбрать оптимальный материал, но не учитывают разнообразие свойств тканей, индивидуальные особенности пациентов и условия эксплуатации. Для точной оценки часто используют модели *in vitro* или *ex vivo*, имитирующие реальные *in vivo* условия. Например, адгезивы для легких испытывают многократные деформации, требующие циклических механических тестов для оценки стойкости. Такой комплексный подход лучше предсказывает поведение адгезивов в биологических системах и повышает их надежность.

Биологические характеристики тканевых адгезивов определяют их взаимодействие с живыми тканями и влияние на процессы заживления. К основным биологическим свойствам относятся биосовместимость и биоразлагаемость⁸.

Биосовместимость – это способность материала избегать или предотвращать такие негативные реакции со стороны организма, как воспаление и аллергия. Высокий показатель биосовместимости обеспечивает безопасное использование адгезивов в различных процедурах.

Биоразлагаемость – это свойство клеевого состава разлагаться в организме без токсичного воздействия. Биоразлагаемые адгезивы уменьшают риск таких долгосрочных осложнений, как воспалительные реакции, инфекции, фиброз, рубцевание, и позволяют избежать необходимости в повторных вмешательствах для удаления остатков материала.

Простая оценка биосовместимости адгезивов проводится путем культивирования клеток (например, фибробластов или стволовых клеток) с адгезивными материалами и последующего количественного анализа жизнеспособности или пролиферации клеток. При этом золотым стандартом для изучения тканей *in vivo* считается гистологический анализ, который позволяет качественно и количественно оценить биосовместимость. Он дает общий обзор структуры ткани и распределения клеток, помогает выявить патологические изменения, контролировать заживление и оценивать биологические реакции на имплантаты, включая воспаление и реакцию на инородное тело. Для гистологии часто используют окрашивание гематоксилин-эозином, которое выделяет ядра клеток, цитоплазматические белки и матрицы. Этот метод применяется для оценки тканевой реакции на адгезивы, например, для изучения воспаления, отека и некроза.

Для более глубокой биологической оценки биоадгезивов применяют протеомный анализ, проточную цитометрию, иммунное фенотипирование, анализ экспрессии генов и цитокинов³⁵.

Кроме того, имеются специализированные биологические свойства, присущие определенному типу материала. Например, кровоостанавливающие средства на основе альгинатов при контакте с кровью высвобождают ионы кальция, что способствует агрегации тромбоцитов и ускоряет свертывание крови.

Химические характеристики тканевых адгезивов включают состав, скорость полимеризации, стабильность, pH-стабильность и инертность к окружающим тканям, что определяет их безопасность и биосовместимость. Для анализа химического состава и структуры клеев применяют методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – определяет молекулярную структуру и степень модификации, инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR) – идентификация материалов и высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с последующим анализом компонентов³⁶.

Оценка разложения адгезивов проводится *in vitro* с помощью физиологических или ферментных сред, а *in vivo* – через взятие проб масс имплантатов, что требует большого числа животных и не подходит для пациентов. Современные неинвазивные методы мониторинга деградации включают флуоресцентную визуализацию, магнитоупругие датчики и рентгеноконтрастные полимеры, позволяя отслеживать деградацию без разрушения ткани.

Химический состав влияет на физические и механические свойства: природные полимеры (фибрин, желатин) более биосовместимы, но ме-

нее прочны, в то время, как синтетические имеют повышенную прочность. Скорость полимеризации важна для быстрой фиксации, а химическая стабильность обеспечивает долговременное сохранение свойств при хранении и применении. Адгезивы, устойчивые к изменениям pH, обладают более широкой областью применения.

Измерение набухания адгезивов проводится преимущественно *in vitro* при разных pH, хотя *in vivo* методы более точны, но реже применяются из-за сложности. Такой комплексный подход помогает оценить деградацию и химические свойства с учетом биологических условий, что важно для разработки эффективных и безопасных биоматериалов в хирургии и медицинской помощи.

Тканевые адгезивы широко применяются в медицине, особенно в хирургии, как современная альтернатива швам и скобкам. Они эффективно закрывают раны, соединяют ткани и герметизируют швы, сокращая время операции и снижая риск осложнений, включая инфекции и рубцевание³⁵. Часто адгезивы комбинируют с традиционными методами для повышения надежности хирургических вмешательств. Каждый клей имеет свои ограничения и применим в определенных клинических случаях.

В дерматологии биоадгезивы используются для лечения ожогов и ран, создавая защитный барьер и обладая антибактериальным эффектом. Цианоакрилаты «Сульфакрилат» и «Дермабонд» удобны в применении и снижают осложнения, но из-за хрупкости подходят только для мелких и поверхностных ран, требующих сочетания со швами. В педиатрии кожа небольших ран успешно лечилась этил-2-цианоакрилатом, демонстрируя безопасность и экономичность³⁷.

В сердечно-сосудистой хирургии адгезивы должны выдерживать пульсирующее давление (до 120 мм рт.ст. в аорте) и циклические деформации миокарда (10–20 % растяжения). Фибриновые клеи широко используются в сердечно-сосудистых процедурах в качестве кровоостанавливающего средства. Например, в исследовании с участием 110 пациентов (55 с использованием фибринового клея и 55 без него) применение клея продемонстрировало клинически значимое улучшение послеоперационных показателей, особенно в снижении потребности в переливании крови и сокращении времени интенсивной терапии¹⁶.

Тканевые адгезивы также используются для восстановления хрящевых дефектов, обеспечивая фиксацию трансплантатов, герметизацию повреждений и создание условий для регенерации. Отсутствие кровеносных сосудов и нервов ограничивает естественное восстановление хряща, делая адгезивы ключевым инструментом для дос-

тавки клеток (например, аутологичных хондроцитов) и факторов роста. В экспериментах *in vivo* применение адгезивных гидрогелей на основе гиалуроновой кислоты приводило к ускоренному восстановлению хряща, снижению воспаления, улучшению механических свойств и сохранению матрикса, а также к уменьшению катаболической активности хондроцитов.

В офтальмологии адгезивы применяются для соединения тканей при хирургических вмешательствах на глазах. Анатомическая специфика глаз и низкая регенеративная способность роговицы требует гидрофильности для обеспечения диффузии питательных веществ и кислорода. Более того, для адгезивов критически необходима эластичность и устойчивость к влажной среде вследствие постоянно подвижных век и воздействия слезной жидкости. Так, в одном из исследований сочетание цианоакрилатного тканевого адгезива и амниотической мембраны способствовало быстрому восстановлению поверхности роговицы и конъюнктивы, эффективно предотвращая поздние рубцовые осложнения и останавливая прогрессирующее разрушение ткани при тяжелых ожогах³⁸.

Легкие, как воздушные губчатые органы, требуют особых подходов при герметизации утечек воздуха, возникающих после резекций или травм (проколы, спонтанные разрывы). Адгезивы должны выдерживать циклические деформации при дыхании (объемное растяжение 20–50 %) и сопротивление давлению до 16 мм рт. ст. без ограничения расширения легких. Единственный на сегодняшний день одобренный тканевый клей для легких – Progel (альбумин/ПЭГ) – превосходит стандартные методы закрытия утечек по эффективности, способствует быстрому восстановлению легочной ткани и сокращает время госпитализации после резекции легкого³⁹.

В тканевой инженерии биоадгезивы служат ключевым инструментом в создании искусственных тканей и органов, обеспечивая структурную интеграцию клеток с каркасами и формирование функциональных 3D-структур. Они выполняют три основные функции: фиксацию клеток (например, через белки внеклеточного матрикса), создание биосовместимых каркасов (коллаген, альгинат) и интеграцию имплантов.

Таким образом, тканевые клеи широко применяются в современной медицине. Их применение в первую очередь зависит от имеющихся характеристик и проявляемых ими свойств. Тем не менее, поиск более эффективных материалов, исследования и разработка новых адгезивов для клеток, тканей и органов продолжаются и активно развиваются. Несмотря на значительные успехи в разработке тканевых адгезивов, их клиническое

внедрение сталкивается с проблемами. Многие адгезивы – гидрогели с высокой гидрофильностью и склонностью к набуханию, что снижает их клеящие свойства в физиологических условиях, особенно при контакте с кровью и биологическими жидкостями, ограничивая эффективность при гемостазе, фиксации трансплантатов и восстановлении тканей. Кроме того, гидрогели при деформациях свыше 30% проявляют хрупкость и разрушаются, что ограничивает использование в динамичных тканях (мышцы, сосуды).

Большинство клеев выполняют лишь механическую фиксацию без дополнительных биологических функций, таких как антиоксидантная защита, противомикробное действие или доставка лекарств, что снижает их эффективность в сложных клинических случаях.

Для успешного применения в регенеративной медицине тканевые адгезивы должны обладать полной биосовместимостью, не вызывать токсических реакций и иметь контролируемую скорость деградации, соответствующую темпам заживления тканей.

Однако далеко не все современные материалы удовлетворяют этим требованиям, в связи с чем разрабатываются новые методики и составы. Например, создана пена на основе гидрофобно модифицированных хитозана и альгината с добавлением неорганических соединений. При их смешивании вследствие кислотно-основной реакции образуется углекислый газ CO₂, а полимеры стабилизируют пузырьки коцерватной оболочкой из электростатически и гидрофобно связанных звеньев, придавая пене высокую упругость и прочность. Пена механически блокирует кровоток, а полимеры усиливают свертывание и связывают клетки крови. На животных моделях подтверждена высокая эффективность пенного адгезива в экстренном гемостазе, сочетая физический барьер и биохимическое действие⁴⁰.

Комбинированные клеточные биоматериалы, сочетающие полимерную и клеточную части, активно развиваются, особенно в дерматологии. При глубоких повреждениях дермы регенерация замедляется, но мезенхимальные стволовые клетки (МСК) из жировой ткани (ADSCs) способны ускорять восстановление, стимулируя рост грануляционной ткани, сосудов и уменьшая воспаление. Для их эффективной доставки разработан гидрогель на основе модифицированной гиалуроновой кислоты (DA-MeHA), который способствует быстрому заживлению ран и восстановлению структуры кожи, включая усиление роста волос.

Проводится поиск новых путей взаимодействия адгезивов с окружающими молекулами, клетками и тканями. Исследователи из Калифор-

нийского университета создали липидные клеи на основе липоевой кислоты – природной жирной кислоты, способной образовывать эластичные, самовосстанавливающиеся и биоразлагаемые полимеры. Эти клеи могут менять консистенцию от жидкой до твердой, их легко расщеплять для повторного использования. Авторы исследовали пластырь с адгезионным слоем из созданного клея в испытаниях на беременных мышах. Полимерный пластырь эффективно герметизировал проколы плодного пузыря, обеспечивая заживление и выживаемость эмбрионов в 100% случаев (в контрольной группе выживаемость отсутствовала)⁴¹.

Современные тканевые адгезивы развиваются в направлении адресной доставки биологически активных веществ и контролируемого высвобождения лекарств. Они могут быть функционализированы для локального релиза факторов роста, антибиотиков, бактериофагов и других активных соединений, что ускоряет заживление и предотвращает инфекции. Фибриновый клей уже давно применяется как гемостатик и носитель лекарств. В новом исследовании он служит носителем бактериофага PA5, который постепенно высвобождается в течение 11 дней, эффективно уничтожая бактерии *Pseudomonas aeruginosa* и равномерно распределяясь в сгустке, что перспективно для борьбы с хирургическими инфекциями.

Перспективно создание композитных адгезивов с остеогенными клеточными факторами, стимулирующими остеогенез и ускоряющими формирование костного матрикса через превращение стволовых клеток в остеобласты. Такие материалы ускоряют восстановление и благодаря замедленному высвобождению лекарств снижают токсичность, продлевая терапевтический эффект на месте имплантации. Пористая структура препятствует образованию соединительной ткани на границе с имплантатом, обеспечивая полноценную остеointеграцию.

В последние годы наблюдается тенденция к усложнению состава используемых биоадгезивов, сочетающих широкое разнообразие применяемых соединений с достижением уникальных характеристик материала. Перспективным направлением являются многофункциональные гидрогелевые системы. В работе⁴² описана разработка нового многофункционального гидрогелевого биоклея на основе полиглутаминовой кислоты (PGA), гидрохлорида тирамина (TYR), дубильной кислоты (ТА) и диметилтриэтоксисилана (ДМТММ) в качестве конденсирующего агента. PGA придает клею вязкоупругость и создает слабокислую среду для формирования сложноэфирных связей. Полифенольные компоненты ТА и TYR обеспечивают прочные пространственные связи, повыша-

ют адгезию во влажной среде, а также придают клею антиоксидантные и гемостатические свойства. Этот биоматериал подходит для закрытия ран, гемостаза и восстановления тканей, отличаясь высокой адгезией и регенеративными свойствами⁴³.

Для решения проблемы сохранения адгезии на влажных поверхностях разработан «умный» клей с сополимером на основе дофамина, имитирующим адгезию морских мидий под водой. В его состав входят также гидрофобные и термочувствительные компоненты, усиливающие прочность сцепления и позволяющие регулировать адгезию. Клей устойчив в воде более 36 ч, проявляет высокую адгезию во влажной среде при повышенной температуре (до 20 раз выше при 40 °С, чем при 25 °С), а его адгезия обратима и зависит от pH и ионного состава среды. Этот гибридный материал перспективен для создания регулируемых «умных» тканевых клеев в биомедицине⁴⁴.

Разработчики биоадгезивов продолжают искать новые эффективные методы кросс-сшивки компонентов. Коллектив авторов под руководством акад. РАН В.П. Ананикова разработал новый фотохимический метод получения однородных альгинатных гидрогелей с управлением синтезом видимым светом. При облучении раствора альгината натрия и железосодержащего сэндвич-комплекса высвобождаются ионы Fe²⁺, вызывающие сшивание карбоксилатных групп альгината. Полученный гидрогель обладает высокой прочностью (модуль упругости до 133 кПа), устойчив к набуханию и стабилен в воде, превосходя кальциевые аналоги⁴⁵. Использование фоточувствительных комплексов позволяет контролировать гелеобразование локально и без давления, что подходит для минимально инвазивных методов и точного нанесения клея.

Таким образом, адгезивы в регенеративной медицине прошли путь от простых клеящих составов к сложным композитным и многофункциональным системам, активно влияющим на процессы восстановления тканей. Основные проблемы – низкая адгезия во влажной среде, хрупкость, однокфункциональность и недостаточная биосовместимость – постепенно решаются за счет новых материалов и технологий. В перспективе ожидается создание адаптивных, управляемых и биологически активных клеевых систем, что значительно расширит их клиническое применение и повысит эффективность регенеративных вмешательств.

К настоящему времени достигнут существенный прогресс в разработке тканевых адгезивов для медицины, исчерпывающе определены все необходимые свойства конечного продукта в зависимости от области применения. Имеется широкий задел в виде доступных материалов, инстру-

ментов и методов для создания современных и эффективных клеев. При этом остаются нерешенными и ключевые проблемы и задачи, например поиск материалов с универсальной биосовместимостью без потери эффективности в других характеристиках, полная замена хирургических нитей, полифункциональность и др. Прорыв в создании

тканевых адгезивов может быть достигнут в получении новых полимеров, в поиске методов химической, физической, биологической модификации клеевой композиции или материалов в ее основе, в достижении сложных характеристик «умного» биоматериала с точным контролем конечных свойств продукта.

Литература

1. Shokrani H., Shokrani A., Seidi F., Munir M.T., Rabiee N., Fatahi Y., Kucinska-Lipka J., Saeb M.R. Biomedical engineering of polysaccharide-based tissue adhesives: Recent advances and future direction // *Carbohydrate polymers*. – 2022. – V.295. – P.119787.
2. Guo S., Ren Y., Chang R., He Y., Zhang D., Guan F., Yao M. Injectable self-healing adhesive chitosan hydrogel with antioxidative, antibacterial, and hemostatic activities for rapid hemostasis and skin wound healing // *ACS Appl Mater Interfaces*. – 2022. – V.14, №30. – Pp.34455-34469.
3. Zhang F.X., Liu P., Ding W., Meng Q.B., Su D.H., Zhang Q.C., Lian R.X., Yu B.Q., Zhao M.D., Dong J., Li Y.L., Jiang L.B. Injectable Mussel-Inspired highly adhesive hydrogel with exosomes for endogenous cell recruitment and cartilage defect regeneration // *Biomaterials*. – 2021. – V.278. – P.121169.
4. Rial R., Liu Z., Messina P., Ruso J.M. Role of nanostructured materials in hard tissue engineering // *Advances in colloid and interface science*. – 2022. – V.304. – P.102682.
5. Lee M., Seo D., Park J., Lee S.H., Jeon J., Kim W., Kim J., Yang H.S., Lee J.Y. Wet tissue adhesive polymeric powder hydrogels for skeletal muscle regeneration // *Bioactive materials*. – 2024. – V.40. – Pp.334-344.
6. Wonski B.T., Fisher B., Lam M.T. hydrogel coating optimization to augment engineered soft tissue mechanics in tissue-engineered blood vessels // *Bioengineering*. – 2023. – V.10, №7. – P.780.
7. Dhal J., Ghovvati M., Baidya A., Afshari R., Cetrulo C.L. Jr., Abdi R., Annabi N. A stretchable, electroconductive tissue adhesive for the treatment of neural injury // *Bioengineering & translational medicine*. – 2024. – V.9, №5. – Pp.1-14.
8. Nam S., Mooney D. Polymeric Tissue Adhesives // *Chemical Reviews*. – 2021. – V.121, №18. – Pp.11336-11384.
9. Li Q., Song W., Li J., Ma C., Zhao X., Jiao J., Mrowczynski O., Webb B.S., Rizk E.B., Lu D., Liu C. Bioinspired super-strong aqueous synthetic tissue adhesives // *Matter*. – 2022. – V.5, №3. – Pp.933-956.
10. Khunmanee S., Jeong Y., Park H. Crosslinking method of hyaluronic-based hydrogel for biomedical applications // *Journal of tissue engineering*. – 2017. – V.8. – Pp.1-16.
11. Mahardawi B., Jiaranuchart S., Rochanavibhata S., Siriwat K., Mattheos N., Pimkhaokham A. Cyanoacrylate tissue adhesive versus silk sutures for mandibular third molar surgery: a systematic review and meta-analysis // *Clinical oral investigations*. – 2024. – V.28, №3. – P.180.
12. Zhang D., Mei L., Hao Y., Yi B., Hu J., Wang D., Zhao Y., Wang Z., Huang H., Xu Y., Deng X. et al. A hydrogel-based first-aid tissue adhesive with effective hemostasis and anti-bacteria for trauma emergency management // *Biomaterials research*. – 2023. – V.27, №1. – P.56.
13. Ullah S., Chen X. Fabrication, applications and challenges of natural biomaterials in tissue engineering // *Applied Materials Today*. – 2020. – V.20. – P.100656.

References

1. Shokrani H., Shokrani A., Seidi F., Munir M.T., Rabiee N., Fatahi Y., Kucinska-Lipka J., Saeb M.R. [Biomedical engineering of polysaccharide-based tissue adhesives: Recent advances and future direction]. *Carbohydrate polymers*, 2022, vol.295, p.119787.
2. Guo S., Ren Y., Chang R., He Y., Zhang D., Guan F., Yao M. [Injectable self-healing adhesive chitosan hydrogel with antioxidative, antibacterial, and hemostatic activities for rapid hemostasis and skin wound healing]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, vol.14, no.30, pp.34455-34469.
3. Zhang F.X., Liu P., Ding W., Meng Q.B., Su D.H., Zhang Q.C., Lian R.X., Yu B.Q., Zhao M.D., Dong J., Li Y.L., Jiang L.B. [Injectable Mussel-Inspired highly adhesive hydrogel with exosomes for endogenous cell recruitment and cartilage defect regeneration]. *Biomaterials*, 2021, vol.278, p.121169.
4. Rial R., Liu Z., Messina P., Ruso J.M. [Role of nanostructured materials in hard tissue engineering]. *Advances in colloid and interface science*, 2022, vol.304, p.102682.
5. Lee M., Seo D., Park J., Lee S.H., Jeon J., Kim W., Kim J., Yang H.S., Lee J.Y. [Wet tissue adhesive polymeric powder hydrogels for skeletal muscle regeneration]. *Bioactive materials*, 2024, vol.40, pp.334-344.
6. Wonski B.T., Fisher B., Lam M.T. [Hydrogel coating optimization to augment engineered soft tissue mechanics in tissue-engineered blood vessels]. *Bioengineering*, 2023, vol.10, no.7, p.780.
7. Dhal J., Ghovvati M., Baidya A., Afshari R., Cetrulo C.L. Jr., Abdi R., Annabi N. [A stretchable, electroconductive tissue adhesive for the treatment of neural injury]. *Bioengineering & translational medicine*, 2024, vol.9, no.5, pp.1-14.
8. Nam S., Mooney D. [Polymeric Tissue Adhesives]. *Chemical Reviews*, 2021, vol.121, no.18, pp.11336-11384.
9. Li Q., Song W., Li J., Ma C., Zhao X., Jiao J., Mrowczynski O., Webb B.S., Rizk E.B., Lu D., Liu C. [Bioinspired super-strong aqueous synthetic tissue adhesives]. *Matter*, 2022, vol.5, no.3, pp.933-956.
10. Khunmanee S., Jeong Y., Park H. [Crosslinking method of hyaluronic-based hydrogel for biomedical applications]. *Journal of tissue engineering*, 2017, vol.8, pp.1-16.
11. Mahardawi B., Jiaranuchart S., Rochanavibhata S., Siriwat K., Mattheos N., Pimkhaokham A. [Cyanoacrylate tissue adhesive versus silk sutures for mandibular third molar surgery: a systematic review and meta-analysis]. *Clinical oral investigations*, 2024, vol.28, no.3, p.180.
12. Zhang D., Mei L., Hao Y., Yi B., Hu J., Wang D., Zhao Y., Wang Z., Huang H., Xu Y., Deng X. et al. [A hydrogel-based first-aid tissue adhesive with effective hemostasis and anti-bacteria for trauma emergency management]. *Biomaterials research*, 2023, vol.27, no.1, p.56.
13. Ullah S., Chen X. [Fabrication, applications and challenges of natural biomaterials in tissue engineering]. *Applied Materials Today*, 2020, vol.20, p.100656.

14. Roberts I.V., Bukhary D., Valdivieso C.Y.L., Tirelli N. Fibrin matrices as (injectable) biomaterials: formation, clinical use, and molecular engineering // *Macromolecular bioscience*.– 2020.– V.20, №1.– P.1900283.
15. Goczynska P., Lasocka J., Lachert E. Fibrin glues – the current state of knowledge // *Journal of Transfusion Medicine*.– 2021.– V.14, №4.– Pp.214-224.
16. Cheikh A., Ajaja M.R., Rhazali H., Bouatia M., Benomar A., Slaoui A., Cherrah Y., Abouqal R., El Hassani A., Cheikhaoui Y. Contribution of fibrin glue in the surgery of cyanogenic and non-cyanogenic congenital cardiopathies: retrospective cohort study // *BMC cardiovascular disorders*.– 2019.– V.19, №1.– P.117.
17. Han G.Y., Hwang S.K., Cho K.H., Kim H.J., Cho C.S. Progress of tissue adhesives based on proteins and synthetic polymers // *Biomaterials research*.– 2023.– V.27, №1.– P.57.
18. Klykov O., Weller M.G. Quantification of N-hydroxysuccinimide and N-hydroxysulfosuccinimide by hydrophilic interaction chromatography (HILIC) // *Analytical Methods*.– 2015.– V.7.– P.6443.
19. Муратов Р.М., Межнева В.В., Абасов М.М. Гемостаз с применением клея «Биоклей-ЛАБ» при операциях на корне и восходящем отделе аорты // Сердечно-сосудистые заболевания. Бюл. НЦССХ им. А.Н. Бакулева РАМН.– 2007.– Т.8, №2.– С.66-71.
20. Varlamov V.P., Il'ina A.V., Shagdarova B.T., Lunkov A.P., Mysyakina I.S. Chitin/chitosan and its derivatives: fundamental problems and practical approaches // *Biochemistry*.– 2020.– V.85, №Suppl.1.–Pp.154-176.
21. Cassano R., Perri P., Scarcello E., Piro P., Sole R., Curcio F., Trombino S. Chitosan hemostatic dressings: properties and surgical application // *Polymers*.– 2024. V.16, №13.– P.1770.
22. Захарова В.А., Фидоровская Ю.С., Хлыстова Т.С., Кильдеева Н.Р. Производные альгиновой кислоты: особенности строения, свойства и перспективы использования в медицине // Промышленные процессы и технологии.– 2022.– Т.2, №5(7).– С.64-79.
23. Shi X., Fang Q., Ding M., Wu J., Ye F., Lv Z., Jin J. Microspheres of carboxymethyl chitosan, sodium alginate and collagen for a novel hemostatic *in vitro* study // *Journal of Biomaterials Applications*.– 2016.– V.30.– Pp.1092-1102.
24. Зуев В.В. Полимерные противораневые повязки.– Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2023.– 72 с.
25. Bouten P.J.M., Zonjee M., Bender J., Yauw S.T.K., van Goor H., van Hest J.C.M., Hoogenboom R. The chemistry of tissue adhesive materials // *Progress in Polymer Science*.– 2014.– V.39, №7.– Pp.1375-1405.
26. Bochynska A.I., Hannink G., Buma P., Grijpma D.W. Adhesion of tissue glues to different biological substrates // *Polymers for Advanced Technologies*.– 2016.– V.28, №10.– Pp.1294-1298.
27. Полторацкая О.И. Медицинский клей Сульфакрилат // Украинский нейрохирургический журнал.– 2014.– №1.– С.66-69.
28. Sawhney A.S., Pathak C.P., Hubbell J.A. Bioerodible hydrogels based on photopolymerized poly(ethylene glycol)-co-poly (α -hydroxy acid) diacrylate macromers // *Macromolecules*.– 1993.– V.26.– Pp.581-587.
29. Kim K.D., Ramanathan D., Highsmith J., Lavelle W., Gerszten P., Vale F., Wright N. DuraSeal exact is a safe adjunctive treatment for durotomy in spine: postapproval study // *Global spine journal*.– 2019.– V.9, №3.– Pp.272-278.
14. Roberts I.V., Bukhary D., Valdivieso C.Y.L., Tirelli N. [Fibrin matrices as (injectable) biomaterials: formation, clinical use, and molecular engineering]. *Macromolecular bioscience*, 2020, vol.20, no.1, p.1900283.
15. Goczynska P., Lasocka J., Lachert E. [Fibrin glues - the current state of knowledge]. *Journal of Transfusion Medicine*, 2021, vol.14, no.4, pp.214-224.
16. Cheikh A., Ajaja M.R., Rhazali H., Bouatia M., Benomar A., Slaoui A., Cherrah Y., Abouqal R., El Hassani A., Cheikhaoui Y. [Contribution of fibrin glue in the surgery of cyanogenic and non-cyanogenic congenital cardiopathies: retrospective cohort study]. *BMC cardiovascular disorders*, 2019, vol.19, no.1, p.117.
17. Han G.Y., Hwang S.K., Cho K.H., Kim H.J., Cho C.S. [Progress of tissue adhesives based on proteins and synthetic polymers]. *Biomaterials research*, 2023, vol.27, №1, p.57.
18. Klykov O., Weller M.G. [Quantification of N-hydroxysuccinimide and N-hydroxysulfosuccinimide by hydrophilic interaction chromatography (HILIC)]. *Analytical Methods*, 2015, vol.7, p.6443.
19. Muratov R.M., Mezheva V.V., Abasov M.M. *Gemostaz s primeneniem kleya «BiokleyLAB» pri operatsiyakh na korne i voshodjashhem otdele aorty* [Hemostasis using «Bioclay-LAB» glue during operations on the root and ascending aorta]. *Serdechno-sosudistye zabolevaniya. Byul. NCSSH im. A.N. Bakuleva RAMN* [Cardiovascular diseases. Bulletin of the A.N. Bakulev Center of the RAMS], 2007, vol.8, no.2, pp.66-71.
20. Varlamov V.P., Il'ina A.V., Shagdarova B.T., Lunkov A.P., Mysyakina I.S. [Chitin/chitosan and its derivatives: fundamental problems and practical approaches]. *Biochemistry*, 2020, vol.85, no. Suppl.1, pp.154-176.
21. Cassano R., Perri P., Scarcello E., Piro P., Sole R., Curcio F., Trombino S. [Chitosan hemostatic dressings: properties and surgical application]. *Polymers*, 2024, vol.16, no.13, p.1770.
22. Zakharova V.A., Fidorovskaya Yu.S., Khlystova T.S., Kil'deeva N.R. *Proizvodnye al'ginovoy kisloty: osobennosti stroeniya, svoystva i perspektivy ispol'zovaniya v meditsine* [Alginic acid derivatives: structural features, properties and prospects for use in medicine]. *Promyshlennyye protsessy i tekhnologii* [Industrial processes and technologies], 2022, vol.2, no.5(7), pp.64-79.
23. Shi X., Fang Q., Ding M., Wu J., Ye F., Lv Z., Jin J. [Microspheres of carboxymethyl chitosan, sodium alginate and collagen for a novel hemostatic *in vitro* study]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2016, vol.30, pp.1092-1102.
24. Zuev V.V. *Polimernye protivoranevyye povyazki* [Polymer anti-cancer dressings: a study guide]. Saint-Petersburg, NIU ITMO Publ., 2023, 72 p.
25. Bouten P.J.M., Zonjee M., Bender J., Yauw S.T.K., van Goor H., van Hest J.C.M., Hoogenboom R. [The chemistry of tissue adhesive materials]. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol.39, no.7, pp.1375-1405.
26. Bochynska A.I., Hannink G., Buma P., Grijpma D.W. [Adhesion of tissue glues to different biological substrates]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, vol.28, no.10, pp.1294-1298.
27. Poltoratskaya O.I. *Meditsinskiy kley Sul'fakrilat* [Medical Glue Sulfacrylate]. *Ukrainskiy neyrokhirurgicheskiy zhurnal* [Ukrainian Neurosurgical Journal], 2014, no.1, pp.66-69.
28. Sawhney A.S., Pathak C.P., Hubbell J.A. [Bioerodible hydrogels based on photopolymerized poly(ethylene glycol)-co-poly (α -hydroxy acid) diacrylate macromers]. *Macromolecules*, 1993, vol.26, pp.581-587.

30. Manavitehrani I., Fathi A., Badr H., Daly S.R., Shirazi A.N., Dehghani F. Biomedical applications of biodegradable polyesters // *Polymers*.– 2016.– V.8, №1.– P.20.
31. Schiariti M., Acerbi F., Broggi M., Tringali G., Raggi A., Broggi G., Ferroli P. Two alternative dural sealing techniques in posterior fossa surgery: (polylactide-co-glycolide) self-adhesive resorbable membrane versus polyethylene glycol hydrogel // *Surgical Neurology International*.– 2014.– V.5.– P.171.
32. Monaghan A., Joshi V., Rathinam S. The use of tissue patchtm to reduce the duration of air leak following lung volume reduction surgery // *Journal of Cardiothoracic Surgery*.– 2015.– V.10.– P.2015.
33. Bao Z., Gao M., Sun Y., Nian R., Xian M. The recent progress of tissue adhesives in design strategies, adhesive mechanism and applications // *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*.– 2020.– V.10.– Pp.1-11.
34. Bal-Ozturk A., Cecen B., Avcı-Adalı M., Topkaya S.N., Alarcin E., Yasayan G., Ethan Y.C. et al. Tissue adhesives: from research to clinical translation // *Nano today*.– 2021.– V.36.– P.101049.
35. Liu Y. Proteomic and transcriptomic insights into bio-adhesion mechanisms // *Journal of Proteome Research*.– 2020.– V.19, №4.– Pp.1810-1821.
36. Altintas S.H., Usumez A. Hplc analysis of hema released from two different adhesive systems // *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*.– 2009.– V.91, №2.– Pp.924-929.
37. Gulalp B., Seyhan T., Gursay S., Altınors M.N. Emergency wounds treated with cyanoacrylate and long-term results in pediatrics: a series of cases; what are the advantages and boards? // *BMC research notes*.– 2009.– V.2.– P.132.
38. Tang X., Wang Z., Dong N. Tissue adhesive combined with amniotic membrane adhering in the treatment of ocular burns // *Yan ke xue bao*.– 2005.– V.21, №2.– Pp.74-78.
39. Fuller C. Reduction of intraoperative air leaks with Progel in pulmonary resection: a comprehensive review // *Journal of cardiothoracic surgery*.– 2013.– V.8.– P.90.
40. Choudhary H., Rudy M.B., Dowling M.B., Raghavan S.R. Foams with enhanced rheology for stopping bleeding // *ACS applied materials & interfaces*.– 2021.– V.13, №12.– Pp.13958-13967.
41. Barbu B. A sustainable superglue for surgeries // *Chemical & engineering news*.– 2024.
42. Wang Y., Jia Y., Ren H., Lao C., Peng W., Feng B., Wang J. A mechanical, electrical dual autonomous self-healing multifunctional composite hydrogel // *Materials today. Bio*.– 2021.– V.12.– P.100138.
43. Chen M., Chen T., Bai J., He S., Luo M., Zeng Y., Peng W., Zhao Y., Wang J., Zhu X., Zhi W., Weng J., Zhang K., Zhang X. A nature-inspired versatile bio-adhesive // *Advanced healthcare materials*.– 2023.– V.12, №29.
44. Ahn Y., Jang Y., Selvapalam N., Yun G., Kim K. Supramolecular velcro for reversible underwater adhesion // *Angewandte Chemie*.– 2013.– V.52, №11.– Pp.3140-3144.
45. Sokolov A.S., Korabelnikova V.A., Ananikov V.P., Michurov D.A., Lozinsky V.I., Perekalin D.S. Photochemically induced formation of adhesive hydrogels from sodium alginate, acrylamide, and iron sandwich complexes // *Chem Commun*.– 2023.– V.59, №70.– Pp.10532-10535.
29. Kim K.D., Ramanathan D., Highsmith J., Lavelle W., Gerszten P., Vale F., Wright N. [DuraSeal exact is a safe adjunctive treatment for durotomy in spine: postapproval study]. *Global spine journal*, 2019, vol.9, no.3, pp.272-278.
30. Manavitehrani I., Fathi A., Badr H., Daly S.R., Shirazi A.N., Dehghani F. [Biomedical applications of biodegradable polyesters]. *Polymers*, 2016, vol.8, no.1, p. 20.
31. Schiariti M., Acerbi F., Broggi M., Tringali G., Raggi A., Broggi G., Ferroli P. [Two alternative dural sealing techniques in posterior fossa surgery: (polylactide-co-glycolide) self-adhesive resorbable membrane versus polyethylene glycol hydrogel]. *Surgical Neurology International*, 2014, vol.5, p. 171.
32. Monaghan A., Joshi V., Rathinam S. [The use of tissue patchtm to reduce the duration of air leak following lung volume reduction surgery]. *Journal of Cardiothoracic Surgery*, 2015, vol.10, p. 2015.
33. Bao Z., Gao M., Sun Y., Nian R., Xian M. [The recent progress of tissue adhesives in design strategies, adhesive mechanism and applications]. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 2020, vol.10, pp.1-11.
34. Bal-Ozturk A., Cecen B., Avcı-Adalı M., Topkaya S.N., Alarcin E., Yasayan G., Ethan Y.C. et al. [Tissue adhesives: from research to clinical translation]. *Nano today*, 2021, vol.36, p. 101049.
35. Liu Y. [Proteomic and transcriptomic insights into bio-adhesion mechanisms]. *Journal of Proteome Research*, 2020, vol.19, no.4, pp.1810-1821.
36. Altintas S.H., Usumez A. [Hplc analysis of hema released from two different adhesive systems]. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, 2009, vol.91, no.2, pp.924-929.
37. Gulalp B., Seyhan T., Gursay S., Altınors M.N. [Emergency wounds treated with cyanoacrylate and long-term results in pediatrics: a series of cases; what are the advantages and boards?]. *BMC research notes*, 2009, vol.2, p. 132.
38. Tang X., Wang Z., Dong N. [Tissue adhesive combined with amniotic membrane adhering in the treatment of ocular burns]. *Yan ke xue bao*, 2005, vol.21, no.2, pp.74-78.
39. Fuller C. [Reduction of intraoperative air leaks with Progel in pulmonary resection: a comprehensive review]. *Journal of cardiothoracic surgery*, 2013, vol.8, p. 90.
40. Choudhary H., Rudy M.B., Dowling M.B., Raghavan S.R. [Foams with enhanced rheology for stopping bleeding]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, vol.13, no.12, pp.13958-13967.
41. Barbu B. [A sustainable superglue for surgeries]. *Chemical & engineering news*, 2024.
42. Wang Y., Jia Y., Ren H., Lao C., Peng W., Feng B., Wang J. [A mechanical, electrical dual autonomous self-healing multifunctional composite hydrogel]. *Materials today. Bio*, 2021, vol.12, p.100138.
43. Chen M., Chen T., Bai J., He S., Luo M., Zeng Y., Peng W., Zhao Y., Wang J., Zhu X., Zhi W., Weng J., Zhang K., Zhang X. [A nature-inspired versatile bio-adhesive]. *Advanced healthcare materials*, 2023, vol.12, no.29.
44. Ahn Y., Jang Y., Selvapalam N., Yun G., Kim K. [Supramolecular velcro for reversible underwater adhesion]. *Angewandte Chemie*, 2013, vol.52, no.11, pp.3140-3144.
45. Sokolov A.S., Korabelnikova V.A., Ananikov V.P., Michurov D.A., Lozinsky V.I., Perekalin D.S. [Photochemically induced formation of adhesive hydrogels from sodium alginate, acrylamide, and iron sandwich complexes]. *Chem Commun*, 2023, vol.59, no.70, pp.10532-10535.

Э. Р. Бабаев (к.х.н., доц.)^{1а}, П. Ш. Мамедова (д.х.н., проф.)^{1б},
К. Р. Гахраманова (докторант)^{1б}, Ф. Г. Муштагова (докторант)²

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ БИОРЕМЕДИАЦИИ

¹ Институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева Министерства науки и образования Азербайджана,
присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,

^а лаборатория «Защитные органические соединения»,

^б лаборатория «Смазочно охлаждающие композиции»,

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, Беюкшорское шоссе, 2062 квартал

² Государственная нефтяная компания Азербайджанской Республики

Республика Азербайджан, AZ 1029, г. Баку, пр. Нефтяников, 73; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

E. R. Babaev¹, P. Sh. Mamedova¹, K. R. Gakhramanova¹, F. G. Mushtagova²

ACHIEVEMENTS IN THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF BIOREMEDIATION METHODS

¹ Academician A. M. Guliyev Institute of Chemistry of Additives

Beyukshor Highway, Block 2062, Baku, AZ 1029, Republic of Azerbaijan

² State Oil Company of the Azerbaijan Republic

73, Prospekt Neftyanikov Str., AZ1029, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: elbeibabaev@yahoo.de

Проанализированы различные подходы к поиску биологических агентов для восстановления природных объектов. Представлены результаты использования различных групп бактерий, грибов и водорослей в процессах очистки почвы от нефтепродуктов и пестицидов. Показаны результаты собственных исследований авторов в области изучения нефтедеструктурирующей способности различных микроорганизмов и установлено, что под влиянием микробиологических процессов возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений.

Ключевые слова: биокультивация; биоремедиация почвы; детоксикация; микроорганизмы; фито- и микоремедиация

Загрязнение биосферы представляет собой серьезный риск как для здоровья человека, так и для природной среды. Из-за своей токсичности и небио-разлагаемости в окружающей среде накапливается широкий спектр загрязняющих веществ, таких как тяжелые металлы, полихлорированные бифенилы, пластики и различные агрохимикаты¹. Биоремедиация – это эффективный подход для удаления токсичных отходов, который набирает популярность в последние годы. Различные микроорганизмы, включая аэробы и анаэробы, используются в биоремедиации для обработки загрязненных

Various approaches to the search for biological agents for the restoration of natural objects are analyzed. The results of using various groups of bacteria, fungi, and algae in the removal of oil products and pesticides from natural objects are presented. The authors' own research on the oil-degrading capacity of various microorganisms is shown, and it is established that microbiological processes increase the degree of oil oxidation due to an increase in the content of carbonyl-containing compounds.

Key words: biocultivation; detoxification; microorganisms; phyto- and mycoremediation; soil bioremediation

участков. Микроорганизмы играют важную роль в биоремедиации, учитывая, что это процесс, в котором опасные отходы и загрязняющие вещества устраняются, разлагаются, детоксифицируются и иммобилизуются. Загрязняющие вещества разлагаются и преобразуются в менее токсичные формы, что является основной целью биоремедиации. Биоремедиация *ex situ* или *in situ* может использоваться в зависимости от различных факторов с учетом стоимости того или иного метода, типов загрязняющих веществ и их концентраций.

Зеленая биоремедиация – это инновационная и быстро развивающаяся технология, которая

Дата поступления 12.04.25

обещает большие перспективы для решения проблемы токсичных отходов в загрязненной среде. Загрязняющие вещества сохраняются в окружающей среде из-за их устойчивости к биodeградации, представляя значительную угрозу для экосистем и живых организмов. Основная цель биоремедиации – разложить эти вредные вещества на менее токсичные соединения. Однако непрерывный выброс загрязняющих веществ из различных отраслей промышленности приводит к тому, что они накапливаются быстрее, чем их можно устранить. Хотя для решения этой проблемы было разработано множество методов, поиск безопасных и эффективных решений продолжается ². Методы естественной ремедиации включают использование искусственных водно-болотных угодий, фиторемедиацию и применение микроорганизмов, таких как бактерии, грибы, цианобактерии и водоросли. Микроорганизмы играют ключевую роль в успехе биоремедиации, поскольку они обладают способностью устранять, разлагать, детоксифицировать и иммобилизовать опасные отходы и загрязняющие вещества. Процесс включает использование различных типов микроорганизмов, включая аэробы и анаэробы, для эффективной обработки загрязненных участков.

В работе ³ отмечается, что спрос на нефть и нефтепродукты растет с каждым днем, в то время как разливы нефти и неправильный сброс промышленных отходов способствуют росту загрязнения окружающей среды нефтяными углеводородами. Разливы нефтяных углеводородов вызывают различные канцерогенные и нейротоксические эффекты, и поэтому требуются эффективные стратегии очистки. Различные физические и химические методы, которые в настоящее время используются, являются дорогостоящими и оставляют токсичные остатки в окружающей среде. Напротив, биоремедиация является многообещающей технологией в обработке загрязнений нефтяными углеводородами из-за ее высокой эффективности, низкой стоимости и экологической синергии.

Управление биомедицинскими отходами является неотъемлемой частью здравоохранения, поскольку является основой чистоты, гигиены и технического обслуживания в лечебных учреждениях ⁴. Медицинская помощь имеет решающее значение для здоровья человека, но неправильное управление биомедицинскими отходами наносит вред флоре и фауне экосистемы на Земле и плохо влияет на здоровье человека. Биомедицинские отходы вредны из-за своей потенциальной канцерогенности, генотоксичности и мутагенности. Текущие методы утилизации, используемые при утилизации биомедицинских отходов, включают сточные воды/стоки, сжигание и захоронение.

Эти методы обычно являются дорогостоящими и могут преобразовывать загрязняющие вещества из одной токсичной формы в другую. В то же время биоремедиация является недорогим методом использования природных микроорганизмов или растений для детоксикации антропогенных загрязняющих веществ до безвредных продуктов, которые также делают почву плодородной. Исследователи разработали генетически модифицированные микробы для очистки окружающей среды от загрязнителей, включая радионуклиды. Фиторемедиация также является типом устойчивых методов, которые являются разумными и компетентными в обращении с тяжелыми металлами и радиоактивными отходами, образующимися в больницах ⁴.

В связи с быстрым ростом населения по всему миру спрос на сельскохозяйственные продукты питания увеличивается ⁵. Для повышения урожайности на сельскохозяйственных полях применяются различные виды пестицидов, большинство из которых известны своим пагубным воздействием на окружающую среду и здоровье человека. Эти вещества являются стойкими, поэтому необходимо удалять эти загрязнители из окружающей среды. Первоначально обработка пестицидов полностью производилась путем захоронения и сжигания, но это приводит к образованию вторичных загрязнителей в окружающей среде. В последние десятилетия биоремедиация приобрела огромное значение из-за своей эффективности и способности разлагать загрязнители на нетоксичные вещества, например, микробы успешно используются для удаления пестицидов из воды.

В последние годы возрастает роль геомикробиологии – это междисциплинарная область исследований, которая изучает роль микроорганизмов в геологическом процессе с момента зарождения Земли и их перспективы относительно будущего Земли ⁶. Ученые сосредоточились на взаимодействии микробов и минералов в различных процессах, таких как биовыветривание, трансформация и образование биоминералов, чтобы лучше понять роль микробов в геологических процессах. Эти процессы являются частью геохимических циклов элементов, некоторые из которых являются необходимыми питательными веществами для жизни, а другие токсичны для жизни. Микроорганизмы являются основными агентами геомикробиологии из-за их важной деятельности в биовыветривании горных пород и минералов. С их участием просходит мобилизация и иммобилизация металлов, а также образование новых биоминералов. Актуальным направлением становится генетическая модификация этих микробов с целью повышения их специфичности для использования в различных стратегиях биореме-

диации при удалении и растворении загрязняющих веществ в окружающей среде.

В работах ^{7,8} отмечается, что в процессах биоремедиации модификация и/или разложение загрязняющих веществ происходит за счет микроорганизмов, в то время как при фиторемедиации для этих целей используются растения. Разлагаемыми веществами при этом могут быть отходы пищи, нефтяные углеводороды, органопестициды, пластик и тяжелые металлы, фармацевтические препараты и средства личной гигиены, а также перфторалкильные и полифторалкильные вещества. Для повышения эффективности применяют иммобилизацию микробных/микроводорослевых клеток, создание микробных/микроводорослевых консорциумов и использование добавок. Микробы, микроводоросли и растения с хорошей способностью удалять загрязнители должны быть объединены с инженерными методами, основанными на их интерактивных механизмах среди биоассоциации и загрязнителей на молекулярном уровне.

В работах ^{9,10} также отмечается ключевая роль микроорганизмов в процессах биоремедиации и показано, что деградация и преобразование таких загрязнителей, как углеводороды, нефтепродукты, тяжелые металлы, пестициды, красители и т. д. осуществляется ферментативным путем посредством метаболизма, при этом биотические и абиотические условия определяют скорость деградации. В настоящее время распространяются такие методы, как биостимуляция, биоаугментация, биовентиляция и биоослабление.

На протяжении многих лет проводились обширные исследования бактериальной деградации диоксинов и родственных им соединений, включая карбазол, поскольку эти химикаты очень токсичны и широко распространены в окружающей среде ¹¹. Существует настоятельная необходимость в изучении и разработке большего количества штаммов бактерий с уникальными катаболическими свойствами для эффективной очистки загрязненных диоксинами участков. Карбазол имеет химическую структуру, похожую на диоксины, и пути деградации этих двух химикатов в высокой степени аналогичны. Было показано, что некоторые штаммы бактерий, деградирующие карбазол, обладают способностью деградировать диоксины, такие как штамм *Pseudomonas sp.* CA10 и *Sphingomonas sp.* KA1. Введение штамма KA1 в загрязненную диоксином модельную почву привело к деградации 96% и 70% 2-хлордибензо-*n*-диоксина (2-CDD) и 2,3-дихлордибензо-*n*-диоксина (2,3-DCDD) соответственно после 7-дневного инкубационного периода. Эти скорости деградации были аналогичны достигнутому со штаммом CA10, который удалил 96% 2-CDD и 80% 2,3-DCDD из

той же модельной почвы. Таким образом, карбазол-разрушающие бактерии имеют значительные перспективы в качестве потенциальных кандидатов для биоремедиации диоксинов.

Сообщается ¹², что разведка, добыча и переработка сырой нефти привели к серьезной деградации окружающей среды в нефтедобывающих сообществах региона дельты реки Нигер в Нигерии. Усиленная биоремедиация почвы тропического леса, искусственно загрязненной сырой нефтью, биоаугментированной азотфиксирующими бактериями (NFB) и биостимулированной птичьим пометом, проводилась *ex situ*. Образец почвы был взят на глубине 15 см из почвы тропического леса Университета Порт-Харкорта, Нигерия. NFB был выделен из корней бобового растения *Arachis hypogea*, идентифицированного как вид *Nitrobacter*. Биоаугментация путем применения NFB служила вариантом А, вариант В (биостимуляция путем применения птичьего помета), вариант С (без внесения поправок) служил контролем. Биоремедиация контролировалась в течение 28 дней с интервалом в 14 дней и определялась с использованием процентного соотношения общих потерь нефтяных углеводородов (ТРН) за каждый период к ТРН в начальный день (нулевой день). Результаты общего количества культивируемых гетеротрофных бактерий (ТСНВ) показали, что самый высокий диапазон наблюдался в варианте В. Аналогично, количество бактерий, использующих углеводороды (HUB), имело более высокий диапазон в варианте В. Изменения физико-химических параметров в ходе исследования показали снижение нитрата, фосфата и ТРН во всех вариантах, за исключением pH, который показал небольшое увеличение в варианте С. Характеристика и идентификация бактерий выявили следующие роды HUB: *Pseudomonas*, *Citrobacter*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Micrococcus*, *Klebsiella*, *Staphylococcus* и *Nitrobacter*. Процент потерь ТРН по результатам газовой хроматографии (ГХ) показал следующее: вариант А (44,24%), вариант В (61,08%) и вариант С – контроль (27,28%) соответственно. Результаты этого исследования показали, что применение птичьего помета в качестве биостимулятора было более эффективным, чем применение NFB в улучшенной биоремедиации почвы, загрязненной сырой нефтью, поэтому использование птичьего помета, который доступен как органические отходы, экологически чистый и экономически эффективный, рекомендуется в качестве биостимулятора для улучшенной биоремедиации при экологической очистке загрязненных сырой нефтью участков в районе дельты реки Нигер в Нигерии.

Углеводородные отходы, включая остатки сырой нефти в днищах резервуаров, представляют собой постоянную и растущую экологическую проблему во всем мире, поскольку они особенно устойчивы в окружающей среде и могут вызывать широкий спектр серьезных негативных последствий для здоровья всех биологических объектов¹³. Биоремедиация предлагает устойчивую обработку, которая снижает уровни загрязняющих веществ, присутствующих в почве, например, до субтоксичных концентраций или приводит их в соответствие с критериями соответствия для безопасного использования или утилизации. При этом риск после выброса в окружающую среду снижается. Целью данного исследования была оценка потенциала бактериального консорциума, изолированного от ранее загрязненных сред, как для выживания в загрязненных средах, так и для разложения выветренной сырой нефти. Значительные изменения в отработанной нефти произошли в результате инкубации с микробными консорциумами, включая эмульгирование, потерю вязкости и снижение содержания углеводородов, особенно в высокоуглеродной цепи (область C₂₀–C₇₀). Профилирование микробного сообщества с использованием денатурирующего градиентного гель-электрофореза подтвердило влияние добавления микробных консорциумов на повышение разнообразия микрофлоры. Идентификация последовательностей отдельных штаммов, присутствующих в микробных консорциумах, идентифицировала *Pseudomonas sp.*, а также несколько некультивируемых гамма-протеобактерий. Результат подчеркивает потенциал углеводородокластических бактериальных консорциумов для использования в биоремедиации.

В работе¹⁴ был поставлен лабораторный эксперимент, чтобы продемонстрировать способность микробов очищать пляжный песок, загрязненный нефтяными углеводородами. Загрязненная нефтью почва использовалась в качестве источника инокулята для бактерий, разлагающих углеводороды (HDB), в то время как загрязненный нефтью пляжный песок использовался в качестве объекта очистки. Рост HDB в инокуляте был обогащен и стимулирован путем добавления питательных веществ в форме витаминов и минералов, а также добавления нефтяных отходов в качестве источника углерода. Эксперимент проводился в течение пяти недель. Микроскопическое наблюдение ясно показало взаимодействие между микробом и нефтяным загрязнителем как в образцах обогащения, так и в образцах биоремедиации. Показано, что примерно 25% массы нефтяных углеводородов в загрязненном пляжном песке было биodeградировано в течение одного месяца.

Хотя микробная рекультивация широко используется в биоремедиации различных загрязняющих веществ, в практическом применении биологической рекультивации применение чистых культур микроорганизмов ограничено и определяется их адаптивностью, эффективностью и способностью справляться с несколькими загрязняющими веществами¹⁵. Смешанные культуры микроорганизмов включают симбиоз двух или более микроорганизмов. Такие культуры демонстрируют набор характеристик каждого вида или штамма микроорганизмов, демонстрируя огромный потенциал в биоремедиации органических или тяжелых металлических загрязняющих веществ. Эта работа фокусируется на смешанных культурах микроорганизмов, демонстрируя их важность и суммируя преимущества смешанных культур микроорганизмов в биоремедиации.

Тяжелые металлы (ТМ) широко распространены и жизненно важны, но их накопление в организмах может быть опасным. Свинец (Pb) в последнее время привлекает значительное внимание из-за его разрушительного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. В работе¹⁶ рассмотрены источники ТМ и стратегии рекультивации. Авторы предлагают решение для устранения проблемы токсичности и накопления Pb в пищевой цепи через эндофитные бактерии, поскольку они обладают высокой эффективностью в лечении токсичности свинца. Также показан механизм действия этих микробов в снижении токсичности свинца.

Сточные воды кожевенных заводов вносят значительный вклад в загрязнение экосистемы такими веществами, как тяжелые металлы¹⁷. Сточные воды обычно содержат тяжелые металлы, а также больше бактерий, которые могут процветать в такой среде. Биоремедиация изначально проводилась с использованием бактерий; в последние десятилетия внедрение «иммобилизованных» бактерий получило признание как интригующий метод благодаря многообразной помощи. Авторы изучали различные детерминированные аспекты использования иммобилизованных бактерий для восстановления окружающей среды с акцентом на инкапсуляцию в биоматериалы и их роль в детоксикации токсичных соединений. Также описаны преимущества и недостатки использования иммобилизованных бактерий в ферментерах для очистки сточных вод кожевенных заводов.

В работе¹⁸ описаны экстремофилы – особая группа микроорганизмов, способных выживать в экстремальных условиях, таких как экстремальные температуры, уровни pH и высокие концентрации солей. Благодаря своим уникальным ферментам и адаптивным способностям экстремофи-

лы хорошо подходят в качестве катализаторов для приложений экологической биотехнологии, включая биоремедиацию ТМ с помощью различных стратегий. Возможные механизмы действия экстремофильных бактерий на тяжелые металлы: исключение металлов с помощью барьера проницаемости; внеклеточная секвестрация металла путем связывания белка/хелатора; внутриклеточная секвестрация металла путем связывания белка/хелатора; ферментативная детоксикация металла в менее токсичную форму; активный транспорт тяжелых металлов; пассивная толерантность; снижение чувствительности клеточных мишеней к ионам металлов; морфологическое изменение клеток. Показано, что генная инженерия экстремофильных бактерий в стрессовых средах может помочь в биоремедиации загрязненных участков. Однако структура и биохимические свойства экстремофильных бактерий, а также любые возможные долгосрочные эффекты их применения требуют дальнейшего изучения.

В работе ¹⁹ показано, что свойство некоторых видов бактерий и водорослей извлекать тяжелые металлы, в том числе свинец, из своего окружения было использовано для очистки промышленных стоков. Первым шагом в разработке стратегии биоремедиации является выявление штаммов бактерий-кандидатов, способных модифицировать загрязнитель. Биотехнологические подходы рекомендуются для извлечения форм металлов, которые можно выращивать в прудах, куда сбрасываются стоки (богатые тяжелыми металлами); при этом микробы будут извлекать тяжелые металлы и изолировать их внутри своих клеточных мембран.

В работе ²⁰ внимание фокусируется на удалении шестивалентного хрома (Cr(VI)) с использованием местных штаммов бактерий, устойчивых к металлам, выделенных из обычной промышленной очистной станции, загрязненного участка в Вишакхапатнаме. Три изолята с высокой устойчивостью к металлам были проверены путем выращивания их в питательных агаровых средах, содержащих различные концентрации Cr(VI), в течение 24 ч при 35 ± 2 °C. Минимальные ингибирующие концентрации Cr(VI) трех штаммов были исследованы при нейтральном pH и температуре 35 ± 2 °C. Были определены морфологические, биохимические и молекулярные характеристики, и штаммы были идентифицированы как *Bacillus subtilis* NITSP1, *Rhizobium pusense* NITSP2 и *Pseudomonas aeruginosa* NITSP3. Элементный состав и анализ функциональных групп местных и нагруженных металлами клеток были выполнены с использованием энергодисперсионной спектроскопии и инфракрасной спектроско-

пии с преобразованием Фурье соответственно. Рабочие условия были оптимизированы с использованием анализа по одному фактору за раз. При сравнении с тремя бактериальными изолятами максимальное удаление Cr(VI) наблюдалось с *Bacillus subtilis* NITSP1 с начальной концентрацией Cr(VI) 60 мг/л, pH 7.0, содержанием инокулята 2% (об./об.) и инкубационным периодом 24 ч. Логистическая модель использовалась для прогнозирования изменения роста биомассы со временем. Это исследование может быть расширено для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод экологически безопасным способом.

Удаление нефтяных загрязнителей из морских приливно-отливных отложений в условиях холодного климата является актуальной проблемой. Хотя биодоступность нефтяных углеводородов снижается при низких температурах, биосурфактанты могут способствовать биодеградации нефти ²¹⁻²³. Были изучены характеристики биосурфактантов, продуцируемых адаптированными к холоду нефтеразлагающими бактериями *Planococcus* sp. XW-1. Добавление биосурфактанта может эффективно способствовать растворимости фенантрена, пирена, дизельного топлива и сырой нефти. Растворимость была ограничена числом колец и молекулярной массой. Дополнительные биосурфактанты значительно вымыли сырую нефть, адсорбированную песком. С увеличением размера частиц эффективность удаления увеличилась с 87.9 до 94.28 %. После добавления биосурфактанта эффект деградации увеличился на 20% за 20 дней. Результаты показали, что бактерии-продуценты биосурфактанта *Planococcus* sp. XW-1 являются перспективным кандидатом для использования в *in situ* биоремедиации загрязненной нефтью литоральных осадков.

Многие бактерии способны восстанавливать оксианионы селена, в первую очередь селенит (SeO_3^{2-}), в большинстве случаев образуя наноструктуры селена(0). Механизмы этих преобразований могут различаться для разных видов бактерий и до сих пор не были детально выяснены ^{24, 25}. Бактерии рода *Azospirillum*, включая повсеместно распространенные фитостимулирующие ризобактерии, широко изучаются и имеют потенциал для сельскохозяйственной биотехнологии и биоремедиации чрезмерно селенистых почв, поскольку они способны восстанавливать ионы селенита. Культуры *A. brasilense* Sp7 и его производных (мутантные штаммы) выращивали на модифицированной жидкой малатной солевой среде в присутствии или в отсутствие селенита. Были использованы следующие методы: спектрофотометрический мониторинг роста бактерий; ингибирование синтеза глутатиона (GSH) в бактериях *L*-бутио-

нин-сульфоксимином (BSO); оптические анализы восстановления селенита и нитрита; трансмиссионная электронная микроскопия клеток, выращенных с BSO и/или селенитом и без них. В серии отдельных сравнительных исследований восстановления нитрита и селенита штаммом дикого типа *A. brasilense* Sp7 и его тремя специально отобранными производными (мутантными штаммами) с разными скоростями восстановления нитрита была обнаружена прямая корреляция между скоростями восстановления нитрита и селенита для всех штаммов, использованных в исследовании. Более того, для BSO было показано, что его присутствие не блокирует восстановление селенита в *A. brasilense* Sp7. Впервые были представлены доказательства для бактерий рода *Azospirillum*, что путь денитрификации, известный как присущий этим бактериям, включая нитритредуктазу, вероятно, участвует в восстановлении селенита. Результаты с использованием BSO также подразумевают, что детоксикация селенита через окислительно-восстановительную систему GSH (которая обычно рассматривается как основной механизм восстановления селенита у многих бактерий) не играет существенной роли в *A. brasilense*. Полученные знания о механизмах, лежащих в основе биогенных преобразований неорганического селена в *A. brasilense*, являются шагом вперед как в понимании биогеохимического цикла селена, так и в различных потенциальных нано- и биотехнологических применениях.

Существует высокий спрос на гербициды, основанный на необходимости увеличения производства сельскохозяйственных культур для удовлетворения мировых потребностей. Тем не менее, существуют негативные последствия использования гербицидов, проявляющиеся в форме появления устойчивых сорняков, производства токсичных метаболитов от частичной деградации гербицидов, изменений в микробных сообществах почвы и биогеохимических циклах, изменений в питании растений и плодородии почвы, а также постоянного загрязнения окружающей среды²⁶. Некоторые гербициды повреждают нецелевые микроорганизмы посредством направленного вмешательства в метаболизм хозяина и через механизмы окислительного стресса. По этим причинам необходимо определить устойчивые, эффективные методы смягчения этих экологических обязательств. Прежде чем процесс деградации может быть инициирован микробными ферментами и метаболическими путями, микроорганизмам необходимо выдерживать окислительные стрессы, вызванные самими гербицидами. Это может быть достигнуто с помощью сложной системы ферментативных и неферментативных систем антиокси-

дантного стресса. Многие из этих систем реагирования не являются специфическими для гербицидов, а скорее запускаются различными веществами. В совокупности эти неспецифические системы реагирования повышают потенциал выживания и приспособленности микроорганизмов. Исследования биodeградации и подходы к рекультивации опирались на индивидуально подобранные штаммы для эффективной рекультивации гербицидов в окружающей среде. Было показано, что микробные коммуникационные системы, которые модулируют социальные отношения и метаболические пути внутри структур биопленки среди микроорганизмов, являются сложными; поэтому использование изолированных штаммов для деградации ксенобиотиков необходимо улучшить с использованием подхода, основанного на сообществе, с интеграцией путей биodeградации. Понимание динамики микробных сообществ в свободноживущей микробиоте и тех, которые присутствуют в сложных сообществах и в биопленках, имеет первостепенное значение для достижения этих целей. Также крайне важно, чтобы страны, являющиеся крупными производителями продовольствия и потребителями пестицидов, имели доступ к этим технологиям для достижения устойчивого производства, не вызывая при этом последствий в виде неизвестных побочных эффектов.

В работах^{27–29} рассматривается роль грибов в процессах биоремедиации. Показано, что грибы обладают метаболической способностью расщеплять сложные молекулы. Биоремедиация грибами, также называемая микоремедиацией, чаще исследовалась в наземных, чем в водных экосистемах, хотя грибы также процветают в озерных и морских средах. Авторы проводят параллели между наземными и водными таксонами грибов и их ролью в микоремедиации. Они обсуждают способность грибов разлагать пестициды, фармацевтические препараты и средства личной гигиены, пластики, биопластики. Рассмотрена роль грибов в снижении степени загрязнения воды тяжелыми металлами. Кроме того, авторы обсуждают возможные стратегии микоремедиации в прикладных условиях и выделяют новые стратегии микоремедиации на основе ферментов.

Возвращаясь к актуальности загрязнения окружающей среды пестицидами, следует отметить ряд работ^{30–32}, в которых рассмотрены потенциальные микроорганизмы для биоремедиации: *Alcaligenes*, *Aspergillus*, *Aeromonas*, *Aureobasidium*, *Candida*, *Cellulosimicrobium*, *Microbacterium*, *Micrococcus*, *Methanospirillum*, *Flavobacterium*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Rhodococcus*, *Rhodotorula*, *Sphingobium* и *Streptomyces*. Показано, что для

поддержания своего роста и метаболических процессов эти микроорганизмы могут использовать пестициды в качестве источников азота и углерода. В результате разнообразные микробные популяции могут процветать в жестких, загрязненных условиях и обладать значительной способностью к биодegradации, что позволяет им расщеплять и превращать пестициды в нетоксичные соединения.

В работе³³ оценивалась способность двух смешанных популяций фотосинтетических микроорганизмов, консорциума цианобактерий и зеленых микроводорослей (С1) и специального лабораторно разработанного консорциума цианобактерий и зеленых микроводорослей (С2), удалять органические и неорганические загрязнители из различных сточных вод. В ходе этих экспериментов консорциумы С1 и С2 выращивались как на искусственных, так и на реальных сточных водах, и их способность удалять органические и неорганические соединения оценивалась с помощью различных тестов. Концентрации биоразлагаемых органических веществ (БПК₅), нитратов, аммония и неорганического фосфора измерялись до и после очистки сточных вод фотосинтетической биомассой. В ходе пятидневного эксперимента, в котором консорциум выращивался на искусственных сточных водах, расчетная органическая нагрузка БПК₅ снизилась со 130 мг О₂ до нуля, что демонстрирует эффективность этих микроорганизмов в окислении органических соединений и очистке сточных вод. Кроме того, измеренные концентрации нитрата, аммония и неорганического фосфора выявили увеличение концентрации аммония и уменьшение концентрации нитрата, что привело к снижению на 9% для двух азотсодержащих соединений и снижению на 33% для неорганического фосфора. Увеличение концентрации аммония указывает на то, что его усвоение фотосинтетическим консорциумом в присутствии источников органического углерода менее интенсивно, чем его синтез микроорганизмами в реакционном сосуде. Напротив, снижение концентрации нитрата и неорганического фосфора указывает на то, что их усвоение больше, чем их синтез в присутствии источников органического углерода. Параллельные исследования проводились с реальными сточными водами в качестве среды роста. Аналогично экспериментам с искусственными сточными водами фотосинтетические консорциумы продемонстрировали свою способность окислять и удалять все органические соединения в течение пятидневного испытания. Результаты показали, что микробный консорциум эффективен в удалении как органических, так и неорганических соединений из сточных вод, при этом наблюдалось значитель-

ное снижение концентраций БПК₅, нитрата, аммония и неорганического фосфора. Это говорит о том, что фотосинтетические микроорганизмы могут быть перспективным решением для очистки сточных вод и восстановления питательных веществ. Это исследование привлекает внимание к чрезвычайно важной теме: взаимосвязи между фотосинтетическими и нефотосинтетическими бактериями при очистке сточных вод. Кроме того, время удерживания должно быть оптимизировано для оптимального удаления органических и неорганических соединений.

В наших работах^{34–39} были исследованы особенности изменения фракционного состава нефти после ее биодegradации различными микроорганизмами в загрязненных почвах нефтяного месторождения Бинагади на Апшеронском полуострове. В лабораторных условиях изучена деструктивная активность некоторых углеводородокисляющих культур и их ассоциаций, выделенных из нефтезагрязненных почв, в отношении углеводородов нефти. Нефедеструктивную активность исследуемых ассоциаций микроорганизмов оценивали по суммарному показателю, определяемому весовым методом убыли нефти и нефтепродуктов в жидкой среде. Фитотоксичность почв оценивалась биотестом с помощью семян пшеницы по соотношению числа проросших и не проросших семян, высоты проростков и длины корней. Проведен сопоставительный анализ результатов изучения особенностей изменения составов сырых нефтей и нефтяных загрязнений, подверженных микробиологической деструкции в жидкой минеральной среде и в почве. Использование метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье позволяет проанализировать особенности изменения химического состава загрязняющей почвы нефти под влиянием микробиологического окисления и предположить переход ее в более глубокую стадию дegradации. Полученные данные свидетельствуют о том, что микробиологические процессы способствуют ароматизации и депарафинизации компонентов исследованной нефти. Также было установлено, что под влиянием микробиологических процессов возрастает степень окисленности нефти за счет увеличения содержания карбонилсодержащих соединений. Следует отметить, что в спектрах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные образованием соединений с неопредельной связью, а также азотсодержащих соединений. На основе полученных экспериментальных данных можно предположить, что исходная нефть переходит в более глубокую стадию дegradации.

Литература

1. Bala S., Garg D., Sharma M., Sridhar K. Recent Strategies for Bioremediation of Emerging Pollutants: A Review for a Green and Sustainable Environment // *Toxics*. – 2022. – V.10, №8. – Pp.484-492.
2. Visvanathan P., Kirubakaran Dh., Selvam K., Manimegalai P. Recent Strategies for Natural Bioremediation of Emerging Pollutants: Development of a Green and Sustainable Environment // Chapter 1 in book *Bioremediation of Emerging Contaminants in Water*. – 2021. – V.2. – Pp.1-19.
3. Chandra S., Sharma R., Singh K., Anima Sh. Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon // *Annals of Microbiology*. – 2013. – V.63. – Pp.417-431.
4. Mohd S. Applications of Bioremediation in Biomedical Waste Management: Current and Future Prospects // *Brazilian Archives of Biology and Technology*. – 2024. – V.67, №12. – Pp.375-392.
5. Patel N., Chaudhary V., Akansha P. Singh A. Application of Microbes in Bioremediation of Pesticides // Chapter in book *Environmental and Microbial Biotechnology*. – 2022. – Pp.555-571.
6. Muksy R., Odisho Kolo K., Abdullah Sh. Bacterial and Fungal-Mineral Interactions and their Application in Bioremediation – A Review // *Journal of Ecological Engineering*. – 2023. – V.24, №5. – Pp.1-13.
7. Chen-Jing L., Song D., Chun H., Peng G. Applications of bioremediation and phytoremediation in contaminated soils and waters: CREST publications during 2018-2022 // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2023. – V.53, №6. – Pp.723-732.
8. Rhodes C.J. Applications of Bioremediation and Phytoremediation // *Science Progress*. – 2013. – V.96, №4. – Pp.417-427.
9. Abatenh E., Gizaw B., Tsegaye Z., Wassie M. The role of microorganisms in bioremediation – A review // *Open Journal of Environmental Biology*. – 2023. – №4. – Pp.131-147.
10. Botlaq J-M., Mertz T., Otjen L. Role of Microorganisms in Soil Bioremediation // *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – №3. – Pp.1-9.
11. Dinh M., Nguyen T., Huong L. The potential application of carbazole-degrading bacteria for dioxin bioremediation // *Bioresours Bioprocess*. – 2023. – V.10, №1. – Pp.56-67.
12. Wokem V., Momoh E.D. Application of nitrogen fixing bacteria and poultry droppings for enhanced bioremediation of crude oil polluted-soil // *Scientia Africana*. – 2021. – V.20, №1. – Pp.109-124.
13. Bird C., Adetutu E.M., Hancock N., Ball A. The application of hydrocarbonoclastic bacteria for the bioremediation of weathered crude oil // Chapter 2 in book *Microbes in Applied Research*. – 2012. – Pp.177-182.
14. Susilawati R. Bioremediation Experiment Using Hydrocarbon Degrading Bacteria // *Journal of Geology and Mineral Resources*. – 2019. – V.20, №1. – Pp.38-46.
15. Xue L., Chongling F., Min L., Yining H. Bioremediation of organic/heavy metal contaminants by mixed cultures of microorganisms: A review // *Open Chemistry*. – 2022. – V.20, №1. – Pp.793-807.
16. Faisal M. Lead: Natural Occurrence, Toxicity to Organisms and Bioremediation by Lead-degrading Bacteria: A Comprehensive Review // *Journal of Pure and Applied Microbiology*. – 2023. – V.17, №3. – Pp.1298-1319.

References

1. Bala S., Garg D., Sharma M., Sridhar K. [Recent Strategies for Bioremediation of Emerging Pollutants: A Review for a Green and Sustainable Environment]. *Toxics*, 2022, vol.10, no.8, pp.484-492.
2. Visvanathan P., Kirubakaran Dh., Selvam K., Manimegalai P. [Recent Strategies for Natural Bioremediation of Emerging Pollutants: Development of a Green and Sustainable Environment] Chapter 1 in book *Bioremediation of Emerging Contaminants in Water*, 2021, vol.2, pp.1-19.
3. Chandra S., Sharma R., Singh K., Anima Sh. [Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon]. *Annals of Microbiology*, 2013, vol.63, pp.417-431.
4. Mohd S. [Applications of Bioremediation in Biomedical Waste Management: Current and Future Prospects]. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2024, vol.67, no.12, pp.375-392.
5. Patel N., Chaudhary V., Akansha P. Singh A. [Application of Microbes in Bioremediation of Pesticides]. Chapter in book *Environmental and Microbial Biotechnology*, 2022, pp.555-571.
6. Muksy R., Odisho Kolo K., Abdullah Sh. [Bacterial and Fungal-Mineral Interactions and their Application in Bioremediation - A Review] *Journal of Ecological Engineering*, 2023, vol.24, no.5, pp.1-13.
7. Chen-Jing L., Song D., Chun H., Peng G. [Applications of bioremediation and phytoremediation in contaminated soils and waters: CREST publications during 2018-2022]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2023, vol.53, no.6, pp.723-732.
8. Rhodes C.J. [Applications of Bioremediation and Phytoremediation]. *Science Progress*, 2013, vol.96, no.4, pp.417-427.
9. Abatenh E., Gizaw B., Tsegaye Z., Wassie M. [The role of microorganisms in bioremediation – A review]. *Open Journal of Environmental Biology*, 2023, no.4, pp.131-147.
10. Botlaq J-M., Mertz T., Otjen L. [Role of Microorganisms in Soil Bioremediation]. *Journal of American Chemical Society*, 1994, no.3, pp.1-9.
11. Dinh M., Nguyen T., Huong L. [The potential application of carbazole-degrading bacteria for dioxin bioremediation]. *Bioresours Bioprocess*, 2023, vol.10, no.1, pp.56-67.
12. Wokem V., Momoh E.D. [Application of nitrogen fixing bacteria and poultry droppings for enhanced bioremediation of crude oil polluted-soil]. *Scientia Africana*, 2021, vol.20, no.1, pp.109-124.
13. Bird C., Adetutu E.M., Hancock N., Ball A. [The application of hydrocarbonoclastic bacteria for the bioremediation of weathered crude oil]. Chapter 2 in book *Microbes in Applied Research*, 2012, pp.177-182.
14. Susilawati R. [Bioremediation Experiment Using Hydrocarbon Degrading Bacteria]. *Journal of Geology and Mineral Resources*, 2019, vol.20, no.1, pp.38-46.
15. Xue L., Chongling F., Min L., Yining H. [Bioremediation of organic/heavy metal contaminants by mixed cultures of microorganisms: A review]. *Open Chemistry*, 2022, vol.20, no.1, pp.793-807.
16. Faisal M. [Lead: Natural Occurrence, Toxicity to Organisms and Bioremediation by Lead-degrading Bacteria: A Comprehensive Review]. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 2023, vol.17, no.3, pp.1298-1319.

17. Javam R.J., Chokkalingam P. A Review on Bioremediation of Tannery Effluent using Immobilized Bacteria // *Nature Environment and Pollution Technology*.– 2024.– V.23, №3.– Pp.1375-1386.
18. Sun J., Xing H., Yilin L., Rania A-T. Potential applications of extremophilic bacteria in the bioremediation of extreme environments contaminated with heavy metals // *J. Environ. Managem.*– 2024.– V.352.– Pp.120081-120087.
19. Chatterjee S., Mukherjee A., Sarkar A., Roy P. Bioremediation of lead by lead-resistant microorganisms, isolated from industrial sample // *Advances in Bioscience and Biotech.*– 2012.– V.3, №3.– Pp.290-295.
20. Padma S., Srivinas B., Ghanta K.Ch., Dutta S. Bioremediation of Cr(VI) using indigenous bacterial strains isolated from a common industrial effluent treatment plant in Vishakhapatnam // *Water Sci. Technol.*– 2023.– V.88, №11.– Pp.2889-2904.
21. Ping G., Wei X., Dan W., Tang S. Potential Application of Biosurfactant-Producing Bacteria for Bioremediation of Oil Polluted Marine Intertidal Sediments // *J. Mar. Sci. Eng.*– 2022.– V.10, №6.– Pp.731-739.
22. Mohanty M., Das S. Potential application of biosurfactant from marine bacteria in bioremediation // *Ocean Life*.– 2018.– V.2, №2.– Pp.59-72.
23. Diksha S., Rai J.P., Ghosh A., Chakraborty M. A review on biosurfactant producing bacteria for remediation of petroleum contaminated soils // *Biotech.*– 2022.– V.12, №9.– Pp.218-230.
24. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Vladimirova A.A., Petrova L.P. Role of Denitrification in Selenite Reduction by *Azospirillum brasilense* with the Formation of Selenium Nanoparticles // *Front. Biosci.*– 2024.– V.29, №10.– Pp.361-369.
25. Tugarova A., Vetchinkina E.P., Loshchinina E.A., Kamnev A.A. Reduction of Selenite by *Azospirillum brasilense* with the Formation of Selenium Nanoparticles // *Microbial Ecology*.– 2014.– V.68, №3.– Pp.137-143.
26. Pileggi M., Sonia P., Sadowsky M. Herbicide bioremediation: from strains to bacterial communities // *Heliyon*.– 2020.– V.6, №12.– Pp.5767-5772.
27. Vaksmaa A., Cruz S.G., Ghosh P., Niemann H. Role of fungi in bioremediation of emerging pollutants // *Frontiers in Marine Science*.– 2023.– V.10.– Pp.1070905-1070914.
28. AbuQamar S.F., Hassan A., Nader M., Zaghloul R.A. Exploiting fungi in bioremediation for cleaning-up emerging pollutants in aquatic ecosystems // *Marine Environmental Research*.– 2023.– V.190.– Pp.106068-106072.
29. Amobonye A., Aruwa C., Aransiola S., Oamame J. The potential of fungi in the bioremediation of pharmaceutically active compounds: a comprehensive review // *Front Microbiol.*– 2023.– V.12, №14.– Pp.1207792-1207799.
30. Wahla V., Shukla Sh. Role of Microorganisms in Bioremediation of Pesticides // Chapter in book *Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation*, 2022, 27 p.
31. Ayilara M., Babalola O. Bioremediation of environmental wastes – the role of microorganisms // *Frontiers in Agronomy*.– 2023.– №2.– Pp.1-15.
32. Sharma R., Saroop Sh. Chapter 10. Role of microbes in pesticide bioremediation: Recent advances and
17. Javam R.J., Chokkalingam P. [A Review on Bioremediation of Tannery Effluent using Immobilized Bacteria. *Nature Environment and Pollution Technology*, 2024, vol.23, no.3, pp.1375-1386.
18. Sun J., Xing H., Yilin L., Rania A-T. [Potential applications of extremophilic bacteria in the bioremediation of extreme environments contaminated with heavy metals]. *J. Environ. Managem.*, 2024, vol.352, pp.120081-120087.
19. Chatterjee S., Mukherjee A., Sarkar A., Roy P. [Bioremediation of lead by lead-resistant microorganisms, isolated from industrial sample]. *Advances in Bioscience and Biotech.*, 2012, vol.3, no.3, pp.290-295.
20. Padma S., Srivinas B., Ghanta K.Ch., Dutta S. [Bioremediation of Cr(VI) using indigenous bacterial strains isolated from a common industrial effluent treatment plant in Vishakhapatnam]. *Water Sci. Technol.*, 2023, vol.88, no.11, pp.2889-2904.
21. Ping G., Wei X., Dan W., Tang S. [Potential Application of Biosurfactant-Producing Bacteria for Bioremediation of Oil Polluted Marine Intertidal Sediments]. *J. Mar. Sci. Eng.*, 2022, vol.10, no.6, pp.731-739.
22. Mohanty M., Das S. [Potential application of biosurfactant from marine bacteria in bioremediation]. *Ocean Life*, 2018, vol.2, no.2, pp.59-72
23. Diksha S., Rai J.P., Ghosh A., Chakraborty M. [A review on biosurfactant producing bacteria for remediation of petroleum contaminated soils]. *Biotech.*, 2022, vol.12, no.9, pp.218-230.
24. Tugarova A.V., Mamchenkova P.V., Vladimirova A.A., Petrova L.P. [Role of Denitrification in Selenite Reduction by *Azospirillum brasilense* with the Formation of Selenium Nanoparticles]. *Front. Biosci.*, 2024, vol.29, no.10, pp.361-369.
25. Tugarova A., Vetchinkina E.P., Loshchinina E.A., Kamnev A.A. [Reduction of Selenite by *Azospirillum brasilense* with the Formation of Selenium Nanoparticles]. *Microbial Ecology*, 2014, vol.68, no.3, pp.137-143.
26. Pileggi M., Sonia P., Sadowsky M. [Herbicide bioremediation: from strains to bacterial communities] *Heliyon*, 2020, vol.6, no.12, pp.5767-5772.
27. Vaksmaa A., Cruz S.G., Ghosh P., Niemann H. [Role of fungi in bioremediation of emerging pollutants]. *Frontiers in Marine Science*, 2023, vol.10, pp.1070905-1070914.
28. AbuQamar S.F., Hassan A., Nader M., Zaghloul R.A. [Exploiting fungi in bioremediation for cleaning-up emerging pollutants in aquatic ecosystems]. *Marine Environmental Research*, 2023, vol.190, pp.106068-106072.
29. Amobonye A., Aruwa C., Aransiola S., Oamame J. [The potential of fungi in the bioremediation of pharmaceutically active compounds: a comprehensive review]. *Front Microbiol.*, 2023, vol.12, no.14, pp.1207792-1207799.
30. Wahla V., Shukla Sh. [Role of Microorganisms in Bioremediation of Pesticides]. Chapter in book *Research Anthology on Emerging Techniques in Environmental Remediation*, 2022, 27 p.
31. Ayilara M., Babalola O. [Bioremediation of environmental wastes – the role of microorganisms]. *Frontiers in Agronomy*, 2023, no.2, pp.1-15.
32. Sharma R., Saroop Sh. [Chapter 10 - Role of microbes in pesticide bioremediation: Recent advances and biotechnological implications] *Pesticides in the Environment*, 2024, pp.223-250.
33. Ardelean A.V., Moisesescu C., Cornea C. [Wastewater treatment using mixed consortia of microalgae and

- biotechnological implications // Pesticides in the Environment. – 2024. – Pp.223-250.
33. Ardelean A.V., Moisescu C., Cornea C. Wastewater treatment using mixed consortia of microalgae and cyanobacteria // 6-th International Conference Water resources and wetlands. – Romania. – 2023. – Pp.12-15.
 34. Бабаев Э.Р. Микробиологическая деструкция нефти в почвах Апшеронского полуострова // Территория Нефтегаз. – 2017. – №11. – С.64-76.
 35. Мамедова П.Ш., Кахраманова К.Р., Бабаев Э.Р., Алиева Х.Ш. Выделение активных углеводородокисляющих бактерий из нефтезагрязненных почв Сураханского месторождения // Азербайджанский химический журнал. – 2008. – №3. – С.59-62.
 36. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш. Анализ активности отдельных штаммов-деструкторов нефтепродуктов и их ассоциаций для очистки нефтезагрязненных почв // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2008. – №3-4(35-36). – С.229-231.
 37. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Кулиева Д.М. Выбор оптимальных питательных сред и условий культивирования для активного роста микроорганизмов-деструкторов нефти // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2008. – №3-4(35-36). – С.177-181.
 38. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э. Преобразование нефти в процессе микробиологической деградации в почве // Баш. хим. ж. – 2009. – Т.6, №3. – С.80-85.
 39. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Велиева Ф.М. Оптимизация состава питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – №11. – С.46-51.
 40. Babayev E.R. [Microbiological destruction of oil in the soils of the Apsheron Peninsula]. *Territoriya Neftegaz* [Territory of Oil and Gas], 2017, no.11, pp.64-76.
 41. Mamedova P.Sh., Kahramanova K.R., Babayev E.R., Aliyeva H.Sh. *Vydeleniye aktivnykh uglevodorodokislyayushchikh bakteriy iz neftezagryaznennykh pochv Surakhanskogo mestorozhdeniya* [Isolation of active hydrocarbon-oxidizing bacteria from oil-contaminated soils of the Surakhani field]. *Azerbaydzhanskiy khimicheskiy zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2008, no. 3, pp.59-62.
 42. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Mamedova P.Sh. *Analiz aktivnosti otchel'nykh shtammov-destruktorov nefteproduktov i ikh assotsiatsiy dlya ochildki neftezagryaznennykh pochv* [Analysis of the activity of individual strains-destructors of oil products and their associations for cleaning oil-contaminated soils]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2008, no. 3-4 (35-36), pp.229-231.
 43. Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Kuliyeva D.M. *Vybor optimal'nykh pitatel'nykh sred i usloviy kul'tivirovaniya dlya aktivnogo rosta mikroorganizmov-destruktorov nefi* [Selection of Optimal Nutrient Media and Cultivation Conditions for Active Growth of Oil-Degrading Microorganisms]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Petrochemical and Oil Refining Processes], 2008, no. 3-4 (35-36), pp.177-181.
 44. Babayev E.R., Movsumzade M.E. *Preobrazovaniye nefi v protsesse mikrobiologicheskoy degradatsii v pochve* [Oil Transformation in the Process of Microbiological Degradation in Soil]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.6, no.3, pp.80-85.
 45. Babayev E.R., Movsumzade M.E., Mamedova P.Sh., Kuliyeva D.M., Velieva F.M. *Optimizatsiya sostava pitatel'nykh sred dlya nefteokislyayushchikh drozhzhevykh kul'tur roda Candida* [Optimization of the Composition of Nutrient Media for Oil-Oxidizing Yeast Cultures of the Genus *Candida*]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil Refining and Petrochemistry. Scientific and Technical Achievements and Best Practices], 2010, no.11, pp.46-51.

П. С. Столярова (асс.), А. Б. Карпов (доц.), Ф. Г. Жарфаров (д.т.н., проф., зав.каф.)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ НА КОКСООБРАЗОВАНИЕ

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, кафедра газохимии
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65/1; e-mail: zhagfarov.f@gubkin.ru

P. S. Stolyarova, A. B. Karpov, F. G. Zhagfarov

MODELING OF ETHANE FRACTION PYROLYSIS TAKING INTO ACCOUNT THE INFLUENCE OF SULFUR-CONTAINING INHIBITORS ON COKE FORMATION

Gubkin University

65/1, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: zhagfarov.f@gubkin.ru

Осуществлено кинетическое моделирование термического пиролиза этановой фракции на основе упрощенных молекулярных реакций. Представленная модель содержит реакции образования кокса, а также позволяет отразить снижение скорости коксообразования за счет добавления серосодержащих ингибиторов. Исходными данными для моделирования послужили характеристики печи пиролиза этановой фракции ПАО «Казаньоргсинтез» производительностью 18 т/ч по сырью, а также экспериментальные данные, полученные в результате исследования влияния серосодержащих ингибиторов.

Ключевые слова: коксообразование; серосодержащие ингибиторы; термический пиролиз

In this work kinetic modeling of thermal pyrolysis of ethane fraction on the basis of simplified molecular reactions is carried out. The presented model contains reactions of coke formation, and also allows to reflect the decrease of coke formation rate due to the addition of sulfur-containing inhibitors. The initial data for modeling were characteristics of the ethane fraction pyrolysis furnace of PJSC "Kazanorgsintez" with the capacity of 18 t/h by feed, as well as experimental data obtained as a result of the study of the influence of sulfur-containing inhibitors.

Key words: coking; sulfur-containing inhibitors; thermal pyrolysis

Основным процессом получения олефинов является термический пиролиз. В настоящее время много работ посвящено использованию различных видов сырья для термического пиролиза, например, полимерных материалов, отходов различных производств, остаточных фракций переработки нефти. Однако тяжелые виды сырья не могут обеспечить высокий выход этилена. На отечественных пиролизных установках перерабатываются традиционные виды сырья, к которым относятся бензиновая фракция, широкая фракция легких углеводородов и этановая фракция. При этом наибольший выход этилена достигается при применении этановой фракции¹.

Высокий спрос на олефины, из которых в дальнейшем получают полимерные материалы и продукты глубокой химической переработки с высокой добавленной стоимостью требует увеличения производства этилена и пропилена. В связи

с этим уже реализуются проекты (Амурский ГХК, «Этилен-600» ПАО «Нижнекамскнефтехим», Иркутский завод полимеров ООО «ИНК» и др.), при реализации которых пиролизные мощности в России могут увеличиться до 12.4 млн т в год².

Коксообразование, являясь одной из ключевых проблем термического пиролиза, требует и в настоящее время проведения исследований с целью его снижения и увеличения межремонтного пробега печей пиролиза. Коксовые отложения не только снижают выход целевых продуктов, но и приводят к сужению внутреннего диаметра змеевика, увеличению гидравлического сопротивления и уменьшению коэффициента теплопередачи.

Существующие модели термического пиролиза углеводородного сырья зачастую не включают реакции коксообразования. Вместе с тем, отдельные модели коксообразования не позволяют предоставить целостную картину протекания процесса. Помимо этого, влияние серосодержа-

Дата поступления 30.06.25

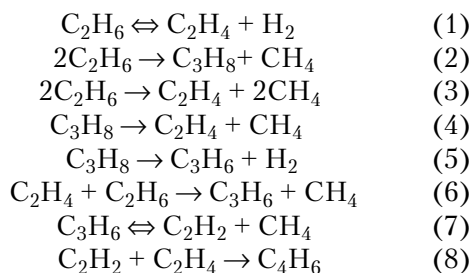
щих ингибиторов, которые наиболее распространены в промышленности, не рассматривается³.

Таким образом, актуальным представляется кинетическое моделирование процесса термического пиролиза ввиду отсутствия моделей, учитывающих влияние ингибиторов коксообразования при их различных концентрациях.

Основы моделирования

Моделирование проводилось на основе комбинации упрощенных молекулярных реакций, так как это позволяет избежать длительных вычислений, которые характерны для фундаментальных моделей, включающих большое количество элементарных реакций с участием радикалов. Реакции, основанные на радикальном механизме, заложены в производственном программном обеспечении SPYRO[®], которое ранее применялось на отечественных предприятиях, но в настоящее время доступ к нему ограничен из-за геополитической ситуации.

После проведенного литературного обзора существующих моделей пиролиза этана и анализа экспериментальных данных за основу взята модель, основанная на 8 основных реакциях⁴:



Расчет скоростей приведенных реакций можно провести с помощью формул:

$$r_1 = k_1 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{H}_2}}{F_\Sigma^2 K_1} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (9)$$

$$r_2 = k_2 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (10)$$

$$r_3 = k_3 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (11)$$

$$r_4 = k_4 \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_8}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (12)$$

$$r_5 = k_5 \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_8}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} \right] \quad (13)$$

$$r_6 = k_6 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_6} F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma^2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (14)$$

$$r_7 = k_7 \left[\frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \frac{P}{RT} - \frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{CH}_4}}{F_\Sigma^2 K_7} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (15)$$

$$r_8 = k_8 \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_2} F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma^2} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \right] \quad (16)$$

где r_1 – r_8 – скорости реакций (1)–(8), моль·м⁻²·с⁻¹;
 k_1 – k_8 – константы скоростей реакций (1)–(8), с⁻¹
или моль⁻¹·с⁻¹;

F_i – мольный расход i -ого компонента, моль·с⁻¹;

F_Σ – суммарный мольный расход компонентов, моль·с⁻¹;

K_1, K_7 – константы равновесия реакций (1) и (7);

P – давление, Па;

T – температура, К;

$R = 8.314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Для учета коксообразования авторы⁵ основываются на том, что кокс в основном образуется из этилена, пропилена и бутадиена. Так, скорость коксообразования будет равна сумме трех скоростей, рассчитанных по формулам (17)–(19).

$$r_{c1} = k_{c1} \left[\frac{F_{\text{C}_2\text{H}_4}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{1.34} \right] \quad (17)$$

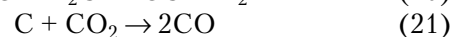
$$r_{c2} = k_{c2} \left[\frac{F_{\text{C}_3\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{2.89} \right] \quad (18)$$

$$r_{c3} = k_{c3} \left[\frac{F_{\text{C}_4\text{H}_6}}{F_\Sigma} \cdot \left(\frac{P}{RT} \right)^{2.17} \right] \quad (19)$$

где r_{c1} – r_{c3} – скорости реакций коксообразования, моль·м⁻²·с⁻¹;

k_{c1} – k_{c3} – константы скоростей коксообразования, с⁻¹.

В работе⁶ предложена модель с учетом частичной газификации коксовых отложений. Помимо реакции кокса с водяным паром также протекает реакция углерода с углекислым газом, который может содержаться в сырье:



Скорость реакций (20) и (21) описывается формулами:

$$r_{c2} = k_{c2} \left[\frac{F_{H_2O}}{F_{\Sigma}} \cdot P \right] \quad (22)$$

$$r_{c5} = k_{c5} \left[\frac{F_{CO_2}}{F_{\Sigma}} \cdot P \right]^{0.31} \quad (23)$$

где r_{c4} – r_{c5} – скорости реакций образования монооксида углерода, моль·м⁻²·с⁻¹;

k_{c4} – k_{c5} – константы скоростей образования монооксида углерода, с⁻¹.

Исходные данные для моделирования, представленные в табл. 1, были взяты для промышленной печи пиролиза этановой фракции ПАО «Казаньоргсинтез» производительностью 18 т/ч по сырью. Данная печь является четырехпоточной с вертикальными змеевиками типа SMK в радиантной секции.

Таблица 1
Характеристики процесса

Показатель	Значение
Температура на входе в пирозмеевик, °С	640
Давление на входе, атм	3.5
Пар : сырье, кг/кг	0.3
Расход сырья (1 поток), кг/ч	4 500
Диаметр змеевика, мм	85

Наиболее популярным ингибитором коксообразования является диметилдисульфид (ДМДС). Именно он применяется на отечественных предприятиях, таких как ПАО «Казаньоргсинтез», ООО «Газпром нефтехим Салават» и ПАО «Нижнекамскнефтехим». Вместе с тем ДМДС имеет ряд недостатков: высокая пожаро- и взрывоопасность, коррозионная активность и токсичность ⁷. Помимо этого, ДМДС не производится в России, а импортируется преимущественно из Китая, а ранее – из европейских стран, поэтому поиск и подбор ингибиторов коксообразования не теряют своей актуальности.

В качестве альтернативы ДМДС рассматриваются такие серосодержащие органические вещества, как диметилсульфид (ДМС) и диметилсульфоксид (ДМСО) ⁸.

ДМС является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности и ввиду его летучести и воспламеняемости не нашел широкого применения, и большая часть ДМС применяется в качестве сырья при производстве ДМСО.

В табл. 2 представлены физические свойства серосодержащих ингибиторов. Как видно, ДМСО обладает значительно меньшим давлением насыщенных паров и более высокой температурой вспышки по сравнению с ДМДС и ДМС. Таким образом, с точки зрения пожаро- и взрывоопасно-

сти является наиболее предпочтительным. Однако имеет наиболее высокую стоимость в связи с высоким спросом, обусловленным широким применением в медицине.

Таблица 2
Физические свойства серосодержащих ингибиторов ^{7, 9, 10}

Показатели	ДМДС	ДМС	ДМСО
Плотность, г/см ³	1.1	0.8	1.1
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	109.7	29.5	189.0
Давление насыщенного пара при 25 °С, мм рт. ст.	28.7	647.0	0.8
Энтальпия испарения, кДж/моль	33.8	27.0	40.8
Температура вспышки, °С	24.4	-36.7	85.0
Цена за 1 т, тыс. руб.	179	197	201

Механизм ингибирования у данных веществ один. При высокой температуре происходит разложение серосодержащего соединения с выделением сероводорода, а в случае ДМСО выделяется также SO₂ ¹¹. В свою очередь сероводород вступает в реакции с активными центрами коксообразования – железом и никелем – с образованием сульфидной пленки на внутренней поверхности пирозмеевика.

Для определения оптимального количества добавки ингибиторов проведена серия экспериментов пиролиза этановой фракции длительностью по 2 ч. В результате чего было выявлено, что при увеличении количества ДМДС от 0 до 65 ppm, удельная скорость коксообразования возрастает, что является противоречивым явлением. С увеличением концентрации ингибитора логично ожидать снижения образования кокса. Однако авторы ¹² также показали, что скорость пиролитического коксообразования возрастала с увеличением количества непрерывно добавляемого ДМДС при пиролизе *n*-гексана.

Увеличение скорости коксообразования при увеличении ДМДС можно объяснить увеличением количества радикалов, которые образуются в результате распада молекулы ДМДС и сероводорода. В свою очередь, увеличение концентрации радикалов приводит к возрастанию скорости гетерогенного некаталитического радикального образования кокса.

Увеличив время проведения эксперимента до 6 ч, наблюдался обратный эффект: при большем количестве непрерывно добавляемого ДМДС выход кокса снижается и затем асимптотически достигает постоянного уровня. Такое влияние ингибитора на процесс коксообразования можно объяснить тем, что при малой продолжительности эксперимента и небольших концентра-

циях ингибитора на поверхности змеевика каталитические центры сохраняют свою активность, в следствие чего процесс каталитического коксообразования продолжается вместе с образованием пиролизического кокса. При увеличении продолжительности эксперимента, а также увеличении концентрации ингибитора до оптимальной, каталитическая стадия коксообразования подавляется наиболее полно, и достижение практически постоянной скорости коксообразования при увеличении концентрации ингибитора свидетельствует об образовании лишь пиролизического кокса.

Для выявления зависимостей снижения скорости коксообразования от концентрации серосодержащего ингибитора взяты данные значений удельной скорости коксообразования, представленные в табл. 3 и полученные при добавлении ингибитора в диапазоне 50–300 ppm в расчете на этановую фракцию, при этом продолжительность эксперимента составляла 6 ч.

Таблица 3
Значения удельной скорости коксообразования

Ингибитор	Концентрация ингибитора, ppm					
	50	100	150	200	250	300
	Удельная скорость коксообразования, мг/см ²					
ДМДС	296.9	197.93	103.83	73.56	62.91	54.43
ДМС	344.2	273.3	192.3	101.2	92.3	70.86
ДМСО	364.4	291.6	197.9	113.1	84.8	63.6

Как видно из таблицы, наименьшая удельная скорость коксообразования при равных концентрациях ингибитора достигается при применении в качестве ингибитора ДМДС. В это же время ДМС и ДМСО незначительно уступают по данному показателю.

Для оценки снижения скорости коксообразования от количества добавляемого ингибитора произведен по формуле (24) расчет параметра $x_{инг}$, который представляет отношение скорости коксообразования в присутствии ингибитора $r_{инг}$ к скорости коксообразования без ингибирования при термическом пиролизе $r_{терм}$.

$$x_{инг} = \frac{r_{инг}}{r_{терм}} \quad (24)$$

По полученным значениям построены зависимости параметра $x_{инг}$ от количества добавляемого ингибитора для трех серосодержащих ингибиторов, которые представлены на рис. 1. Полученные уравнения зависимостей использовались при моделировании процесса пиролиза с добавкой ингибитора.

Добавление серосодержащих ингибиторов не только снижает выход кокса, но и подавляет реакции газификации кокса, которые катализируются активными центрами никеля в сплаве пирозмееви-

ка и в результате которых образуется монооксид углерода.

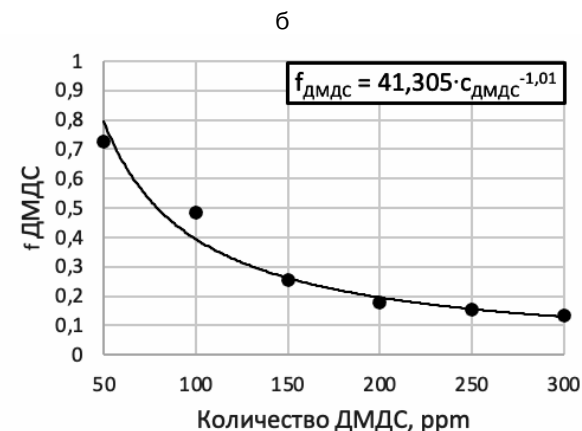
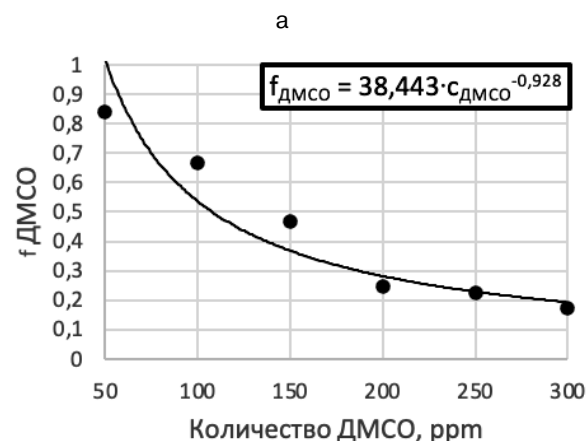
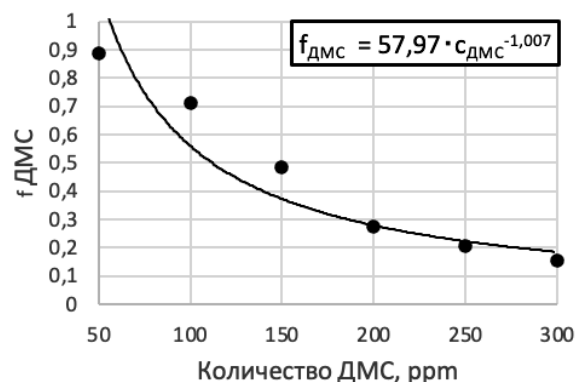


Рис. 1. Зависимость снижения коксообразования от количества: а – ДМС; б – ДМСО; в – ДМДС

В ходе же непрерывного добавления серосодержащих ингибиторов на внутренней поверхности змеевика с течением времени образуется сульфидная пленка, которая дезактивирует каталитическое действие Ni и Fe как для реакций газификации кокса, так и его образования. Снижение концентрации монооксида углерода в пирогазе позволит добиться повышения селективности процесса по этилену и пропилену.

Результаты моделирования

При моделировании задавались параметры на входе в пиролизник: 640 °С и 3.5 атм. В результате моделирования температура на выходе составила 863 °С, а давление – 1.6 атм. Рассчитанная температура менее 875 °С, что удовлетворяет требованиям регламента.

На рис. 2 представлены молярные выходы компонентов по длине пиролизника.

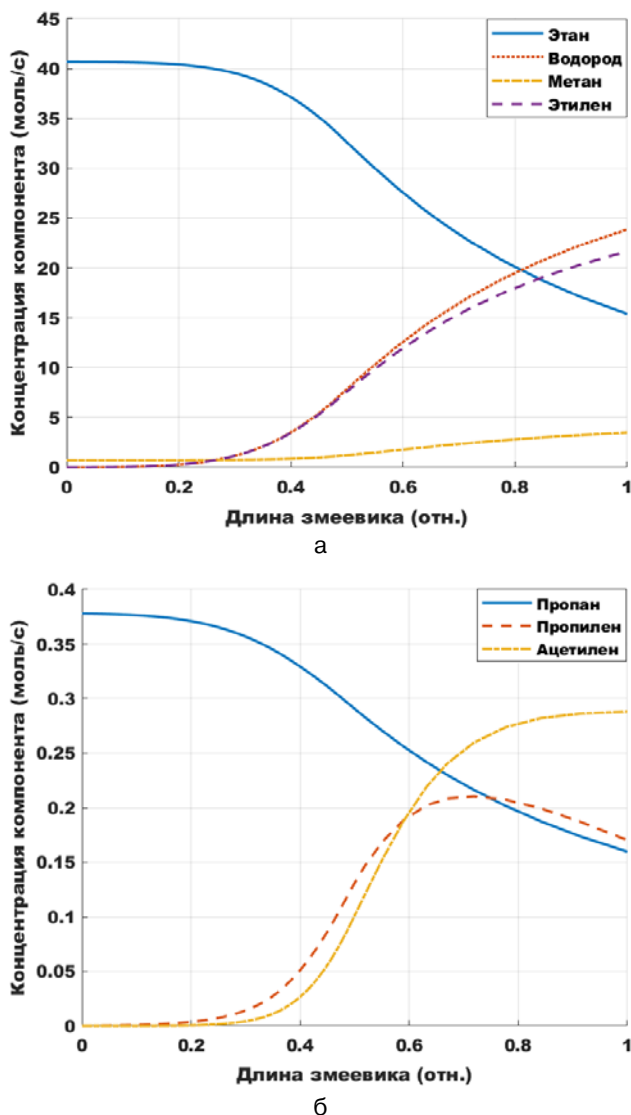


Рис. 2. Молярные выходы компонентов по длине пиролизника

Литература

1. Каратун О.Н., Горбунова С.А. Пиролиз. Состояние и перспективы развития // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – №3(45). – С.120-127.
2. Мощное производство и слабый рынок. Особенности этиленовой отрасли РФ [Электронный ресурс]. – URL: <https://glycols.ru/2022/05/06/ehilen-v-rossii/> (дата обращения: 05.05.2025).
3. Жагфаров Ф.Г., Столярова П.С., Карпов А.Б. Кинетические модели пиролиза с ингибированием кок-

Так, конверсия этана достигает 62.2%, а выход этилена в расчете на этановую фракцию составляет 48.62%, что согласуется с промышленными параметрами, так как средние показатели на промышленной установке составляют 65 и 50.5 % соответственно. Однако толщина коксовых отложений за 45 дней более 40 мм, что не допускает проведение процесса в таком режиме.

На основании полученных выше зависимостей снижения коксообразования от количества добавляемого ингибитора смоделировано влияние серосодержащих ингибиторов на отложение кокса. На рис. 3 отражены значения толщины коксовых отложений по длине змеевика после 45 дней работы при добавлении 50, 150 и 250 ppm ДМДС.

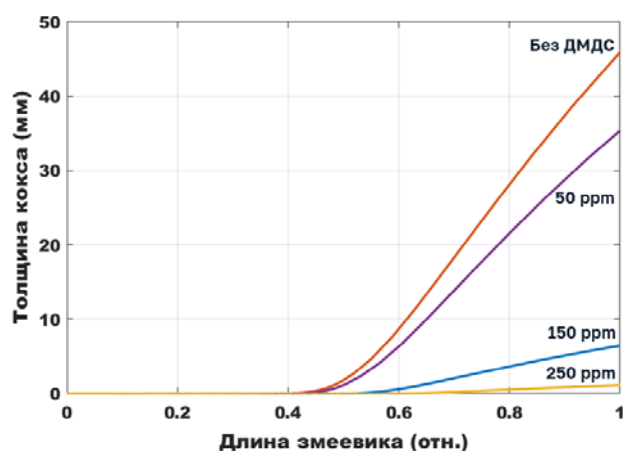


Рис. 3. Толщина коксовых отложений при различных концентрациях ДМДС

Таким образом, разработанная нами математическая модель процесса пиролиза учитывает как основные реакции разложения, так и реакции коксообразования с частичной газификацией кокса, позволяет прогнозировать влияние различных концентраций ингибитора на процесс коксообразования и выбирать оптимальные режимы работы оборудования.

References

1. Karatun O.N., Gorbunova S.A. *Piroliz. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya* [Pyrolysis. State and prospects of development]. *Nauchnyi zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva* [Scientific Journal of the Russian Gas Society], 2024, no.3(45), pp.120-127.
2. <https://glycols.ru/2022/05/06/ehilen-v-rossii/> (date of reference: 05.05.2025).
3. Zhagfarov F.G., Stolyarova P.S., Karpov A.B. *Kineticheskiye modeli piroliza s ingibirovaniyem koksoobrazovaniya* [Kinetic models of pyrolysis with

сообразования // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – №4(46). – С.36-43.

4. Sundaram K.M., Froment G.F. Modeling of thermal cracking kinetics - I // *Chemical Engineering Science*. – 1977. – V.32. – Pp.601-608.
5. Barza A., Mehri B., Pirouzfard V. Mathematical Modeling of Ethane Cracking Furnace of Olefin Plant with Coke Formation Approach // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2018. – V.16, №9. – P.20170243.
6. Shokrollahi Yancheshmeh M.S., Seifzadeh Haghighi S., Gholipour M.R., Dehghani O., Rahimpour M.R., Raeissi S. Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 215-216. – Pp.550-560.
7. PubChem Compound Summary for CID 12232, Dimethyl Disulfide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Disulfide> (дата обращения: 18.03.2025).
8. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Gyulmaliev A.M. Assessment of Kinetic Indicators of Coke Formation in the Course of Steam Cracking with the Use of Inhibitors // *Solid Fuel Chemistry*. – 2023. – V.57, №S1. – Pp.6-11.
9. PubChem Compound Summary for CID 1068, Dimethyl sulfide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. - URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfide> (дата обращения: 18.03.2025).
10. PubChem Compound Summary for CID 679, Dimethyl Sulfoxide [Электронный ресурс] // National Center for Biotechnology Information: [сайт]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Sulfoxide> (дата обращения: 18.03.2025).
11. Aerssens J., Pappijn Cato A.R., Van de Vijver R., Van Geem K.M. Steam cracking of sulfur containing compounds: A fundamental modelling study // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 485.
12. Jidong Wang, M. Reyniers, G. Marin. Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V.46. – Pp.4134-4148.
- inhibition of coke formation]. *Nauchnyi zhurnal Rossiyskogo gazovogo obshchestva* [Scientific Journal of the Russian Gas Society], 2024, no.4(46), pp.36-43.
4. Sundaram K.M., Froment G.F. [Modeling of thermal cracking kinetics - I]. *Chemical Engineering Science*, 1977, vol.32, p.601-608.
5. Barza A., Mehri B., Pirouzfard V. [Mathematical Modeling of Ethane Cracking Furnace of Olefin Plant with Coke Formation Approach]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2018, vol.16, no.9, p. 20170243.
6. Shokrollahi Yancheshmeh M.S., Seifzadeh Haghighi S., Gholipour M.R., Dehghani O., Rahimpour M.R., Raeissi S. [Modeling of ethane pyrolysis process: A study on effects of steam and carbon dioxide on ethylene and hydrogen productions]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol.215-216, pp.550-560.
7. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Disulfide> (date of reference: 18.03.2025).
8. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Gyulmaliev A.M. [Assessment of Kinetic Indicators of Coke Formation in the Course of Steam Cracking with the Use of Inhibitors]. *Solid Fuel Chemistry*, 2023, vol.57, no.S1, pp.6-11.
9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-sulfide> (date of reference: 18.03.2025).
10. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethyl-Sulfoxide> (date of reference: 18.03.2025).
11. Aerssens J., Pappijn Cato A.R., Van de Vijver R., Van Geem K.M. [Steam cracking of sulfur containing compounds: A fundamental modelling study]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, vol.485.
12. Jidong Wang, Reyniers M., Marin G. [Influence of Dimethyl Disulfide on Coke Formation during Steam Cracking of Hydrocarbons]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol.46, pp.4134-4148.

Д. М. Бикмеев (к.х.н., доц., эксп.)^{1,2}, Д. И. Дубровский (к.х.н., вед. спец.)², А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.)¹, А. Х. Бикмеева (к.х.н., доц.)¹, П. А. Ямова (студ.)¹, А. С. Кувшинов (студ.)¹

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИМПЕДАНСНОГО ОТКЛИКА РАСТВОРОВ АСФАЛЬТЕНОВ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: fohtf@mail.ru

² ООО «РН-БашНИПинефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»)

450006, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1; e-mail: bikmееv@gmail.com

D. M. Bikmееv^{1,2}, D. I. Dubrovskiy², A. D. Badikova¹,
A. Kh. Bikmееva¹, P. A. Yamova¹, A. S. Kuvshinov¹

PHYSICOCHEMICAL MODELING OF THE IMPEDANCE RESPONSE OF ASPHALTENE SOLUTIONS

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: fohtf@mail.ru

² RN-BashNIPIneft LLC (Company of Rosneft Group)

86/1, Lenina Str., 450006, Ufa, Russia; e-mail: bikmееv@gmail.com

Исследованы растворы асфальтенов в толуоле методом импедансной спектроскопии. Спектры регистрировались в диапазоне частот от 100 до 50000 Гц для концентраций асфальтенов от 0 до 10 % мас. Аппроксимация экспериментальных данных осуществлялась с использованием эквивалентной схемы $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. Показано, что параметры модели демонстрируют зависимость от концентрации асфальтенов: R_0 убывает при увеличении содержания асфальтенов до 8 %, а затем возрастает, что может быть связано с переходом к агрегации. На основе параметра R_0 построена градуировочная зависимость для прогнозирования концентраций неизвестных растворов асфальтенов в толуоле со среднеквадратичной ошибкой 0.86% мас. Представленный подход может быть использован для экспресс-оценки содержания асфальтенов и диагностики состояний нефтяных систем.

Ключевые слова: агрегация; асфальтены; градуировка; диэлектрические свойства; импедансная спектроскопия; модель CPE ; модельные растворы; нефтяные дисперсии; диаграмма Найквиста; эквивалентная схема.

Исследование асфальтенов является одним из наиболее актуальных направлений в нефтяной отрасли, что связано с их способностью образовывать осадки и стабилизировать нефтяные эмульсии, вызывая сложности при добыче, транспорти-

The work presents a study of asphaltene solutions in toluene using impedance spectroscopy. The spectra were recorded in the frequency range from 100 to 50000 Hz for asphaltene concentrations ranging from 0 to 10 % wt. Approximation of the experimental data was carried out using the equivalent circuit $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. It was shown that the model parameters depend on asphaltene concentration: R_0 decreases with increasing asphaltene content up to 8% wt, and then increases, which may be related to the onset of aggregation. A calibration curve based on the R_0 parameter was constructed to predict the concentrations of unknown asphaltene solutions in toluene, yielding a root mean square error of 0.86% wt. The proposed approach can be used for rapid estimation of asphaltene content and diagnostics of the state of petroleum systems.

Key words: aggregation; asphaltenes; calibration; CPE model; dielectric properties; equivalent circuit; impedance spectroscopy; model solutions; Nyquist plots; petroleum dispersions.

ровке и переработке нефти¹. Асфальтены представляют собой наиболее полярную и высокомолекулярную фракцию нефти, состоящую преимущественно из полиароматических структур с гетероатомами (N, S, O) и металлами (Ni, V). Их склонность к агрегации и флокуляции ведет к зна-

Дата поступления 13.06.25

чительным технологическим и экономическим потерям. В этой связи важной задачей является разработка быстрых и надежных методов мониторинга состояния асфальтенов в нефтяных системах.

Одним из наиболее перспективных методов исследований асфальтенов в нефтях и модельных растворах является импедансная спектроскопия (ИС). Этот метод позволяет оперативно исследовать механизмы агрегации, определять критические концентрации наноагрегатов, а также оценивать размер и стабильность агрегатов асфальтенов.

В отличие от классических методов анализа (например, гравиметрическое определение содержания асфальтенов, спектрофотометрия, микроскопия), ИС отличается высокой чувствительностью к межмолекулярным взаимодействиям и способностью к выявлению структурных переходов в нефтяных системах^{2,3}.

В ряде исследований было показано, что с помощью импедансометрии можно успешно определять влияние растворителя (например, толуол, *n*-гептан) и добавок (алкилфенолы) на стабильность и размеры агрегатов асфальтенов^{3,4}. Также метод позволяет четко различать состояние асфальтенов в чистых растворах и водонефтяных эмульсиях, выявляя значительные изменения импедансного отклика в присутствии воды и межфазных поверхностей⁵.

Метод импедансной спектроскопии не требует сложной подготовки образцов, отличается высокой чувствительностью, быстротой измерений и возможностью проведения анализа в широком частотном диапазоне (от 0.01 Гц до нескольких МГц). Это позволяет изучать как проводимость при постоянном токе (для оценки механизма переноса заряда), так и высокочастотные характеристики, связанные с релаксацией дипольных моментов и адсорбцией частиц на поверхности электродов^{6,7}.

Однако важным нюансом применения метода ИС является необходимость учета геометрических и конструктивных особенностей измерительных ячеек и электродов, а также внимательного выбора экспериментальных условий (например, амплитуды сигнала и частотного диапазона). Именно это позволяет получить качественные и воспроизводимые результаты, а также корректно интерпретировать данные с использованием эквивалентных схем^{8,9}.

Таким образом, электрохимическая импедансная спектроскопия является мощным и удобным инструментом для комплексного анализа состояния асфальтенов в нефтяных системах. Возможности метода делают его актуальным и востребованным в исследованиях, направленных на решение проблем, связанных с агрегацией асфальтенов, и оптимизацию технологических про-

цессов нефтедобычи и переработки. Более того, построение эквивалентных схем может позволить выделить характеристические параметры, которые могут позволить строить градуировочные зависимости для оценки содержания асфальтенов в неизвестных образцах.

В данной работе были проведены исследования толуольных растворов асфальтенов, предварительно выделенных из нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Построены эквивалентные модели для каждой концентрации, на основе полученных параметров построены градуировочные кривые.

Экспериментальная часть

Осаждение асфальтенов из нефти проводили добавлением 40-кратного избытка *n*-гексана к навеске нефти (по массе), с последующим выдерживанием в течение 12 ч в темном месте при комнатной температуре в закрытой конической колбе. Осадок (выпавшие асфальтены) фильтровали через фильтр «Синяя лента», затем помещали в картонный патрон и экстрагировали *n*-гексаном при температуре 80–100 °С соосажденные смолы, масла и парафины (мальтены) до получения бесцветного раствора (не оставляющего пятен на фильтровальной бумаге). Затем патрон с осадком просушивали, загружали в аппарат Сокслета и экстрагировали дихлорметаном при 40–50 °С до обесцвечивания раствора. Растворитель упаривали простой перегонкой, асфальтены сушили и определяли выход.

Исследовали растворы асфальтенов в толуоле с концентрациями 2, 4, 6, 8 и 10 % мас. Растворы готовили путем растворения навески выделенных асфальтенов в заданной массе толуола.

В качестве тестовых образцов использовали раствор асфальтенов в толуоле с концентрацией 5.5% мас., а также реальные образцы нефтей месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (с содержанием асфальтенов 11.9, 6.0 и 3.4 % мас.).

В работе использовали двухэлектродную электрохимическую ячейку со стальными электродами, каждый площадью около 1.5 см². Расстояние между электродами – 2 мм.

Спектры импеданса регистрировали на потенциостате Р-40Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М в диапазоне частот переменного тока от 100 Гц до 50 КГц с амплитудой 400 мВ при нулевом потенциале при температуре 20 °С.

Для каждой концентрации было проведено по 5 параллельных измерений.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась эквивалентная схема $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$ как одна из наиболее универсальных и физически обоснованных эквивалентных схем для гетерогенных диэлектрических систем с неоднородной структурой. Такая схема успешно применяется для описания импедансных характеристик коллоидных систем, топливных смесей и нефтяных дисперсий, демонстрируя устойчивую интерпретируемость параметров и хорошую сходимость при аппроксимации спектров^{10, 11}. Полный импеданс для данной схемы может быть представлен следующей формулой:

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + Q_1(j\omega)^{n_1}},$$

где $Z(\omega)$ – полный импеданс, Ом;
 j – мнимая единица ($j^2 = -1$);
 $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, рад/с;
 R_0 – последовательное сопротивление раствора, Ом;
 R_1 – сопротивление переноса заряда, Ом;
 Q_1 – параметр, характеризующий неидеальную емкость двойного слоя, $\Phi \cdot c^{n_1-1}$;
 n_1 – степень отклонения от идеальной емкости.

В данной схеме R_0 представляет собой последовательное сопротивление раствора, а параллельная ветвь $R_1 \parallel CPE_1$ моделирует релаксационные процессы в растворах. *CPE* (*constant phase element*) описывается как емкость с фрактальной геометрией и характеризуется двумя параметрами: Q_1 (параметр, характеризующий неидеальную емкость двойного слоя) и n_1 (степень отклонения от идеальной емкости). Использование *CPE* вместо идеального конденсатора обусловлено тем, что асфальтеновые растворы характеризуются выраженной неоднородностью и дисперсностью.

Спектры импеданса для каждого раствора усреднялись по параллельным измерениям. Для каждой концентрации была выполнена аппроксимация комплексного импеданса методом наименьших квадратов с использованием модели $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$. Оптимизация параметров R_0 , R_1 , Q_1 и n_1 проводилась методом наименьших квадратов с ограничениями, отражающими их физическую природу: $R_0, R_1 > 0$, $Q_1 \in [10^{-10}, 10^{-2}]$, $n_1 \in [0.1; 1.0]$.

Для оценки качества подгонки рассчитывались среднеквадратичная ошибка (*RMSE*) и относительная среднеквадратичная ошибка (*NRMSE*).

Результаты и их обсуждение

Усредненные спектры импеданса исследуемых растворов асфальтенов в толуоле представлены на рис.1.

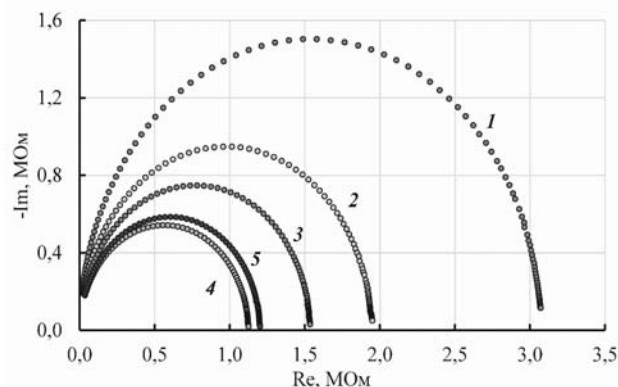


Рис. 1. Спектры импеданса для исследуемых растворов асфальтенов в толуоле с концентрациями: 1 – 2% мас.; 2 – 4% мас.; 3 – 6% мас.; 4 – 8% мас.; 5 – 10% мас.

В табл. 1 представлены полученные параметры модели $R_0 + (R_1 \parallel CPE_1)$ для различных концентраций асфальтенов в толуоле.

Согласно современным представлениям, параметр R_0 описывает общее сопротивление раствора, включая вклад растворителя (толуола) и фоновой проводимости среды. Его изменение с ростом концентрации асфальтенов отражает изменение ионной подвижности, плотности и поляризуемости системы. Параметр R_1 отражает сопротивление, связанное с локальными структурами, возникающими в результате агрегации асфальтенов. Он может быть интерпретирован как элемент, характеризующий процессы поляризации, замедленной релаксации или задержки заряда. Q_1 и n_1 относятся к *CPE* (постоянной фазовой емкости) – эквивалентному элементу, описывающему емкостной отклик системы с учетом ее неидеальности. Значение Q_1 связано с емкостью системы (в обобщенном виде), а n_1 отражает отклонение от идеального емкостного поведения (1 – по-

Таблица 1

Параметры модели для различных концентраций

Конц-я, %	R_0 , Ом	R_1 , Ом	Q_1 , $\Phi \cdot c^{n_1-1}$	n_1	RMSE	NMRSE, %
2	999664	999999	$2.13 \cdot 10^{-8}$	0.39	$1.83 \cdot 10^6$	75.53
4	944786	998828	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.94	$7.72 \cdot 10^5$	44.50
6	497394	497831	$3.56 \cdot 10^{-8}$	0.36	$6.87 \cdot 10^5$	58.63
8	61939	1000000	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.86	$7.78 \cdot 10^4$	9.35
10	87905	1000000	$1.00 \cdot 10^{-10}$	0.86	$9.05 \cdot 10^4$	10.59

чти идеальный конденсатор; 0.5 – диффузионный процесс; <0.5 – указывает на сильную гетерогенность или некорректную модель). Таким образом, параметры *CPE* позволяют учитывать влияние неидеальной структуры, полидисперсности, анизотропии и других особенностей сложных нефтяных систем^{10, 11}.

Для каждого параметра была построена градуировочная зависимость от концентрации и рассчитаны параметры для прямой методом наименьших квадратов, результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Параметры градуировочных прямых для разных параметров модели $R_0 + (R_1 || CPE_1)$

Параметр	R_0	R_1	Q_1	n_1
k	$-6.70 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-8}$	$-7.94 \cdot 10^7$	5.35
b	9.47	5.99	6.91	2.35
R^2	0.91	0.00	0.17	0.23
$RMSE$, % мас.	0.86	2.83	2.58	2.49

k – тангенс угла наклона прямой;
 b – отсечение по оси ординат;
 R^2 – коэффициент детерминации;
 $RMSE$ – среднеквадратичная ошибка градуировки

Из табл. 1 и 2 видно, что при увеличении концентрации асфальтенов от 2 до 8 % мас. наблюдается снижение сопротивления раствора, что может быть связано с ростом его общей проводимости, поскольку асфальтены содержат электропроводные и полярные фрагменты. Однако при дальнейшем увеличении концентрации до 10% мас. R_0 начинает возрастать, вероятно, вследствие начала агрегации асфальтенов и формирования малоподвижных структур, ограничивающих перенос заряда. Параметр демонстрирует высокую степень детерминации в градуировке ($R^2 = 0.91$) и может являться наиболее надежным предиктором концентрации.

Литература

1. Бикмеев Д.М., Кальсин В.В., Хасанов М.М., Дубровский Д.И., Назаргалин Э.Р., Голованов Д.Ю. Исследование стабильности асфальтенов в пластовой нефти Тимано-Печорской нефтегазодонной провинции // Нефтяное хозяйство. – 2024. – №11. – С.98-101.

2. Lesaint C., Simon S., Glomm W.R., Berg G., Lundgaard L.E., Sjoblom J. Dielectric Properties of Asphaltene Solutions: Solvency Effect on Conductivity // Energy & Fuels. – 2013. – V.27, №1. – Pp.75-81.

3. Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols // Langmuir. – 2014. – V.30, №19. – Pp.5394-5403.

Значения R_1 , Q_1 и n_1 оказываются нестабильными и плохо воспроизводимыми и без устойчивой зависимости от концентрации. Это указывает на слабую чувствительность этих параметров к содержанию асфальтенов, а также возможные сложности при подгонке модели. Поэтому использовать их в градуировке нецелесообразно.

В качестве тестовых образцов были использованы дополнительные спектры для четырех тестовых образцов. Для каждого из них был рассчитан параметр R_0 , после чего с помощью калибровочного уравнения произведен расчет концентрации. Предсказанные концентрации представлены в табл. 3.

Таблица 3
Предсказанные на основе градуировочной кривой концентрации асфальтенов в исследуемых образцах

Содержание асфальтенов, % мас.	Рассчитанное содержание асфальтенов, % мас.	Относительное отклонение, %
5.5	6.2	13.0
11.9	9.5	-20.4
6.0	5.3	-10.2
3.4	2.8	-18.5

Установлено, что относительное отклонение при расчете концентрации для тестовых образцов с помощью полученной градуировки находится в диапазоне 10.2–20.4 %.

Таким образом, с помощью модели $R_0 + (R_1 || CPE_1)$ в работе описаны импедансные спектров растворов асфальтенов в толуоле. На основе параметра R_0 построена градуировочная зависимость для прогнозирования концентраций неизвестных растворов асфальтенов в толуоле со среднеквадратичной ошибкой 0.86% мас.

Предложенная методика может быть использована для экспресс-анализа концентрации асфальтенов в толуоле, а также в реальных пробах нефти методом импедансной спектроскопии.

References

1. Bikmееv D.M., Kalsin V.V., Khasanov M.M., Dubrovsky D.I., Nazargalin E.R., Golovanov D.Yu. Issledovaniye stabil'nosti asfal'tenov v plastovoy nef'ti Timano-Pechorskoy nef'tegazonosnoy provintsii [Study of asphaltene stability in reservoir oil of the Timan-Pechora oil and gas province]. *Neftyanoe khozyaystvo* [Oil Industry], 2024, no.11, pp.98-101.

2. Lesaint C., Simon S., Glomm W.R., Berg G., Lundgaard L.E., Sjoblom J. [Dielectric Properties of Asphaltene Solutions: Solvency Effect on Conductivity]. *Energy & Fuels*, 2013, vol.27, no.1, pp.75-81.

3. Goual L., Sedghi M., Wang X., Zhu Z. [Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols]. *Langmuir*, 2014, vol.30, no.19, pp.5394-5403.

4. Goual L., Sedghi M., Zeng H., Mostowfi F., McFarlane R., Mullins O.C. On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation // *Fuel*.– 2011.– V.90, №7.– Pp.2480-2490.
5. Perini N., Prado A.R., Sad C.M.S., Castro E.V.R., Freitas M.B.J.G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization // *Fuel*.– 2012.– V.91, №1.– Pp.224-228.
6. Maruska H.P., Forster E.O., Enard J.H. Electrical Transport Processes in Heavy Hydrocarbon Fluids // *IEEE Trans. Electr. Insul.*– 1985.– V.EI-20, №6.– Pp.947-955.
7. Evdokimov I.N., Losev A.P. Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Solid Asphaltenes // *Energy & Fuels*.– 2010.– V.24, №7.– Pp.3959-3969.
8. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics // *J. Chem. Phys.*– 1941.– V.9.– Pp.341-351.
9. Folgero K., Friiso T., Hilland J., Tjomsland T. A broadband and high-sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids // *Meas. Sci. Technol.*– 1995.– V.6.– Pp.995-1008.
10. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*.– NJ.: Wiley-Interscience, 2005.– 549 p.
11. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*.– NY.: Springer, 2014.– 367 p.
4. Goual L., Sedghi M., Zeng H., Mostowfi F., McFarlane R., Mullins O.C. [On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation]. *Fuel*, 2011, vol.90, no.7, pp.2480-2490.
5. Perini N., Prado A.R., Sad C.M.S., Castro E.V.R., Freitas M.B.J.G. [Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization]. *Fuel*, 2012, vol.91, no.1, pp.224-228.
6. Maruska H.P., Forster E.O., Enard J.H. [Electrical Transport Processes in Heavy Hydrocarbon Fluids]. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 1985, vol.EI-20, no.6, pp.947-955.
7. Evdokimov I.N., Losev A.P. [Electrical Conductivity and Dielectric Properties of Solid Asphaltenes]. *Energy & Fuels*, 2010, vol.24, no.7, pp.3959-3969.
8. Cole K.S., Cole R.H. [Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics]. *J. Chem. Phys.*, 1941, vol.9, pp.341-351.
9. Folgero K., Friiso T., Hilland J., Tjomsland T. [A broadband and high-sensitivity dielectric spectroscopy measurement system for quality determination of low-permittivity fluids]. *Meas. Sci. Technol.*, 1995, vol.6, pp.995-1008.
10. Barsoukov E., Macdonald J.R. [Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications]. New Jersey, Wiley-Interscience Publ., 2005, 549 p.
11. Lasia A. [Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications]. New York, Springer Publ., 2014, 367 p.

А. В. Семибратченко (вед. инж.)¹, И. Н. Павлова (к.х.н., уч. секр.)²,
О. С. Травкина (д.х.н., доц.², с.н.с.³), Б. И. Кутепов (д.х.н., проф.², зав. лаб.³)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ ГИББСИТА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА НА ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

¹ Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов
453203 г. Ишимбай, ул. Левый Берег, 6; e-mail: alex.7bro@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра технологии нефти и газа
450064 г. Уфа, ул. Космонавтов; e-mail: tngrusoil@mail.ru

³ Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, лаборатория приготовления катализаторов
450075 г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: simchanka@mail.ru

A. V. Semibratchenko¹, I. N. Pavlova², O. S. Travkina^{2,3}, B. I. Kutevov^{2,3}

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF GIBBSITE TREATMENT IN THE AIR ATMOSPHERE ON THE CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION, CHARACTERISTICS OF THE POROUS STRUCTURE OF THE RESULTING ALUMINUM OXIDES

¹ LLC Ishimbai Specialized Chemical Plant of Catalysts

6, Levyy Bereg Str., 453203, Ishimbai, Russia; e-mail: alex.7bro@mail.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Ufa Federal Research Center of the RAS
141, Prospekt Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: simchanka@mail.ru

³ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; E-mail: tngrusoil@mail.ru

Проведен сравнительный анализ химического состава, фазовой структуры, морфологии и пористой структуры тригидратов алюминия, производимых на Каменск-Уральском, Пикалевском и Богословском заводах, а также продуктов их термического разложения. Установлено, что все исходные образцы представляют собой высокоупорядоченный гиббсит. В результате термической обработки при 250, 450 и 650 °С образуются, соответственно, псевдобемит с примесями гиббсита, аморфный оксид и γ - Al_2O_3 с примесями аморфной фазы. При температуре выше 800 °С формируются θ - и α -фазы Al_2O_3 . Показано, что термическая обработка гиббсита в диапазоне 450–650 °С позволяет получить оксиды алюминия с удельной поверхностью 150–210 м²/г и объемом пор 0.15–0.26 см³/г. Эти материалы обладают подходящими характеристиками для использования при приготовлении носителя для синтеза катализаторов окислительного хлорирования этилена.

Ключевые слова: кристалличность; оксид алюминия; пористая структура; термообработка; тригидрат алюминия; фазовый состав

A comparative analysis of the chemical composition, phase structure, morphology and pore structure of aluminum trihydrates produced at the Kamensk-Uralsky, Pikalyovsky and Bogoslovsky plants, as well as the products of their thermal decomposition, was carried out. It was found that all the initial samples are highly ordered gibbsite. As a result of heat treatment at 250, 450 and 650 °C, pseudoboehmite with gibbsite impurities, amorphous oxide and γ - Al_2O_3 with impurities of the amorphous phase are formed, respectively. At temperatures above 800 °C, the θ - and α -phases of Al_2O_3 are formed. It is shown that heat treatment of gibbsite in the range of 450–650 °C makes it possible to obtain aluminum oxides with a specific surface area of 150–210 м²/g and a pore volume of 0.15–0.26 cm³/g. These materials have suitable characteristics for use in the preparation of a supports for the synthesis of catalysts for the oxidative chlorination of ethylene.

Key words: aluminum oxide; aluminum trihydrate; crystallinity; heat treatment; phase composition; porous structure

Дата поступления 24.05.25

*Работа выполнена в рамках гранта
Российского научного фонда, проект №22-13-
20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058>*

В технологии каталитических процессов, протекающих в псевдоожиженном слое, наряду с активностью катализатора важнейшее значение имеют его механические характеристики: прочность, форма и размеры частиц, а также насыпная плотность^{1–3}. Для обеспечения этих требований в каталитической переработке углеводородов активно применяются катализаторы, в которых активные компоненты диспергированы на микросферических алюмооксидных носителях^{4,5}.

Исходным сырьем для получения таких носителей, как правило, служит гиббсит – кристаллическая модификация тригидрата алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Наиболее простым и экономически выгодным методом получения микросферических алюмооксидных материалов является термическая обработка фракционированных образцов гиббсита. В Российской Федерации тригидрат алюминия производится на нескольких предприятиях, в том числе на Каменск-Уральском, Пикалевском и Богословском глиноземных заводах. Однако информация о детальных характеристиках состава и пористой структуры оксидов, образующихся при термическом разложении этих материалов, ограничена. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела.

Материалы и методы исследования

Для определения концентрации алюминия использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ от 5 до 100° с шагом 1°/мин. Обработка рентгенограмм и расчет степени кристалличности осуществляли с помощью программного обеспечения Shimadzu PCXRD с использованием базы данных PDF2 (2011). Абсолютная степень кристалличности рассчитывали с учетом гало в интервале 15–40°, характерного для аморфной фазы, с помощью программ Shimadzu XRD Crystallinity. Морфология и размеры частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на приборе Hitachi Regulus SU 8220. Съемку проводили в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Параметры пористой структуры опреде-

*The work was carried out within the framework
of the grant of the Russian Science Foundation, project
no.22-13-20058, <https://rscf.ru/project/22-13-20058>*

ляли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе Quantachrome Nova 1200e. Распределение пор по размерам рассчитывали по модели ВЈН (Барретт-Джойнер-Халенда) по ветви десорбции. Объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t -графика Хэлси⁶. Насыпную плотность измеряли весовым методом⁷. Фракционный состав определяли с помощью стандартного набора сит (125, 63, 32 мкм). Для этого 5.0 г образца помещали на сито с размером ячеек 125 мкм и промывали водой в течение 5–10 мин⁷. После фильтрации и высушивания при температуре 140 °С фракции (>125 мкм; 63–125 мкм; 32–63 мкм; <32 мкм) взвешивали, и их содержание (X_i , % мас.) рассчитывали по формуле:

$$X_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100,$$

где m_i – масса i -й фракции на сите, г;
 m – масса навески образца, г.

Механическую прочность образцов на истирание определяли по методике, описанной в⁷.

Результаты и обсуждение

На рис.1 представлена типичная рентгенограмма образца гиббсита, полученного на Каменск-Уральском глиноземном заводе. На дифрактограмме наблюдаются интенсивные рефлексы при углах 18.2, 20.4, 37.4 и 63.5°, что соответствует кристаллической структуре гиббсита⁸. Отсутствие значительного гало свидетельствует о высокой степени кристалличности материала. Аналогичные данные получены для образцов из Пикалево и Краснотурьинска.

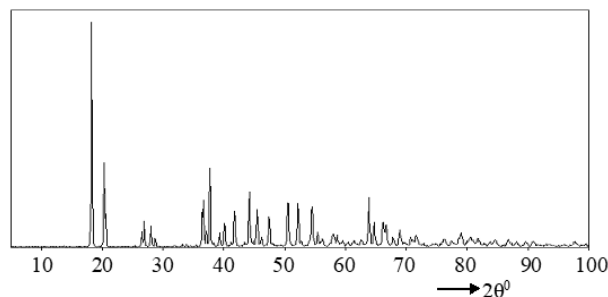


Рис. 1. Рентгенограмма образца гиббсита (Каменск-Уральский завод)

Морфология частиц, изученная с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), показывает, что гиббсит имеет преимущественно сферическую форму. Кристаллы, образующие аг-

ломераты, имеют различную форму и размер. Подобная морфология характерна для образцов, полученных на Каменск-Уральском заводе.

В табл. 1 представлены результаты исследования физико-химических характеристик образцов гиббсита разных производителей.

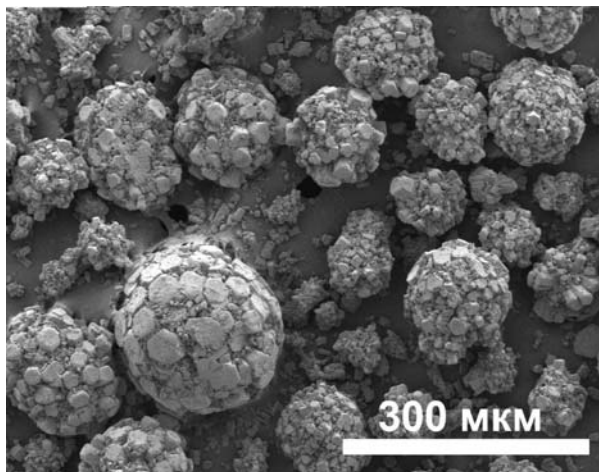


Рис. 2. Снимок СЭМ образца гиббсита (Каменск-Уральский завод)

Анализ данных показывает, что значения насыпной плотности исследованных образцов варьируются в диапазоне 1.3–1.5 г/см³, а общего объема пор – 0.01–0.03 см³/г. Значения удельной поверхности не превышают 1.0 м²/г, а прочность на истирание – более 62%. Фракционный состав близок к требуемому для микросферических носителей^{2, 3}. Совокупность этих показателей позволяет рассматривать их как потенциальное сырье для получения алюмооксидных материалов.

Для дальнейшего изучения все образцы гиббсита подвергались термической обработке в атмосфере воздуха при температуре 200–1050 °С в течение 2–6 ч. На рис. 3 представлены рентгенограммы образцов, полученных после прокаливания при различных температурах.

Из рентгенографических данных видно, что при температурах 250, 450 и 650 °С образуются, соответственно, псевдобемит с примесями гиббсита, аморфный оксид алюминия и γ -Al₂O₃ с примесями аморфной фазы. При дальнейшем повышении температуры (выше 800 °С) происходит формирование θ - и α -фаз оксида алюминия, полученные результаты согласуются с литературными данными¹.

На рис. 4 представлены графические зависимости ключевых физико-химических и механических характеристик алюмооксидных носителей, полученных термической обработкой гиббсита, от температуры нагрева.

Анализ полученных результатов показывает, что удельная поверхность достигает максимума при температуре 450 °С (210 м²/г), после чего начинает резко снижаться при увеличении температуры термообработки. При 1050 °С $S_{уд}$ падает до 20 м²/г, что связано с процессами дегидратации и рекристаллизации гиббсита, приводящими к уменьшению количества микропор и укрупнению кристаллитов.

Объем пор достигает максимального значения (0.26 см³/г) при 780 °С. С увеличением температуры термообработки наблюдается снижение $V_{пор}$, что указывает на разрушение пор за счет спекания частиц. При 1050 °С $V_{пор}$ уменьшается до ~0,1 см³/г, что свидетельствует о значительной структурной перестройке материала.

Износостойкость снижается по мере увеличения температуры термообработки. При 250 °С она составляет около 60%, а при 1050 °С – практически равна нулю. Это объясняется тем, что при высоких температурах происходит образование плотной α -Al₂O₃ фазы, которая характеризуется низкой механической прочностью и склонностью к разрушению при истирании.

Насыпная плотность снижается с ростом температуры до 500 °С (до минимума ~1,0 г/см³),

Таблица 1

Характеристики образцов гиббсита различных производителей

Производитель	$V_{пор}$, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	ρ_n , г/см ³	J , %	Фракционный состав, % мас.
Уральский алюминиевый завод (Свердловская обл., г. Каменск-Уральский)	0.01	0.1	1.5	63.1	>125мкм - 9.1 63-125 -30.3 32-63 -45.0 <32 -15.6
ООО «Пикалевский глиноземный завод» (Ленинградская обл., г. Пикалево)	0.02	0.8	1.3	69.1	>125мкм - 5.6 63-125 -30.3 32-63 -44.5 <32 -20.1
Богословский алюминиевый завод (Свердловская обл., г. Краснотурьинск)	0.03	0.5	1.4	62.0	>125мкм - 1.4 63-125 -28.6 32-63 -47.6 <32 -22.4

$V_{пор}$ – объем пор; $S_{уд}$ – удельная поверхность; ρ_n – насыпная плотность; J – прочность на истирание

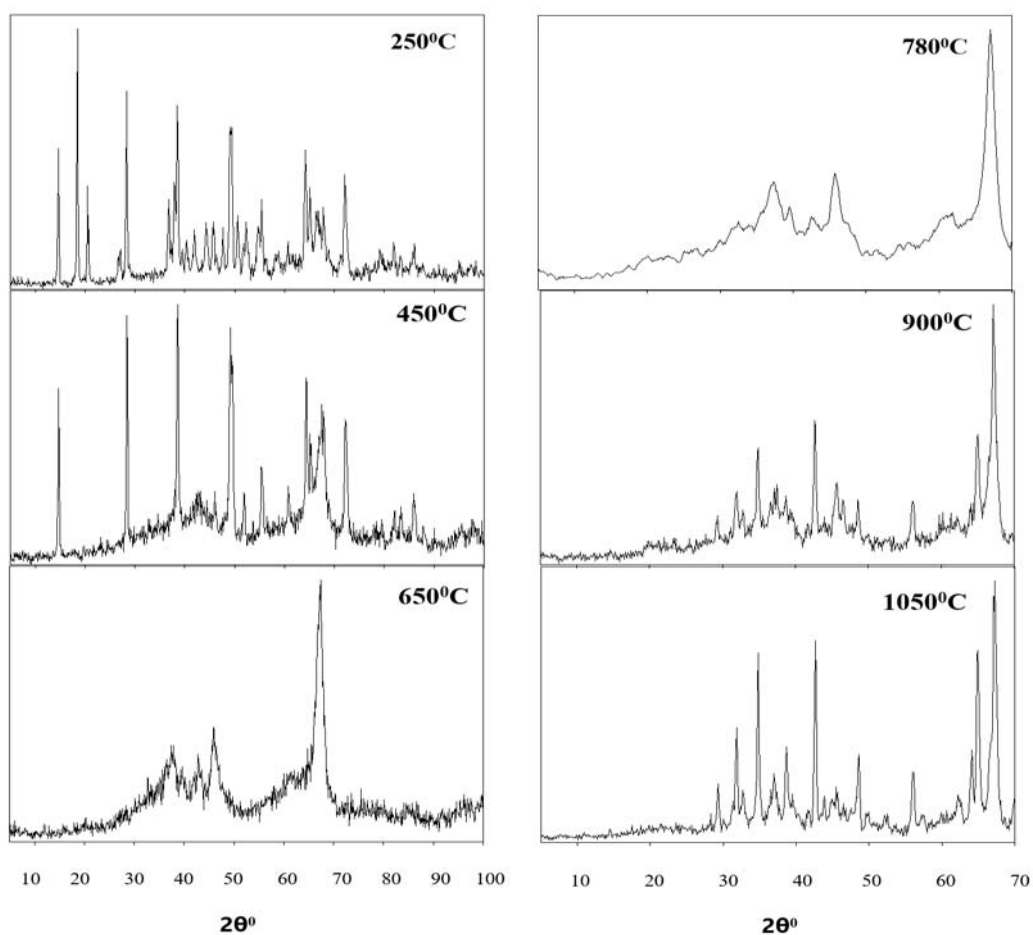


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, полученных в результате термообработки гиббсита при различных температурах

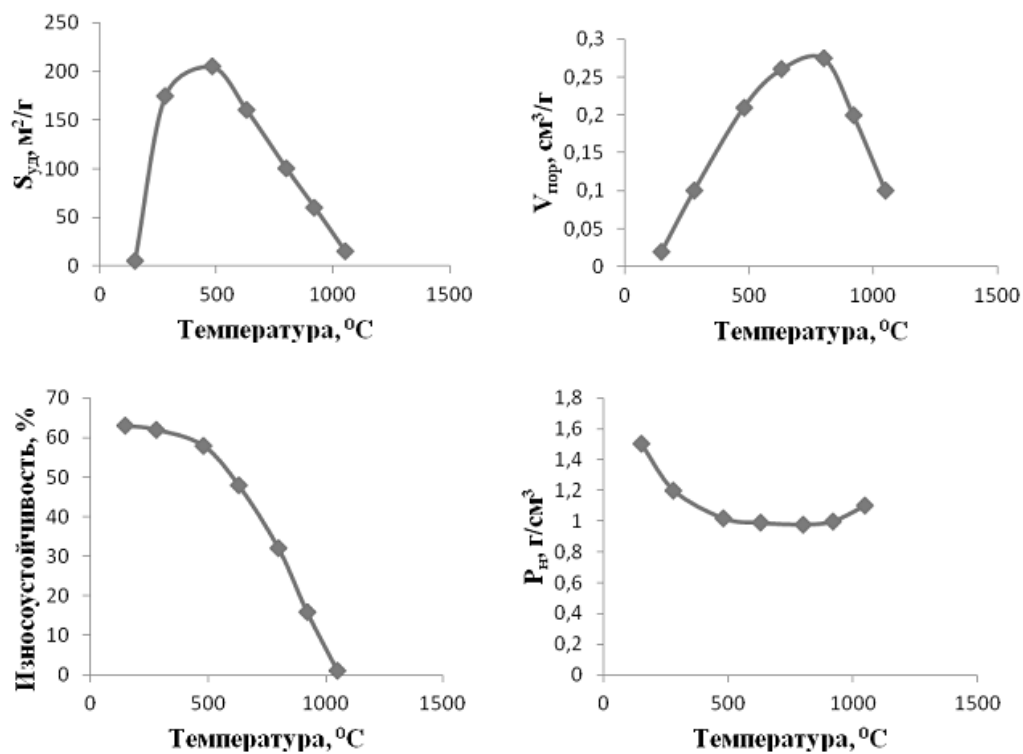


Рис. 4. Зависимость показателей образующихся алюмооксидных носителей от температуры термообработки гиббсита

затем остается практически постоянной до 900 °С, после чего слегка возрастает. Это связано с изменением пористой структуры: при низких температурах образуются крупные поры, что снижает ρ_p , а при более высоких – происходит уплотнение за счет спекания и формирования более плотной кристаллической решетки.

Таким образом, оптимальными для получения алюмооксидного носителя с высокой удельной поверхностью, объемом пор и износостойкостью

являются температуры 400–600 °С. При этих условиях достигается баланс между развитой пористой структурой и достаточной механической прочностью. При температурах выше 800 °С материал теряет свои адсорбционные и механические свойства из-за рекристаллизации и спекания. Температура термообработки является критическим фактором, определяющим физико-химические и эксплуатационные характеристики алюмооксидных носителей, получаемых из гиббсита.

Литература

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
2. Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K. R., Chen D. Critical Review of Catalysis for Ethylene Oxychlorination // *ACS Catalysis*. – 2020. – V.10. – Pp.9299-9319.
3. Qi Y., Fenes E., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Fuglerud T., Piccinini M., Chen D. Cluster-Size-Dependent Interaction between Ethylene and CuCl₂ Clusters Supported via γ -Alumina // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V.124. – P. 10430-10440.
4. Ma H., Wang Y., Zhang H., Ma G., Zhang W., Qi Y., Fuglerud T., Jiang Z., Ding W., Chen D. Facet-Induced Strong Metal Chloride-Support Interaction over CuCl₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst to Enhance Ethylene Oxychlorination Performance // *ACS Catalysis*. – 2022. – V.12. – Pp.8027-8037.
5. Zhang W., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Margossian T., Chen D. Toward Fully Selective Ethylene Oxychlorination through Engineering the Cu Oxidation State Spatial Profile // *ACS Catalysis*. – 2023. – V.13. – Pp.15107-15114.
6. Gregg, S. J., Sing K. S. Adsorption, Surface Area, and Porosity. – London: Academic Press, 1995. – 304 p.
7. Галимов Ж. Ф., Дубинина Г. Г., Масагутов Р. М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. – 194 с.
8. Егорова С. Р., Катаев А. Н., Бекмухамедов Г. Э., Ламберов А.А., Гильмуллин Р.Р., Нестеров О.Н. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования парафинов // *Катализ в промышленности*. – 2009. – №5. – 9 с.

References

1. Stiles E.B. *Nositeli i nanesennyye katalizatory. Teoriya i praktika* [Supports and supported catalysts. Theory and practice]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 240 p.
2. Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K. R., Chen D. [Critical Review of Catalysis for Ethylene Oxychlorination]. *ACS Catalysis*, 2020, vol.10, pp.9299-9319.
3. Qi Y., Fenes E., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Fuglerud T., Piccinini M., Chen D. [Cluster-Size-Dependent Interaction between Ethylene and CuCl₂ Clusters Supported via γ -Alumina]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol.124, pp.10430-10440.
4. Ma H., Wang Y., Zhang H., Ma G., Zhang W., Qi Y., Fuglerud T., Jiang Z., Ding W., Chen D. [Facet-Induced Strong Metal Chloride-Support Interaction over CuCl₂/ γ -Al₂O₃ Catalyst to Enhance Ethylene Oxychlorination Performance]. *ACS Catalysis*, 2022, vol.12, pp.8027-8037.
5. Zhang W., Ma H., Wang Y., Rout K. R., Margossian T., Chen D. [Toward Fully Selective Ethylene Oxychlorination through Engineering the Cu Oxidation State Spatial Profile]. *ACS Catalysis*, 2023, vol.13, pp.15107-15114.
6. Gregg, S. J., Sing K. S. [Adsorption, Surface Area, and Porosity]. London, Academic Press, 1995, 304 p.
7. Galimov J. F., Dubinina G. G., Masagutov R. M. [Methods of analysis of catalysts for oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 194 p.
8. Egorova S. R., Kataev A. N., Bektukhamedov G. E., Lamberov A.A., Gil'mullin R.R., Nesterov O.N. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva mikrosfericheskogo alyumooksidnogo nositelya dlya katalizatora degidrirovaniya parafinov* [Development of technology for the production of microspherical alumina carrier for a catalyst for dehydrogenation of paraffins]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in Industry], 2009, no.5. 9 p.

До Тхи Къеу Лоан (асп.), Е. Н. Черезова (д.х.н., проф.), А. А. Петухов (д.т.н., проф.)

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ С ФТАЛОЦИАНИНОМ В ПРОЦЕССЕ ИНГИБИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
кафедра технологии синтетического каучука
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68; e-mail: doloan.hus@gmail.com

Do Thi Kieu Loan, E. N. Cherezova, A. A. Petukhov

PECULIARITIES OF USING DIATOMIC PHENOLS AND THEIR COMPOSITIONS WITH PHTHALOCYANINE IN THE PROCESS INHIBITION POLYMERIZATION STYRENE

Kazan National Research Technological University
68, Karla Marksa Str., 420015, Kazan, Russia; e-mail: doloan.hus@gmail.com

Исследовано влияние двухатомных фенолов *трет*-бутилпирокатехина и гидрохинона и их композиций с фталоцианином меди(II) на ингибирование термополимеризации и изменение цвета стирола в процессе его выделения и хранения. Методом дилатометрии показано, что композиции, включающие *трет*-бутилпирокатехин или гидрохинон (10^{-3} – 10^{-1} % мас.) в сочетании с фталоцианином меди(II) (10^{-9} % мас.) проявляют синергический ингибирующий эффект при термополимеризации стирола. Эффект появления синергизма ингибирующего действия обусловлен образованием комплексов между фталоцианином меди(II) и полифенольным ингибитором. При этом эффективность действия композиций фталоцианина меди(II) с *трет*-бутилпирокатехином выше эффективности действия композиций с гидрохиноном, что связано с взаимным расположением гидроксильных групп в фенольных ингибиторах. Методом УФ-спектроскопии установлено, что стирол, содержащий полифенольные ингибиторы *трет*-бутилпирокатехин или гидрохинон, в процессе хранения окрашивается, что связывают с образованием хинонов. Использование композиций, включающих полифенольный ингибитор и фталоцианин меди(II) позволяет замедлить окрашивание товарного стирола.

Ключевые слова: винилбензол; гидрохинон; двухатомный фенол; ингибирование полимеризации; композиции термо(цвето)стабилизаторов; *трет*-бутилпирокатехин; фталоцианин; цветостабильность

The influence of diatomic phenols *tert*-butylpyrocatechol and hydroquinone and their compositions with copper(II) phthalocyanine on the inhibition of thermopolymerization and color change of styrene during its extraction and storage was investigated. Dilatometry showed that compositions containing *tert*-butylpyrocatechol or hydroquinone (10^{-3} – 10^{-1} % wt.) in combination with copper(II) phthalocyanine (10^{-9} % wt.) exhibit a synergistic inhibitory effect on the thermopolymerization of styrene. The synergistic inhibitory effect is due to the formation of complexes between copper(II) phthalocyanine and the polyphenolic inhibitor. The effectiveness of copper(II) phthalocyanine compositions with *tert*-butylpyrocatechol is higher than that of compositions with hydroquinone, which is related to the mutual arrangement of hydroxyl groups in phenolic inhibitors. UV spectroscopy has shown that styrene containing the polyphenolic inhibitor *tert*-butylpyrocatechol or hydroquinone becomes discolored during storage, which is associated with the formation of quinones. The use of compositions containing a polyphenolic inhibitor and copper(II) phthalocyanine slows down the discoloration of commercial styrene.

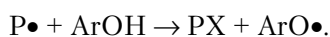
Key words: color stability; diatomic phenol; hydroquinone; phthalocyanine; polymerization inhibition; *tert*-butylpyrocatechol; thermo(color)-stabilizer compositions; vinylbenzene

Дата поступления 23.06.25

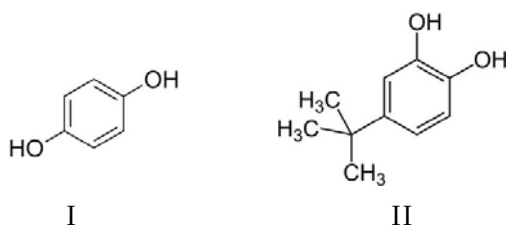
На стадиях производства, переработки, хранения и транспортировки мономеров может происходить их нежелательная полимеризация, протекающая по радикальному механизму с автоускорением, что приводит к осложнению технологического процесса и потере конечного продукта. Для минимизации процесса полимеризации при перегонке и хранении мономеров используют ингибиторы, обрывающие рост цепей.

Возможные варианты обрыва цепей рассмотрены в ряде монографий и обзоров¹⁻³. Как результат фундаментальных исследований реакций ингибирования процесса полимеризации различных виниловых мономеров, сформировались три основных пути их остановки: **1** – обрыв в результате рекомбинации (ингибирование полимеризации с участием стабильных радикалов (SFRP)); **2** – обрыв в результате окислительно-восстановительных реакций (ингибирование полимеризации в реакции с переносом атома (ATRP)); **3** – обрыв в результате реакций передачи цепи (ингибирование полимеризации с обратимой передачей цепи (RAFT) (рис. 1).

Для остановки радикальных процессов, которые происходят в мономерных системах, наиболее часто применяются фенольные ингибиторы различного строения, действие которых состоит в превращении активных радикалов (P•) в неактивные молекулярные продукты (PX) по схеме:



В ряде работ для ингибирования полимеризации винилароматических соединений предложено использовать двухатомные фенолы гидрохинон (I)⁴, 4-*трет*-бутилпирокатехин (II)^{4,5}:



Последний рекомендован государственным стандартом для ингибирования полимеризации стирола при хранении⁶.

Наличие двух фенольных OH-групп позволяет ожидать увеличения эффективности действия полифенольных соединений в реакции с радикалами в сравнении монофенолами⁷.

Чтобы добиться лучшего ингибирующего эффекта, предлагаются также композиции полифенольных соединений с соингибиторами, работающими по аналогичному фенольным или иному механизму. Исследования в данном направлении сосредоточены на поиске сочетания ингибиторов, обладающих синергическим стабилизирующим эффектом.

В частности, предложены композиции ингибиторов полимеризации мономеров, состоящие из полифенольного соединения и производных монофенола⁸, или ариламина, имеющего, по крайней мере, одну связь N–H^{9,10}, или пиперидинового NO-свободнорадикального соединения¹¹.

В ходе анализа литературных данных было отмечено также, что эффективность работы фенольных ингибиторов повышается в присутствии солей металлов. Так, в патенте¹² предложено использовать для ингибирования термополимеризации винилароматических соединений смесь стабилизаторов, состоящую из *трет*-бутил-пирокатехина и диэтилдитиокарбамата меди.

В работе¹³ рассматривают антиоксидантное действие комплексов переходных металлов с макроциклическими N-, N,S-содержащими лигандами (порфиринов, фталоцианинов и др.). Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов рассматривались также в ряде исследований, посвященных контролируемой радикальной (со)полимеризации олефинов, в качестве соединений, участвующих в стадии обратимого обрыва растущей цепи^{14,15}. Показано, что порфирины (фталоцианины) образуют неактивные комплексы со свободными радикалами, которые таким образом выводятся из процесса полимеризации.



Рис. 1. Варианты обрыва радикальных цепей полимеризации¹

Исходя из изложенного выше, можно ожидать появления синергического эффекта ингибирования полимеризации при использовании композиции порфирина (фталоцианина) и фенольного (полифенольного) стабилизатора.

Отметим, что при изучении механизма ингибирующего действия (поли)фенольных соединений установлено, что в ходе их взаимодействия с радикалами происходит образование хинонов по реакциям, представленным на рис. 2¹.

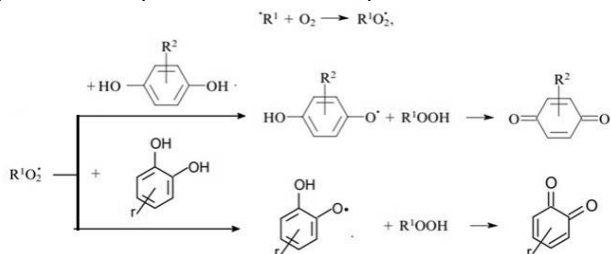


Рис. 2. Схема превращения фенола в хинон в присутствии кислорода¹

Известно, что хиноны имеют желто-оранжевый цвет. Появление цвета влияет как на качество мономера, так и на качество товарной продукции, и ограничивает области применения данных ингибиторов.

Учитывая, что, порфирины (фталоцианины) характеризуются высоким молярным коэффициентом поглощения света в области 650–770 нм^{16, 17}, следует ожидать, что при их совместном использовании с фенольными ингибиторами будет повышаться и цветостабильность мономера. Однако данные об изучении таких эффектов в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является изучение влияния комбинации двухатомных фенольных ингибиторов с фталоцианином меди на термостабильность и цветостабильность мономера стирола.

Материалы и методы

Используемые ингибиторы представлены в табл. 1.

Подготовка образцов для испытаний

Товарный стирол (винилбензол) выдерживали в течение суток над предварительно прокаленным при температуре 200 °С в течение 5 ч гамма-оксидом алюминия, затем отфильтрованный стирол очищали перегонкой под вакуумом в токе азота. Температура кипения отобранной фракции 62 °С. Показатель преломления очищенного стирола при 20 °С составлял 1.5465.

Далее были подготовлены образцы стирола, содержащие ингибитор класса фенолов (ТБПК или ГХ) в концентрации (10⁻¹% мас.) и раствор фталоцианина меди(II) в концентрации (10⁻³%

мас.). Для получения меньших концентраций применяли метод разбавления-смешивания.

Таблица 1

Используемые ингибиторы

№	Название (условное обозначение)	Нормативный документ	Формула
1	4-трет-бутилпирокатехин (ТБПК)	CAS 98-29-3	
2	Гидрохинон (ГХ)	ГОСТ 19627-74	
3	Фталоцианин меди(II) C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈ (ХМ)	ГОСТ 6220-76	

Для наблюдения за ходом термополимеризации стирола использовали метод dilatометрии¹⁸. Испытания проводили при 120 °С в атмосфере азота. Критерием эффективности ингибирования термополимеризации стирола служил индукционный период до фиксирования в системе 2% мас. полистирола.

Степень превращения стирола в полимер X_i определяли как отношение количества полученного в данном замере полимера G_i к теоретическому количеству полимера, которое было бы получено при 100% превращении стирола G_T ¹⁹:

$$X_i = \frac{G_i}{G_T} \quad (1)$$

Расчет константы скорости полимеризации k проводили на основе общего кинетического уравнения для реакций 1-го порядка²⁰:

$$\ln[A_i] = \ln[A_0] - kt_i \quad (2)$$

где $[A_0]$ и $[A_i]$ – исходная и текущая концентрации реагента в системе, соответственно, моль/л;

t_i – время от начала реакции, с.

Если степень превращения выразить через $[A_0]$ и $[A_i]$ (уравнение 3), то кинетическое уравнение можно преобразовать в уравнение (4):

$$X_i = \frac{[A_0] - [A_i]}{[A_0]} = 1 - \frac{[A_i]}{[A_0]} \quad (3)$$

$$-\ln[1 - X_i] = kt_i \quad (4)$$

Константу скорости полимеризации рассчитывали для каждого замера по формуле (5):

$$k_i = -\frac{\ln[1 - X_i]}{t_i} \quad (5)$$

и затем полученные результаты усредняли.

Изменение цвета образцов стирола во времени фиксировали методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре Specord 210 plus ²¹ в спектральном диапазоне 190–1100 нм (щель 1 нм, $\Delta\lambda$ 1 нм, скорость 5 нм/с). Абсолютная погрешность спектрофотометра при измерении поглощения в спектральном диапазоне от 400 до 750 нм составляет $\pm 0.5\%$, в остальных диапазонах $\pm 1.0\%$. Используем кюветы с оптическим диаметром 1 см.

Для изучения комплексообразования фенольных ингибиторов с фталоцианином меди использовали метод эквивалентных точек, при этом концентрацию ингибитора и фталоцианина меди (II) варьировали в диапазоне $0-0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, с шагом $0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве растворителя использовали толуол, предварительно перегнанный над натрием.

Оценка значений синергизма (эффект считается зафиксированным, если $S > 0$) и практического синергизма (эффект считается зафиксированным, если $S_{np} > 1$) вычислен по формулам (6, 7) ²².

$$S = \frac{\tau_{см} - (\tau_1 + \tau_2)}{\tau_1 + \tau_2} \quad (6)$$

где $\tau_{см}$ – индукционный период при применении смеси ингибиторов;

τ_1 и τ_2 – то же для каждого компонента смеси при концентрациях, соответствующей мольной доли в смеси.

$$S_{np} = \frac{\tau_{см}}{\tau_1^0} \quad (7)$$

где τ_1^0 – индукционный период для более эффективного компонента смеси при концентрации, принятой для смеси ингибиторов.

Результаты и их обсуждение

Объектами исследования являлись двухатомные фенольные соединения 4-трет-бутилпирокатехин (ТБПК) и гидрохинон (ГХ), которые используются в промышленных масштабах для ингибирования полимеризации непредельных углеводородов. В качестве соингибитора использован фталоцианин меди(II). Выбор последнего обусловлен данными о его высокой химической и термической стабильности ²³.

На первом этапе работы определено влияние количества фенольных ингибиторов ТБПК и ГХ на продолжительность индукционных периодов до появления полимера стирола. В условиях проведения эксперимента (120 °С) время до фиксирования образования полистирола в отсутствие ингибитора

составляло 17 мин. ТБПК в концентрации $10^{-3}-10^{-1}$ % мас. обеспечивал индукционный период 46–56 мин, что в 1.5 раза больше в сравнении с индукционным периодом в присутствии ГХ, продолжительность которого в том же интервале концентраций составляла 28–39 мин (табл. 2). По-видимому, наличие двух фенольных ОН-групп в соседних положениях в структуре пирокатехинового фрагмента приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи, за счет которой происходит ослабление одной из связей О–Н, и, как следствие, возрастает скорость взаимодействия ТБПК с радикалами в сравнении с ГХ, где НО-группы находятся в пара-положении относительно друг друга.

Увеличение индукционного периода полимеризации зафиксировано также в присутствии ХМ. Так, при использовании ХМ в количестве $10^{-9}\%$ мас. индукционный период составил 42 мин (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации ингибиторов на индукционный период термополимеризации стирола (120 °С), расчетные значения эффекта синергизма

Фенольный ингибитор	Кол-во, % мас.	ХМ, кол-во, % мас.	Индукционный период, мин	S_{np}	S
-	-	-	17	-	-
ТБПК	10^{-1}		56	-	-
ТБПК	10^{-2}		50	-	-
ТБПК	10^{-3}		46	-	-
ГХ	10^{-1}		39	-	-
ГХ	10^{-2}		33	-	-
ГХ	10^{-3}		28	-	-
-	-	10^{-8}	36	-	-
		10^{-9}	42	-	-
		10^{-10}	28	-	-
ТБПК	10^{-1}	10^{-9}	120	2.14	0.22
ТБПК	10^{-2}	10^{-9}	107	2.14	0.16
ТБПК	10^{-3}	10^{-9}	99	2.15	0.13
ГХ	10^{-1}	10^{-9}	87	2.07	0.074
ГХ	10^{-2}	10^{-9}	76	1.81	0.013
ГХ	10^{-3}	10^{-9}	70	1.67	0

При сочетании ХМ (10^{-9} % мас.) с ТБПК в концентрациях $10^{-3}-10^{-1}$ % мас. индукционный период термополимеризации стирола увеличивался неаддитивно, находясь в диапазоне 99–120 мин (табл. 2). Причем по окончании индукционного периода скорость полимеризации оставалась много ниже, чем в присутствии ТБПК или ХМ (рис. 3а). Такой эффект может быть связан с обра-

зованием новых ингибирующих систем, в частности, комплексов между ХМ и ТБПК и продуктами его превращения.

При совместном использовании для ингибирования полимеризации стирола ХМ и ГХ в тех же концентрациях индукционный период был ниже, чем при сочетании ХМ с ТБПК и составлял 70–87 мин (рис. 3б).

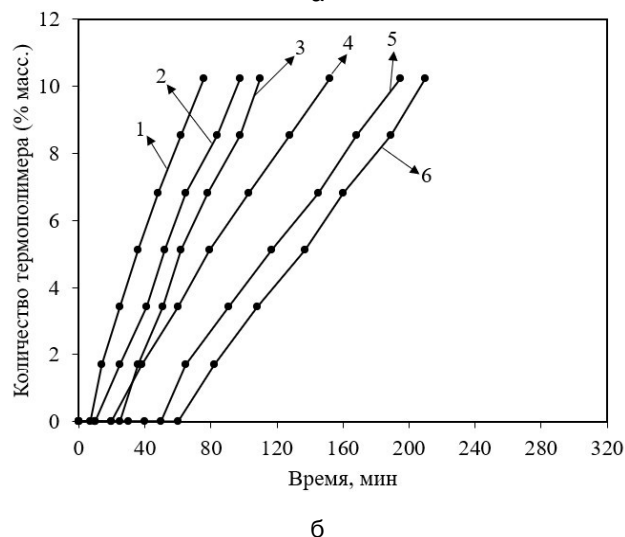
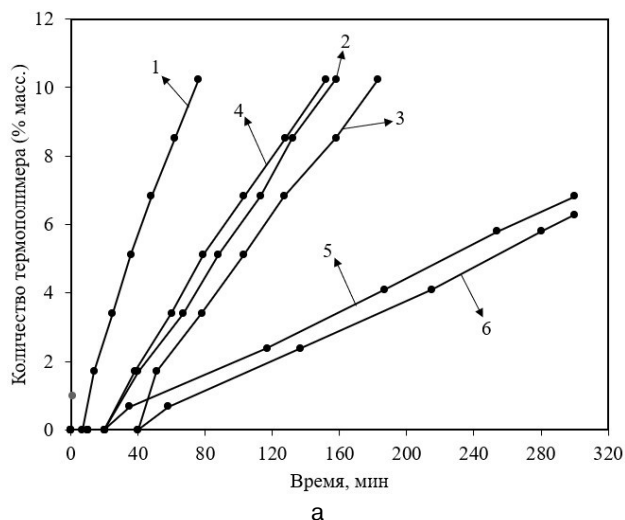


Рис. 3. Влияние состава ингибиторов на количество образующегося полистирола ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$): а – ингибитор ТБПК; б – ингибитор ГХ. Концентрация соингибитора $[\text{ХМ}] = 1 \cdot 10^{-9}\%$ мас.: 1 – без ингибитора; 2 – ТБПК (ГХ) $10^{-3}\%$ мас.; 3 – ТБПК (ГХ) $10^{-1}\%$ мас.; 4 – ХМ; 5 – композиция ТБПК (ГХ) $10^{-3}\%$ мас. + ХМ; 6 – композиция ТБПК (ГХ) $10^{-1}\%$ мас. + ХМ

Проведенный расчет (табл. 2) в обоих случаях указывает на появление синергического стабилизирующего эффекта при сочетании полифенольного ингибитора и ХМ. Однако в случае ТБПК эффект синергизма выражен более ярко.

О замедлении скорости полимеризации при сочетании полифенольных ингибиторов с ХМ свидетельствуют также константы скорости полимеризации образцов. Так, константы скорости по-

лимеризации стирола в присутствии ТБПК в концентрациях 10^{-3} – $10^{-1}\%$ мас., составили $(5.88\text{--}5.0) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$, соответственно. При сочетании полифенольных ингибиторов с ХМ ($10^{-9}\%$ мас.) константы скорости полимеризации образцов снизились более, чем в 2.7 раза и составили $(2.19\text{--}1.84) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$ (табл. 3).

Снижение констант скорости полимеризации стирола зафиксировано также для образцов, содержащих композиции ГХ с ХМ. Они составили $(4.44\text{--}3.9) \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}$, что примерно в 2 раза ниже, чем у образцов, содержащих только ГХ в соответствующих концентрациях (10^{-3} – $10^{-1}\%$ мас.) (табл. 3).

Полученные данные подтверждают, что сочетание ХМ ($10^{-9}\%$ мас.) и ТБПК (10^{-3} – $10^{-1}\%$ мас.) более эффективно снижает скорость полимеризации, чем сочетание ХМ и ГХ при этих же концентрациях.

Таблица 3

Константа скорости (k) полимеризации стирола в присутствии ингибитора ТБПК в диапазоне концентраций 10^{-3} – $10^{-1}\%$ мас. и соингибитора ХМ в постоянной концентрации $10^{-9}\%$ мас. (температура $120\text{ }^{\circ}\text{C}$)

№ обр.	Количество ингибитора, % мас.		$k \cdot 10^4, \text{ мин}^{-1}$
	ТБПК	ХМ	
1	-	-	14.10
2	10^{-3}		5.88
3	10^{-2}		5.46
4	10^{-1}		5.00
5	-	10^{-9}	6.31
6	10^{-3}		2.19
7	10^{-2}		2.01
8	10^{-1}		1.84
	ГХ	ХМ	
9	10^{-3}	-	9.66
10	10^{-2}		8.68
11	10^{-1}		8.00
12	10^{-3}	10^{-9}	4.44
13	10^{-2}		4.20
14	10^{-1}		3.90

Возможность образования комплексов ХМ с ТБПК (ГХ) изучена с использованием УФ-спектроскопии в толуоле методом эквивалентных точек. Результаты представлены на рис. 4 и 5.

В УФ-спектрах растворов, содержащих композиции фенольных ингибиторов и ХМ, фиксируются две полосы поглощения, одна из которых находится в спектре наведенного поглощения, вторая сильная полоса поглощения В (Core) – в области $\lambda = 343\text{ нм}$ (рис. 4), характерная для

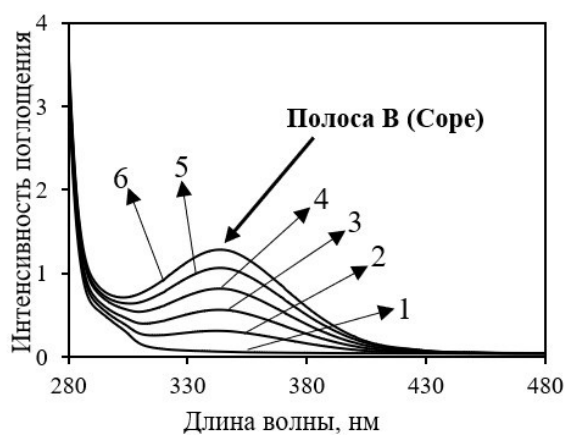
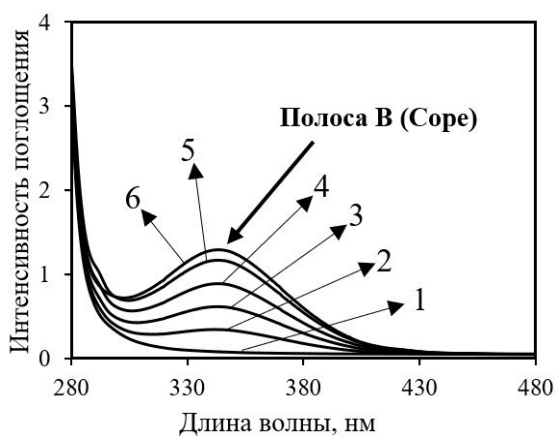


Рис. 4. УФ-спектры композиции ингибиторов и тетраазобензопорфирина меди при различных концентрациях в толуоле: а – фенольный ингибитор ТБПК; б – фенольный ингибитор ГХ; 1 – ТБПК (ГХ) $0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – композиция ТБПК (ГХ) $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л + ХМ $0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – композиция ТБПК (ГХ) $0.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л + ХМ $0.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 – композиция ТБПК (ГХ) $0.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л + ХМ $0.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 – композиция ТБПК (ГХ) $0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л + ХМ $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 6 – ХМ $0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

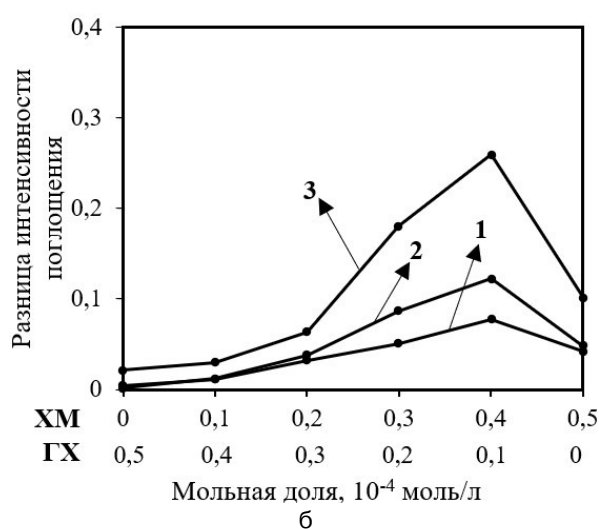
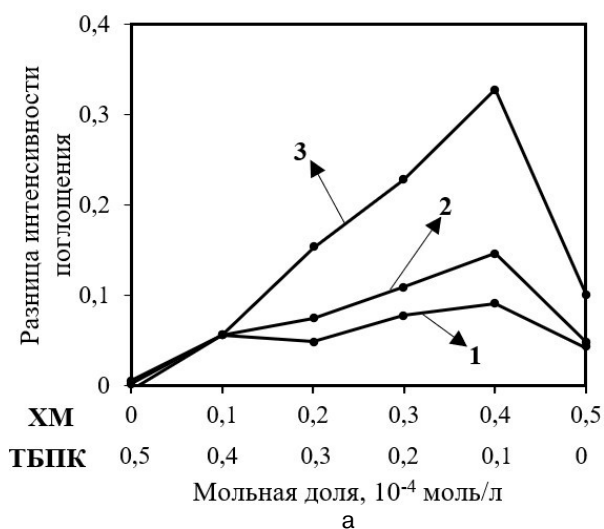


Рис. 5. Разница интенсивности поглощения композиции ингибиторов и ХМ при разных концентрациях по сравнению с исходными сутками при $\lambda = 343$ нм: а – фенольный ингибитор ТБПК; б – фенольный ингибитор ГХ; 1 – через 9 сут; 2 – через 14 сут; 3 – через 28 сут

порфириновых соединений^{24, 25}. Полоса В (Соре) возникает вследствие электронного перехода ($\pi-\pi^*$) в структуре молекулы.

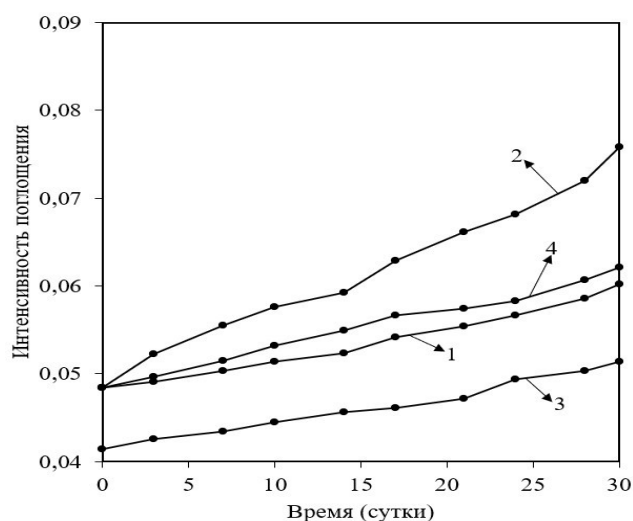
Установлено, что растворы, содержащие только фенольные ингибиторы ТБПК или ГХ имели низкую, не изменяющуюся во времени (28 сут) интенсивность поглощения при $\lambda = 343$ нм. Интенсивность поглощения растворов, содержащих комбинацию фенольных ингибиторов и ХМ, изменялась с течением времени (рис. 5).

В частности, отмечен отчетливый перегиб в случае образцов, содержащих $0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТБПК (или ГХ) и $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХМ (рис. 5), интенсивность поглощения которого увеличивалась во времени. Увеличение интенсивности поглощения не соответствовало сумме интенсивностей отдельных компонентов, что свидетельствует об образовании новых типов структур, что характерно при образовании комплексов.

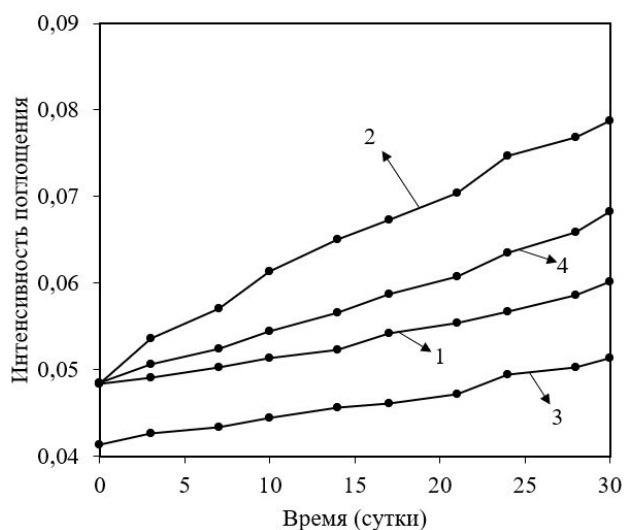
Это можно связать с тем, что фенольный ингибитор содержит ОН-группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с центральным ионом меди в тетраазобензопорфирине меди, и этот процесс является медленным и кумулятивным с течением времени.

Методом УФ-спектроскопии зафиксировано также, что образцы, содержащие ингибиторы ТБПК и ГХ, имели более сильное увеличение интенсивности поглощения, чем образец без ингибиторов (рис. 6), что указывает на то, что фенольные ингибиторы отрицательно влияют на цвет стирола вследствие образования хинонов.

При добавлении ХМ ($10^{-9}\%$ мас.) к образцам, содержащим ингибиторы ТБПК или ГХ, интенсивность поглощения стирола резко снижалась (рис. 6), то есть ХМ оказывает цветостабилизирующее действие на стирол при хранении.



а



б

Рис. 6. Влияние количества и состава ингибирующей композиции на интенсивность поглощения стирола ($\lambda = 380$ нм): а – ингибитор ТБПК; б – ингибитор ГХ; концентрация соингибитора [ХМ] = 10^{-9} % мас.; 1 – без ингибитора; 2 – ТБПК (ГХ) 10^{-3} % мас.; 3 – ХМ; 4 – композиция ТБПК (ГХ) 10^{-3} % мас. + ХМ

Таким образом, ингибирующие композиции фталоцианина меди(II) и гидрохинона или 4-трет-бутилпирокатехина обладают синергичес-

ким термостабилизирующим действием и снижают риск появления цветности стирола при хранении.

Литература

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. – М.: Наука, 1988. – 247 с.
2. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. – М.: Институт химической физики в Черноголовке. Институт структурной макрокинетики РАН, 1996. – 268 с.
3. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. От ингибиторов фенольного типа к агентам контролируемого синтеза макромолекул // Успехи химии. – 2011. – Т.80, №7. – С.715-736.
4. Patent №105732360 CN. Polymerization inhibitor for acrylic monomer refining / Fang J., Jin D., Jiang Y., Cheng Y., Liu Y., Yu H., Zhang Q. // 2016.
5. Патент №785285 СССР. Способ предотвращения термополимеризации дивинила / Мурзакова Т.Ш., Мانتурова Л.П., Козырев В.К., Карасев В.Н. // Б.И. – 1980. – №45.
6. ГОСТ 10003-90. Стирол. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 22 с.
7. Ягунов С.Е., Хольшин С.В., Кандалинцева Н.В. Алкилпирокатехины: подходы к синтезу и антирадикальные свойства // Электронный журнал «Вестник Новосибирского государственного педагогического университета». – 2013. – №5(15). – С.5-12.
8. Patent №10766848 USA. Use of polymerization inhibitor compositions / Christelle C., Karel V., Lars F., Yan S. // 2017.
9. Patent №20200010386 USA. Composition for control and inhibition of polymerization of monomers, and method of use and preparation thereof / Mahesh S. // 2020.
10. Patent №4929778 USA. Methods and compositions for inhibiting styrene polymerization / Paul V. R. // Опубл. 1990.

References

1. Roginskiy V. A. *Fenol'nye antioksidanty. Reaktsionnaya sposobnost' i effektivnost'* [Phenolic antioxidants. Reactivity and efficiency]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 247 p.
2. Denisov E.T., Azatyan V.V. *Ingibirovanie tsepykh reaktsiy* [Inhibition of chain reactions]. Moscow, Institute of Chemical Physics in Chernogolovka. Institute of Structural Macrokinetics of the Russian Academy of Sciences Publ., 1996, 268 p.
3. Kolyakina E.V., Grishin D.F. [From phenol-type inhibitors to agents of the controlled synthesis of macromolecules]. *Russian Chemical Reviews*, 2011, vol.80, no.7, pp.683-704.
4. Fang J., Jin D., Jiang Y., Cheng Y., Liu Y., Yu H., Zhang Q. [Polymerization inhibitor for acrylic monomer refining]. Patent CN no.105732360, 2016.
5. Murzakova T.Sh., Manturova L.P., Kozyrev V.K., Karasev V.N. *Sposob predotvrasheniya termopolimerizatsii divinila* [Method for preventing thermopolymerization of divinyl]. Patent USSR, no.785285, 1980.
6. *GOST 10003-90 Stiroл. Tekhnicheskiye usloviya* [State Standard 10003-90. Styrene. Technical conditions]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1998, 22 p.
7. Yagunov S.E., Khol'shin S.V., Kandalintseva N.V. *Alkilpirokatikhiny: podkhody k sintezu i antiradikal'nye svoystva* [Alkylpyrocatechol: approaches to synthesis and antiradical properties]. *Vestnik Novosibirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universitet* [Bulletin of the Novosibirsk State Pedagogical University], 2013. no.5(15), pp.5-12.
8. Christelle C., Karel V., Lars F., Yan S. [Use of polymerization inhibitor compositions]. Patent USA no.10766848, 2017.
9. Mahesh S. [Composition for control and inhibition of polymerization of monomers, and method of use and preparation thereof]. Patent USA no.20200010386, 2020.

11. Patent №106554244 CN. For the high temperature modification compound polymerization inhibitor in aromatic olefin monomers distillation process and its application / XiuJun J., ShenJun W., Ruijie M., Qinglong J. // Оpubл. 2017.
12. Патент №2196125 РФ. Способ ингибирования термополимеризации винилароматических углеводородов и непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза / Гоготов А.Ф., Микишев В.А., Пыхтин В.А., Войтик В.С., Ромашко Л.В., Щукина Г.В., Пученин Е.В., Черепанов В.И. // Оpubл. 2003.
13. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T. Study of antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals // Макрогетероциклы. – 2010. – Т.3, №2-3. – С.139-144.
14. Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I. Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers // Макрогетероциклы. – 2011. – Т.4, №2. – Рр.97-105.
15. Исламова Р.М., Заикина А.В., Насретдинова Р.Н., Пузин Ю.И., Семейкин А.С., Койфман О.И., Монаков Ю.Б. Комплексы порфиринов с переходными металлами в радикальной полимеризации метилакрилата // Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49, №5. – С.53-56.
16. Sawanta S. M., Dalavi D. S., Bhosale P. N., Betty C. A., Chauhan A. K., Patil P. S. Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films // The Royal Society of Chemistry. – 2012. – V.2. – Pp.2100-2104.
17. Naheda H. A. G. Study of the effect of concentration on the absorption spectrum of copper phthalocyanine dye (CuPc) // Australian Journal of Basic and Applied Sciences. – 2015. – V.9. – Pp.407-412.
18. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные комплексы как результат взаимодействия в смеси трех мономеров // Вестник Новгородского государственного университета. – 2015. – №6(89). – С.11-16.
19. Черезова Е.Н., Беилин И.Л., Мукменева Н.А., Архиреев В.П. Оценка процессов старения и стабилизации полимеров. – Казань: КНИТУ, 2011. – 79 с.
20. Самуилов Я.Д., Черезова Е.Н. Реакционная способность органических соединений. Казань: КНИТУ, 2010. – 410 с.
21. Analytik Jena AG. SPECORD®PC 200/205/210/250 UV VIS Spectrophotometer. – 2005. – 43 p.
22. Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н., Карасева Ю.С. Старение и стабилизация полимеров. – М.: Кнорус, 2024. – 384 с.
23. Erk P., Engelsberg H. Phthalocyanines Dyes and Pigments. In: The Porphyrin Handbook. – San Diego: Elsevier Inc, 2003. – Pp.105-149.
24. Rita G. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins. – Italy: In Tech, 2011. – 24 p.
25. Zhang A., Kwan L., Stillman M.J. The spectroscopic impact of interactions with the four Gouterman orbitals from peripheral decoration of porphyrins with simple electron withdrawing and donating groups // The Royal Society of Chemistry. – 2017. – №15. – Pp.9081-9094.
10. Paul V.R. [Methods and compositions for inhibiting styrene polymerization]. Patent USA no.4929778, 1990.
11. XiuJun J., ShenJun W., Ruijie M., Qinglong J. [For the high temperature modification compound polymerization inhibitor in aromatic olefin monomers distillation process and its application]. Patent CN no.106554244, 2017.
12. Gogotov A.F., Mikishev V.A., Pyhtin V.A., Vojtik V.S., Romashko L.V., Shhukina G.V., Puchenin E.V., Cherepanov V.I. *Sposob ingibirovaniya termopolimerizatsii vinilaromaticheskikh uglevodorodov i nepredel'nykh komponentov zhidkikh produktov piroliza* [Method of inhibition of thermopolymerization of vinylaromatic hydrocarbons and unsaturated components of liquid pyrolysis products]. Patent RF, no.2196125, 2003.
13. Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenova Yu.T. [Study of antioxidant properties of porphyrins and their complexes with metals]. *Makroheterotsikly* [Macroheterocycles], 2010, vol.3, no.2-3, pp.139-144.
14. Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I. [Porphyrins and their metal complexes in radical polymerization of vinyl monomers]. *Makroheterotsikly* [Macroheterocycles], 2011, vol.4, no.2, pp.97-105.
15. Islamova R.M., Zaikina A.V., Nasretdinova R.N., Puzin Yu.I., Semeykin A.S., Koyfman O.I., Monakov Yu.B. *Kompleksy porfirinov s perehodnymi metallami radikal'noy polimerizatsii metilakrilata* [Complexes of porphyrins with transition metals in radical polymerization of methylacrylate]. *Khimiya i khimicheskaya tehnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2006, vol.49, no.5, pp.53-56.
16. Sawanta S. M., Dalavi D. S., Bhosale P. N., Betty C. A., Chauhan A. K., Patil P. S. [Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films]. *The Royal Society of Chemistry*, 2012, vol.2, pp.2100-2104.
17. Naheda H. A. G. [Study of the effect of concentration on the absorption spectrum of copper phthalocyanine dye (CuPc)]. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2015, vol.9, pp.407-412.
18. Zaytseva V.V., Tyurina T.G., Zaytsev S.Yu. *Supramolekulyarnye komplekсы kak rezul'tat vzaimodeystviya v smesi trekh monomerov* [Supramolecular complexes as a result of interaction in a mixture of three monomers]. *Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Novgorod State University], 2015, no.6 (89), pp.11-16.
19. Cherezova E.N., Beilin I.L., Mukmeneva N.A., Arhireev V.P. *Otsenka protsessov stareniya i stabilizatsii polimerov* [Evaluation of polymer aging and stabilization processes]. Kazan, KNITU Publ., 2011, 79 p.
20. Samuilov Ya.D., Cherezova E.N. *Reaktsionnaya sposobnost' organicheskikh soedineniy* [Reactivity of organic compounds]. Kazan, KNITU Publ., 2010, 410 p.
21. [Analytik Jena AG. SPECORD®PC 200/205/210/250 UV VIS Spectrophotometer]. 2005. 43 p.
22. Cherezova E.N., Nugumanova G.N., Karaseva Yu.S. *Starenie i stabilizatsiya polimerov* [Aging and stabilization of polymers]. Moscow, Knorus Publ., 2024, 384 p.
23. Erk P., Engelsberg H. [Phthalocyanines Dyes and Pigments. In: The Porphyrin Handbook]. San Diego, Elsevier Inc, 2003, pp.105-149.
24. Rita G. [The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins]. Italy, In Tech Publ., 2011, 24 p.
25. Zhang A., Kwan L., Stillman M.J. [The spectroscopic impact of interactions with the four Gouterman orbitals from peripheral decoration of porphyrins with simple electron withdrawing and donating groups]. *The Royal Society of Chemistry*, 2017, vol.15, pp.9081-9094.

С. А. Антонов (к.х.н, зав. лаб. ¹, доц. ^{2а}), В. В. Поздняков (к.х.н., гл. спец.) ³,
С. Г. Кутеева (инж.-техн.) ³, А. И. Матвеева (с.н.с. ¹, асп. ^{2а}),
П. М. Тюкилина (д.т.н., зам. ген. дир.) ³, И. А. Пронченков (н.с. ¹, асп. ^{2б})

ПОЛУЧЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ МАРОК PG ИЗ НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

¹ АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»,
отдел смазочных материалов
111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 6, стр. 2; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru
² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
^а кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии,
^б кафедра технологии переработки нефти
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru
³ АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
отдел битумов и тяжелых продуктов
446200, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, д. 1; e-mail: pozdniakovvv@sni.rosneft.ru

S. A. Antonov ^{1,2}, V. V. Pozdnyakov ³, S. G. Kuteeva ³,
A. I. Matveeva ^{1,2}, P. M. Tyukilina ³, I. A. Pronchenkov ^{1,2}

PRODUCTION OF OXIDIZED PG GRADE ROAD BITUMEN FROM NAPHTHENIC AROMATIC OIL

¹ All-Russian Research Institute of Oil Refining
6/2, Aviamotornaya Str., 111116, Moscow, Russia; e-mail: antonovsa@vniinp.rosneft.ru
² Gubkin University
65, Leninsky Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: matveevaai@vniinp.rosneft.ru
³ JSC «Middle Volga Oil Refining Research Institute»
1, Nauchnaya Str., 446200, Novokuybyshevsk, Russia; e-mail: pozdniakovvv@sni.rosneft.ru

Исследован остаток вакуумной перегонки тяжелой нефти Северо-Комсомольского месторождения, выкипающий при температуре более 500 °С. Представлены результаты окисления гудрона до битумов с разным значением сдвиговой устойчивости, определяемой по методу ГОСТ Р 58400.10. Показано, что для получения востребованных низкотемпературных высоковязких базовых масел и дорожных битумных вяжущих марок PG по ГОСТ Р 58400.1 оптимальным вариантом переработки тяжелых нафтенно-ароматических нефтей Северо-Комсомольского месторождения является отбор на атмосферно-вакуумной трубчатке (АВТ) масляных фракций из мазута до 500 °С (38.2% остатка) с последующим окислением остатков вакуумной перегонки.

Ключевые слова: битумные вяжущие марок PG; дорожный битум; тяжелая нафтенно-ароматическая нефть; тяжелые нефтяные остатки.

The article examines the residue of vacuum distillation of heavy oil from the Severo-Komsomolskoye field, which boils off at temperatures above 500 °C. The results of the oxidation of tar to bitumen with different values of shear stability, determined by the method of GOST R 58400.10, are presented. It is shown that in order to obtain the demanded low-temperature high-viscosity base oils and road bitumen binders of grades PG according to GOST R 58400.1 the best option for processing heavy naphthenic aromatic oils of the Severo-Komsomolskoye field is the selection of oil fractions from fuel oil up to 500 °C (38.2% of the residue), followed by oxidation of the vacuum distillation residues.

Key words: heavy naphthenic aromatic oil; heavy oil residues; oxidized petroleum road bitumen; PG grade.

Дата поступления 04.06.25

Применение современных битумных вяжущих по новым техническим требованиям ГОСТ Р 58400.1-2019, ГОСТ Р 58400.2-2019 (в рамках комплексной системы проектирования составов асфальтобетонных смесей Superpave по ГОСТ Р 58401.2-2019), а также методом проектирования «Евроасфальт» по ГОСТ Р 58406.1-2020, набирает обороты. По этой технологии за несколько лет построено уже 13 объектов в различных областях Центрального и Южного федеральных округов.

Одним из наиболее амбициозных и уже завершенных проектов с применением битумных вяжущих PG марок является строительство скоростной дороги М-12 (Москва – Нижний Новгород – Казань). При устройстве верхнего слоя ее основания применены битумы марок PG 64-28, PG 58-28, нижнего слоя покрытия – PG 64-34, PG 64-28 и верхнего слоя покрытия – PG 70-34, PG 70-28, PG 64-28 ¹⁻³.

Планируется продление данной трассы на Восток до Екатеринбурга и далее до Владивостока, что повысит спрос на низкотемпературные PG марки битумных вяжущих производства близлежащих НПЗ или битумных терминалов.

Известно, что дорожные битумы, полученные из тяжелых нефтено-ароматических нефтей, имеют хорошие низкотемпературные показатели. Например, из вакуумных остатков нефти Ярегского месторождения Тимано-Печорской провинции получали широкую линейку специальных битумных продуктов, востребованных как внутри страны, так и за границей ⁴. Так, Северо-Комсомольское нефтегазоконденсатное месторождение, расположенное на территории Надымского и Пуровского районов Ямало-Ненецкого АО, является одним из крупнейших по запасам высоковязкой нефти. Месторождение содержит порядка 50 залежей углеводородов в отложениях от верхнемеловых

до юрских (пласты группы ПК, АП, БП, Ач, Ю). Залежь пласта ПК1 покурской свиты сеномана (верхний мел) является основной, состоит из нефтяной оторочки толщиной 20 м и газовой шапки высотой около 40 м. Основным объектом разработки Северо-Комсомольского месторождения является пласт ПК1. Нефть пласта ПК1 по свойствам схожа с нефтью Русского месторождения и относится к нефтено-ароматическому химическому типу, тяжелая (плотность 0.822–0.917 г/см³), высоковязкая (46–107 мПа·с), содержание серы 0.7% мас., парафинов – 1.2% мас., смол и асфальтенов – 21.5% мас. ⁵⁻⁷. Извлекаемые запасы Северо-Комсомольской нефти оцениваются в 200 млн т, при этом данные о возможности получения окисленных битумов из нее отсутствуют.

Таким образом, исследование оптимальных вариантов переработки тяжелых нефтено-ароматических нефтей Северо-Комсомольского месторождения для получения битумов марок PG, отвечающих самым современным требованиям дорожной отрасли, является актуальным.

Целью настоящей работы являлось изучение физико-химических свойств вакуумного остатка нефти Северо-Комсомольского месторождения, выкипающего при температуре выше 500 °С, при получении низкотемпературных базовых основ масел, а также окисленных дорожных битумов по ГОСТ Р 58400.1-2019 и ГОСТ Р 58400.2-2019 на его основе.

Материалы и методы исследования

Мазут (остаток атмосферной перегонки с температурой кипения выше 360 °С) из образца нефти Северо-Комсомольского месторождения в лабораторных условиях был подвергнут вакуумной перегонке с получением вакуумного остатка

Таблица 1

Физико-химические свойства нефти Северо-Комсомольского месторождения и образца гудрона (остаток > 500 °С)

Наименование показателей	Образец нефти	Гудрон	Метод испытания
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:			
20 °С	774.9	-	ГОСТ 33
40 °С	168.4	-	
50 °С	91.92	-	
Плотность при 20 °С, кг/м ³	947	994	ГОСТ 3900
Температура застывания, °С	–20	-	ГОСТ 20287
Температура вспышки в открытом тигле, °С	-	310	ГОСТ 4333
Вязкость динамическая, Па·с, при скорости сдвига 65 с ⁻¹ при температуре испытания:			ГОСТ 33137
60 °С	-	6.696	
135 °С	-	0.032	
Содержание металлов, ppm:			ГОСТ 34242
никель	5	16	
ванадий	9	27	
Содержание серы, % мас.	0.615	1.104	ГОСТ Р 32139
Отбор дистиллята из мазута, % мас.	-	61.8	-

(образца гудрона), выкипающего выше 500 °С. У образцов нефти и гудрона были исследованы физико-химические свойства стандартными методами (табл. 1).

Определение группового химического состава (ГХС) образца гудрона проводили на приборе Градиент-М согласно методике выполнения измерений АО ИНХП «Тяжелые нефтепродукты. Определение группового химического состава с использованием жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением». Результаты ГХС гудрона представлены на рис. 1.

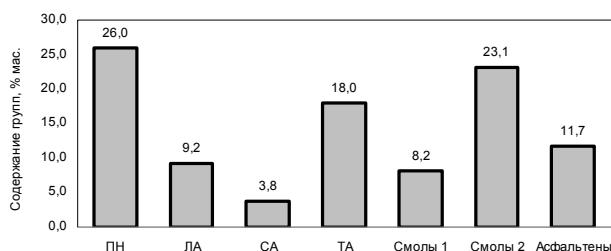


Рис. 1. Групповой химический состав вакуумного остатка >500 °С, полученного из мазута Северо-Комсомольской нефти: ПА – парафино-нафтеновые углеводороды; ЛА, СА, ТА – легкие, средние и тяжелые ароматические углеводороды соответственно

Окисление гудрона до битумов разных марок PG проводили в лабораторном реакторе с механическим перемешиванием периодического действия в лаборатории АО «СвНИИ НП». Условия окисления: загрузка сырья – 2.0–2.2 кг, температура процесса – 235–240 °С, расход воздуха на окисление – 1.5 л/мин на 1 кг сырья.

Для окисленных образцов битумных вяжущих были определены по ГОСТ Р 58400.1-2019 и ГОСТ Р 58400.2-2019 следующие показатели:

- динамическая вязкость по ГОСТ 33137 на Реометре Rheolab QC «Anton Paar» (Австрия);
- сдвиговая и усталостная устойчивость по ГОСТ Р 58400.10, устойчивость к сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.6 на динамическом сдвиговом реометре (DSR) Physica MCR 102 SmartPave «Anton Paar» (Австрия);
- старение вяжущих под воздействием высокой температуры и воздуха (RTFOT) по ГОСТ 33140 на аппарате Scavini модель AD2872-100 (Италия);
- старение вяжущих под действием давления и температуры (PAV) по ГОСТ Р 58400.5 в печах для старения PAV и дегазации DVO «IPC global CONTROLS Group» (Италия);
- параметры жесткость и ползучесть (параметр m) балочки битума при отрицательных температурах по ГОСТ Р 58400.8 с помощью реометра, изгибающего балочку (BBR) модель TE-BBR-F «Cannon Instruments» (США);

- температура растрескивания по ГОСТ Р 58400.11 на 4-х кольцевой системе ABCD EZ Asphalt Technology LLC. (США) с климатической камерой Testa TNC 22 (заливка проб в силиконовые формы проводилась с помощью металлического обогреваемого шприца для заливки форм ABCD).

Результаты исследований образцов окисленного битума, полученных из гудрона, на соответствие маркам PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 приведены в табл. 2 и 3.

Результаты и их обсуждение

В продолжение ранее проведенных работ по исследованию потенциала получения востребованных дорожных вяжущих из тяжелых нефтей месторождений РФ^{8–11} изучена возможность получения битумов PG марок из нефти Северо-Комсомольского месторождения окислением вакуумного остатка (гудрона), выкипающего при температуре выше 500 °С.

При отборе из мазута тяжелой нефти Северо-Комсомольского месторождения до 62% дистиллятных фракций (остаток > 360 °С) получили гудрон, соответствующий требованиям ГОСТ Р 58400.1 к марке PG 28-40 (табл. 2), с высоким потенциалом получения из него окислением битумных вяжущих с хорошими низкотемпературными свойствами (от –40 до –22 °С), востребованными для применения в климатических зонах РФ в соответствии с современными требованиями новейших стандартов дорожной отрасли ГОСТ Р 71009 (введен в действие на территории РФ с 1 февраля 2024 г.) и ГОСТ Р 71404 (введен в действие на территории РФ с 1 сентября 2024 г.)^{12–13}.

Из табл. 2, видно, что при окислении гудрона происходит существенное изменение его группового химического состава, что приводит к увеличению вязкости и сдвиговой устойчивости:

- динамической вязкости при 135 °С (Па·с) с 0.03 до 0.52;
- критической высокой температуры с 35.6 до 73.2 °С (ГОСТ Р 58400.3), когда показатель $G^*/\sin\delta$ равен 1.00 кПа.

Наблюдаемые изменения, а именно, увеличение массы образца (изменение массы после старения) и снижение критической высокой температуры после прогрева в тонкой пленке (RTFOT) (табл. 2), связаны с групповым химическим составом гудрона нефти Северо-Комсомольского месторождения (табл. 1). Полученные результаты демонстрируют преобладание окислительных процессов с видоизменением ароматических структур над процессами их термической деструкции и потери соединений, летучих при температуре испытания (163 °С).

Таблица 2

**Результаты исследований образцов гудрона и окисленных битумных вяжущих
по ГОСТ Р 58400.1**

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 58400.1	Гудрон	Окисленные битумные вяжущие					Метод испытания
			Продолжительность окисления, мин					
			150	185	205	225	235	
Показатели качества и требования для исходного битумного вяжущего								
Динамическая вязкость при 135 °С, Па·с	≤ 3.0	0.032	0.102	0.181	0.259	0.392	0.520	ГОСТ 33137
Сдвиговая устойчивость G*/sinδ при 10 рад/с, кПа	≥ 1.0	при 34 °С 1.25	при 52 °С 1.40	при 58 °С 1.36	при 64 °С 1.01	при 64 °С 1.97	при 70 °С 1.50	ГОСТ Р 58400.10-2019
		при 40 °С 0.53	при 58 °С 0.64	при 64 °С 0.63	при 70 °С 0.47	при 70 °С 0.90	при 76 °С 0.71	
Критическая высокая температура G*·sin δ = 1.00 кПа, °С		35.6	54.6	60.4	64.1	69.2	73.2	ГОСТ Р 58400.3-2019
Показатели качества и требования для битумного вяжущего, состаренного по методу RTFOT								
Изменение массы после старения, %	≤ 1	-0.133	-0.049	-0.030	-0.096	-0.091	-0.017	ГОСТ 33140
Сдвиговая устойчивость после старения G*/sinδ при 10 рад/с, кПа	≥ 2.2	при 28 °С 5.20	при 52 °С 2.40	при 58 °С 2.47	при 58 °С 4.30	при 64 °С 3.51	при 70 °С 2.82	ГОСТ Р 58400.10-2019
		при 34 °С 1.99	при 58 °С 1.06	при 64 °С 1.10	при 64 °С 1.87	при 70 °С 1.57	при 76 °С 1.29	
Критическая высокая температура G*·sin δ = 2.2 кПа, °С		33.4	52.6	58.9	62.8	67.5	71.9	ГОСТ Р 58400.3-2019
Показатели качества и требования для битумного вяжущего, состаренного по методу PAV								
Усталостная устойчивость после старения при 10 рад/с, кПа	≤ 5000	при 1 °С 2618	при 7 °С 4212	при 10 °С 4279	при 10 °С 4826	при 13 °С 3965	при 13 °С 4878	ГОСТ Р 58400.10-2019
		при -5 °С 4979	при 4 °С 6264	при 7 °С 6067	при 7 °С 6636	при 10 °С 5384	при 10 °С 6420	
Критическая средняя температура G*·sin δ = 5000 кПа, °С		-2.0	5.7	8.7	9.7	10.8	12.7	ГОСТ Р 58400.3-2019
Критическая средняя температура G*·sin δ = 6000 кПа, °С		-2.9	4.4	7.1	8.0	8.9	10.8	ГОСТ Р 58400.3-2019

Таблица 3

**Результаты исследований низкотемпературных характеристик
образцов гудрона и окисленных битумных вяжущих**

Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 58400.1	Гудрон	Окисленные битумные вяжущие					Метод испытания
			Продолжительность окисления, мин					
			150	185	205	225	235	
Низкотемпературная устойчивость по методу BBR								
Жесткость S (60), МПа	не более 300	при -30 °С 210 при -36 °С 632	при -24 °С 107 при -30 °С 272	при -24 °С 138 при -30 °С 324	при -18 °С 65.7 при -24 °С 154	при -18 °С 74 при -24 °С 166	при -18 °С 89.7 при -24 °С 176	ГОСТ Р 58400.8-2019
Параметр m	не менее 0.300	при -30 °С 0.401 при -36 °С 0.267	при -24 °С 0.379 при -30 °С 0.307	при -24 °С 0.331 при -30 °С 0.282	при -18 °С 0.366 при -24 °С 0.323	при -18 °С 0.332 при -24 °С 0.301	при -18 °С 0.312 при -24 °С 0.283	
Критическая низкая температура по жесткости S (60) / параметру m, °С		-31.9 / -34.5	-30.6 / -30.6	-29.5 / -27.8	-28.8 / -27.4	-28.4 / -24.2	-27.8 / -20.5	ГОСТ Р 58400.3-2019
Фактическая марка (температурный диапазон эксплуатации (ТДЭ)) (по методу BBR)		33.4-41.9 (75.3)	52.6-40.6 (93.2)	58.9-37.8 (96.7)	62.8-37.4 (100.2)	67.5-34.2 (101.7)	71.9-30.5 (102.4)	ГОСТ Р 58400.3-2019
Марка PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 (по методу BBR)		28-40	52-40	58-34	58-34	64-34	70-28	ГОСТ Р 58400.1-2019
Температура растрескивания по методу ABCD								
Температура растрескивания, °С		-41.5	-	-35.2	-	-	-	ГОСТ Р 58400.11-2019
Скачок деформации, %		29.6	-	24.1	-	-	-	
Напряжение разрушения, МПа		4.66	-	3.79	-	-	-	
Фактическая марка (температурный диапазон эксплуатации (ТДЭ)) (по методу ABCD)		33.4-41.5 (74.9)	-	58.9-35.2 (94.1)	-	-	-	ГОСТ Р 58400.3-2019
Марка PG по ГОСТ Р 58400.1-2019 (по методу ABCD)		28-40	-	58-34	-	-	-	ГОСТ Р 58400.1-2019

Графики, приведенные на рис. 2, наглядно демонстрируют изменения основных показателей качества битумных вяжущих PG марок: сдвиговой устойчивости $G^*/\sin\delta$ исходного и состаренного по методу RTFOT битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.10 (верхнее X-значение марки PG X-Y) и низкотемпературной устойчивости по ГОСТ Р 58400.8 (нижнее Y-значение марки PG X-Y), характеризующих их фактический температурный интервал работоспособности. Если устойчивость к сдвиговым воздействиям повышается, то низкотемпературная устойчивость снижается (рис. 2).

Битумные вяжущие с разной глубиной окисления (продолжительность окисления, мин) существенно различаются низкотемпературной устойчивостью, определяемой по двум параметрам - жесткости (S) и ползучести (параметр m) (метод ГОСТ Р 58400.8). У гудрона (сырья окисления) критическим параметром, определяющим нижнее Y-значение марки, является показатель жесткости (значение критической низкой температуры по жесткости $S(60)$ –31.9 °С, по параметру m –34.5 °С). У образца битума марки PG 52 (150 мин окисления) наблюдаются одинаковые значения по данным показателям (критической низкой температуры по жесткости $S(60)$ –30.6 °С и по параметру m –30.6 °С). У более окисленных битумов марки PG 58-70 (185–235 мин окисления) в качестве критического показателя выступает уже ползучесть (параметр m).

На рис. 2 показан характер изменения нижнего Y-значения марки PG X-Y битумных вяжущих по параметру m с увеличением степени окисления от –44.5 у гудрона (марка PG 28-40), до –30.5 у битума после 235 мин окисления (марка PG 70-28).

Таким образом, в ходе окисления гудрона, полученного из тяжелой нефти Северо-Комсомольского месторождения, удалось получить вос-

требуемые в разных регионах РФ битумы марок PG 52-40, PG 58-34, PG 64-34, PG 70-28¹², что открывает перспективы получения востребованных нефтяных вяжущих без использования дорогостоящих полимеров и пластификаторов.

В соответствии с ГОСТ Р 58400.1 для определения нижнего Y-значения марки PG X-Y также возможно использовать метод измерения по ГОСТ Р 58400.11, заключающийся в определении температуры растрескивания на приборе ABCD при охлаждении в климатической камере образца вяжущего, залитого в специальную силиконовую форму с датчиком. Данный метод испытания, по сравнению с ГОСТ Р 58400.8, более трудоемкий, так как требует большего количества пробы, состаренной по ГОСТ 33140 и ГОСТ Р 58400.5.

С целью сравнения значений, получаемых по ГОСТ Р 58400.8 и ГОСТ Р 58400.11, были выборочно определены температуры растрескивания различающихся по свойствам вяжущих – неокисленного гудрона и гудрона, окисленного в течение 185 мин (табл. 3). Для гудрона результаты определения нижнего Y-значения марки PG X-Y по двум методам схожи (–41.9 °С по ГОСТ Р 58400.8 и –41.5 °С по ГОСТ Р 58400.11), а для окисленного битума различаются на 2.6 °С (–37.8 °С по ГОСТ Р 58400.8 и –35.2 °С по ГОСТ Р 58400.11). Таким образом, при испытании вяжущего по методу ABCD отмечается заниженное значение, что приводит к сокращению его температурного диапазона эксплуатации (ТДЭ), то есть ограничению возможной применимости.

Результаты исследований образцов гудрона и окисленных битумных вяжущих по показателю «устойчивость к многократным сдвиговым деформациям» по ГОСТ Р 58400.6 при разных температурах испытания (от 34 до 70 °С), что необхо-

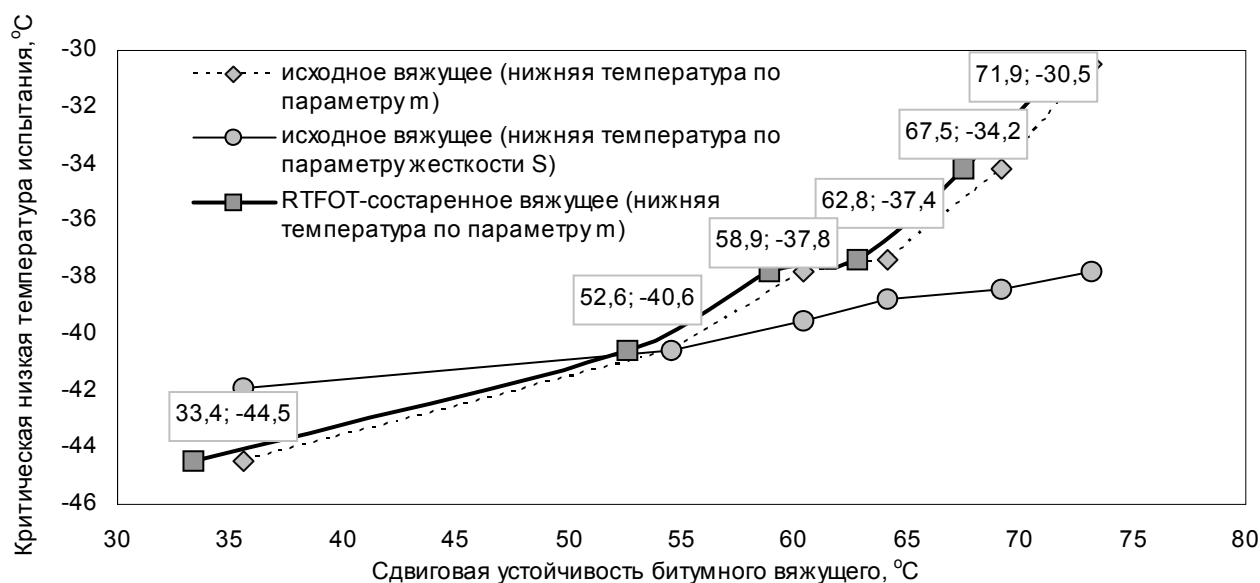


Рис. 2. Изменение свойств (сдвиговая устойчивость, критическая низкая температура) битумных вяжущих во время окисления

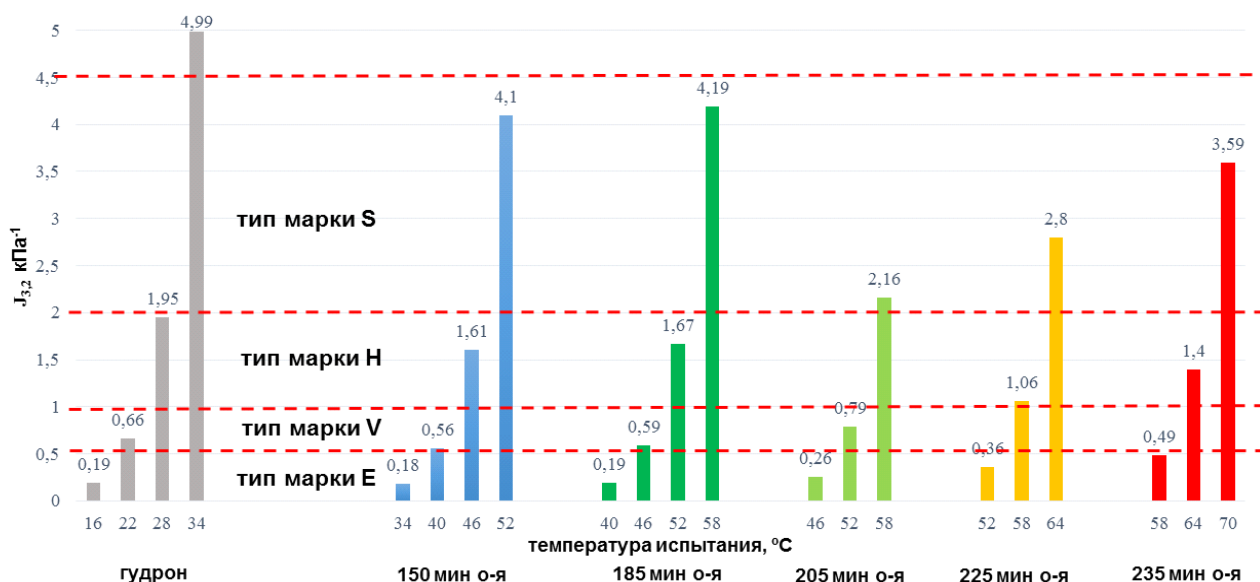


Рис. 3. Изменение устойчивости к многократным сдвиговым деформациям (тип марки S, H, V, E) битумных вяжущих по ГОСТ Р 58400.6 во время окисления

димо для определения типа марки (тип марки S, H, V, E) битумного вяжущего по ГОСТ Р 58400.2, приведены на рис. 3. Показано, что при окислении возможно получение следующих марок по ГОСТ Р 58400.2-2019 при определении нижней границы марки по ГОСТ Р 58400.8 (метод BBR):

- 52(S) –40, 46(H) –40 (образец 150 мин окисления);
- 58(S) –34, 52(H) –34, 46(V) –34 (образец 185 мин окисления);
- 58(S) –34, 52(V) –34, 46(E) –34 (образец 205 мин окисления);
- 64(S) –34, 58(H) –34, 52(E) –34 (образец 225 мин окисления);
- 70(S) –28, 64(H) –28, 58(E) –28 (образец 235 мин окисления).

На основе проведенных исследований выявлено, что при переработке тяжелых нефтено-ароматических нефтей на вакуумном блоке атмо-

ферно-вакуумной трубчатки АВТ, при отборе дистиллятных фракций в количестве до 61%, возможно получение серии востребованных в разных регионах РФ окисленных дорожных битумов марок PG 52-40, PG 58-34, PG 64-34, PG 70-28 по ГОСТ Р 58400.1. Установлено, что при определении нижней границы Y марки PG по ГОСТ Р 58400.8 (метод BBR) битумные вяжущие показывают наиболее широкий температурный диапазон эксплуатации.

Результаты испытаний битумных вяжущих, полученных из нефтено-ароматического сырья Северо-Комсомольской нефти, на устойчивость к многократным сдвиговым деформациям по ГОСТ Р 58400.6 показали существенный потенциал их применения в условиях тяжелых и экстремальных транспортных нагрузок на дорожное покрытие при отрицательных температурах, от –34 °С (марки 46(E) –34, 52(E) –34) до –40 °С (марка 46(H) –40).

Литература

- ГОСТ Р 58400.1-2019. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Технические условия с учетом температурного диапазона эксплуатации. – М.: Стандартинформ, 2019. – 11 с.
- Рубежанский А., Кузин К. Переход на новые методы проектирования влечет за собой качественные изменения в привычном формате строительного контроля // Автомобильные дороги. – 2022. – №8 (1089). – С.44-47.
- Козлов А.В., Еремеев В.В., Алексеев В.В. Реализация современных подходов при строительстве автомобильной дороги М-12 «Восток» // Дорожная держава. – 2023. – №121. – С.22-27.
- Пискунов И.В., Глаголева О.Ф. Основные перспективы переработки нефти, производства топлив и нетопливных нефтепродуктов в условиях перехода к низкоуглеродной энергетике // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – №7. – С.5-19.

References

- GOST R 58400.1-2019. *Dorogi avtomobil'nyye obshchego pol'zovaniya. Materialy vyazhushchiye neftyanyye bitumnye. Tekhnicheskiye usloviya s uchetom temperaturnogo diapazona ekspluatatsii* [State Standard R 58400.1-2019. Public roads. Oil bitumen binders. Technical conditions taking into account the operating temperature range]. Moscow, Standartinform Publ., 2019, 11 p.
- Rubezhanskii A., Kuzin K. *Perekhod na novye metody proektirovaniya vlechet za soboy kachestvennyye izmeneniya v privychnom formate stroitel'nogo kontrolya* [The transition to new design methods entails qualitative changes in the usual format of construction control]. *Avtomobil'nye dorogi* [Car roads], 2022, no.8, pp.44-47.
- Kozlov A.V., Ereemeev V.V., Alekseev V.V. *Realizatsiya sovremennykh podkhodov pri stroitel'stve avtomobil'noi dorogi M-12 «Vostok»* [Implementation of modern approaches in the construction of the M-12 «Vostok» highway]. *Dorozhnaia derzhava* [Road State], 2023, no.121, pp.22-27.

5. Северо-Комсомольское НГКМ. Источник: <https://neftegaz.ru/tech-library/mestorozhdeniya/142244-severo-komsomolskoe-ngkm>.
6. Скоробогатов В.А., Давыдова Е.С., Кананыхина О.Г. Нефтеносность Западно-Сибирской мегапровинции // Вести газовой науки. – 2017. – №3 (31). – С.13-28.
7. Певнева Г.С., Фурсенко Е.А., Воронцовская Н.Г., Можайская М.В., Головкин А.К., Нестеров И.И., Каширцев В.А., Шевченко Н.П. Углеводородный состав и структурные характеристики смол и асфальтенов нефтяных нефтей севера Западной Сибири // Геология и геофизика. – 2017. – Т.58, №3-4. – С.522-532.
8. Антонов С.А., Матвеева А.И., Пронченков И.А., Бартко Р.В., Никульшин П.А., Киякова А.Ю., Герасимов А.В. Особенности химического состава и свойств тяжелой нефтено-ароматической нефти и варианты ее квалифицированной переработки // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – Т.58, №4. – С.3-8.
9. Поздняков В.В., Овсянников С.Ю., Тюкилина П.М., Соловьев Р.Е. Оптимизация переработки тяжелых остатков в условиях увеличения глубины переработки нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – №11-12. – С.19-27.
10. Антонов С.А., Поздняков В.В., Фалина О.С., Матвеева А.И., Пронченков И.А., Тюкилина П.М., Никульшин П.А., Киякова А.Ю. Оценка возможности получения окисленных дорожных битумов различных марок из гудронов тяжелой нефтено-ароматической нефти // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – №1. – С.3-9.
11. Антонов С.А., Поздняков В.В., Кутеева С.Г., Матвеева А.И., Пронченков И.А., Тюкилина П.М., Бартко Р.В. Влияние отбора дистиллятных фракций из нефтено-ароматической нефти на качество окисленных дорожных битумов PG марок // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №2. – С.78-84.
12. ГОСТ Р 71009-2023. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Правила выбора марок. – М.: Институт стандартизации, 2023. – 41 с.
13. ГОСТ Р 71404-2024. Дороги автомобильные общего пользования. Нежесткие дорожные одежды. Правила проектирования. – М.: Институт стандартизации, 2024. – 146 с.
4. Piskunov I.V., Glagoleva O.F. *Osnovnye perspektivy pererabotki nefti, proizvodstva topliv i netoplivnykh nefteproduktov v usloviyakh perekhoda k nizkouglerodnoy energetike* [Main prospects for oil refining, production of fuels and non-fuel oil products in the context of the transition to low-carbon energy]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2021, no.7, pp.5-19.
5. <https://neftegaz.ru/tech-library/mestorozhdeniya/142244-severo-komsomolskoe-ngkm/>
6. Skorobogatov V.A., Davydova E.S., Kananykhina O.G. *Neftenosnost' Zapadno-Sibirskoy megaprovintsi* [Oil potential of the West Siberian megaprovince]. *Vesti gazovoi nauki* [News of gas science], 2017, no.3, pp.13-28.
7. Pevneva G.S., Fursenko E.A., Voronetskaia N.G., Mozhaitskaia M.V., Golovko A.K., Nesterov I.I., Kashirtsev V.A., Shevchenko N.P. *Uglevodorodnyi sostav i strukturnye kharakteristiki smol i asfal'tonov naftenovykh neftey severa Zapadnoy Sibiri* [Hydrocarbon composition and structural characteristics of resins and asphaltenes of naphthenic oils in the north of Western Siberia]. *Geologiya i geofizika* [Geology and Geophysics], 2017, no.3-4, pp.522-532.
8. Antonov S.A., Matveeva A.I., Pronchenkov I.A., Nikulshin P.A., Kilyakova A.Yu., Gerasimov A.V. *Osobennosti khimicheskogo sostava i svoystv tyazheloy nafteno-aromaticheskoy nefti i varianty ee kvalifitsirovannoy pererabotki* [Features of the chemical composition and properties of heavy naphthene-aromatic oil and options for its qualified processing]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2022, no.4, pp.575-581.
9. Pozdniakov V.V., Ovsiannikov S.Iu., Tiukilina P.M., Solov'ev R.E. *Optimizatsiya pererabotki tiazhelykh ostatkov v usloviyakh uvelicheniya glubiny pererabotki nefti* [Optimization of processing of heavy residues under conditions of increasing oil refining depth]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2022, no.11-12, pp.19-27.
10. Antonov S.A., Pozdniakov V.V., Falina O.S., Matveeva A.I., Pronchenkov I.A., Tyukilina P.M., Nikulshin P.A., Kilyakova A.Yu. *Otsenka vozmozhnosti polucheniia okislennykh dorozhnykh bitumov razlichnykh marok iz gudronov tyazheloy nafteno-aromaticheskoy nefti* [Evaluation of the possibility of obtaining oxidized road bitumens of various grades from heavy naphthene-aromatic oil tars]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2023, no.1, pp.3-9.
11. Antonov S.A., Pozdniakov V.V., Kuteeva S.G., Matveeva A.I., Pronchenkov I.A., Tyukilina P.M., Bartko R.V. *Vliyanie otbora distillytnykh fraktsii iz nafteno-aromaticheskoy nefti na kachestvo okislennykh dorozhnykh bitumov PG marok* [Influence of selection of distillate fractions from naphthene-aromatic oil on the quality of oxidized road bitumen PG grades]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.2, pp.78-84.
12. *GOST R 71009-2023. Dorogi avtomobil'nyye obshchego pol'zovaniya. Materialy vyazhushchiye neftyanyye bitumnyye. Pravila vybora marok* [State Standard R 71009-2023. Public roads. Oil bitumen binders. Rules for selecting brands]. Moscow, Institute of Standardization Publ., 2023, 41 p.
13. *GOST R 71404-2024. Dorogi avtomobil'nyye obshchego pol'zovaniya. Nezhestkiye dorozhnyye odezhdy. Pravila proyektirovaniya* [State Standard R 71404-2024. Public roads. Flexible road surfaces. Design rules. 2024]. Moscow, Institute of Standardization Publ., 2024, 146 p.

П. О. Залесов (асп.), А. Ю. Килякова (к.т.н., доц.), Б. П. Тонконогов (д.х.н., проф.)

**АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕСИ
ВЫСШИХ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В КАЧЕСТВЕ БАЗОВОГО КОМПРЕССОРНОГО МАСЛА**

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина,
кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии
119991, г. Москва, Ленинский пр., 65/1; e-mail: zalesov.pavel@yandex.ru

P. O. Zalesov, A. Yu. Kilyakova, B. P. Tonkonogov

**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF USING A MIXTURE
OF HIGHER ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS
AS A BASE COMPRESSOR LUBRICANT**

Gubkin University

65/1, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: zalesov.pavel@yandex.ru

Представлены результаты сравнения масел на основе высших алкилароматических углеводородов (полиалкилбензола) с другими применяющимися на сегодняшний день базовыми смазочными материалами. Рассмотрены физико-химические и эксплуатационные характеристики подобных по реологическим свойствам основ: полиальфаолефиновой, сложноэфирной, нефтяной. Составлена матрица характеристик базовых масел. Верифицированы преимущества и недостатки применения полиалкилбензола в качестве основы для энергетических масел. Выявлено несоответствие реологических показателей, необходимых для достижения наиболее распространенных классов вязкости компрессорных смазочных материалов. Показаны возможности повышения вязкости полиалкилбензола. Сформирована линейка высокоэффективных базовых компрессорных смазочных материалов на основе смесей высших алкилароматических углеводородов и полиальфаолефиновых масел.

Ключевые слова: компрессорные масла; масла для винтовых компрессоров; нефтяное масло; полиальфаолефиновые углеводороды; полиалкилбензол; сложноэфирные масла.

Динамическое оборудование повсеместно применяется на объектах топливно-энергетического комплекса страны. Трудно представить себе любое нефтеперерабатывающее, химическое предприятие без современных средств автоматизации. На промышленных площадках находят применение клапаны-регуляторы и клапаны-от-

Oils based on alkylaromatic hydrocarbons (polyalkylbenzene) were compared with other base lubricants currently in use. The physicochemical and operational characteristics of bases similar in rheological properties are considered: polyalphaolefin, ester, petroleum. A matrix of characteristics of base lubricants has been compiled. The advantages and disadvantages of using polyalkylbenzene as a base for energy oils are verified. The discrepancy between the rheological parameters necessary to achieve the most common viscosity classes of compressor lubricants has been revealed. Possible ways of increasing the viscosity of polyalkylbenzene are indicated. Based on the results of the work, a range of highly efficient basic compressor lubricants based on mixtures of alkylaromatic hydrocarbons and polyalphaolefin oils has been formed.

Key words: compressor lubricants; ester lubricants; lubricants for screw compressors; petroleum lubricant; polyalkylbenzene; polyalphaolefin hydrocarbons

секатели, их численность лишь на одной технологической установке может достигать сотни, а в некоторых случаях (на более крупных объектах) тысячи. Для обеспечения подвижности рабочего органа любого клапана применяется сжатый воздух, который нагнетается из централизованных воздушных компрессорных посредством динамических машин, зачастую – винтовых, поршневых и иногда центробежных.

Дата поступления 02.06.25

В настоящее время на промышленных площадках предпочтение отдается именно винтовым воздушным маслозаполненным компрессорам в связи с рядом преимуществ, обусловленных их конструкцией: компактность, равномерность подачи среды (отсутствие пульсаций), выход воздуха при перекачивании и нагнетании 98% (у поршневых 80%), отсутствие стадий простоя в рамках рабочего цикла, относительная чистота среды (наличие зоны сепарации). Вышеизложенные тезисы привели в свою очередь также к вектору модернизации систем пневмоснабжения горно-обогаительных комбинатов. Все чаще такие стратегически важные объекты отходят от отдельно стоящих машинных залов к монтажу компрессоров по месту работ (например, в полевых условиях для приведения в действие кареток буровых машин). Такой подход позволяет снизить операционные затраты ввиду сокращения любых видов потерь воздуха – гидравлических, тепловых, объемных¹. Отсутствует также необходимость в обслуживании сложных магистральных воздушных сетей.

Несмотря на ряд обозначенных преимуществ, основным существенным недостатком эксплуатации винтовых машин является их маслосистема. Здесь следует сделать акцент не на особой конструкционной сложности вспомогательной системы, а на необходимости грамотного подбора смазочного материала в связи с возложенными на него функциональными особенностями.

Во-первых, масло в винтовом компрессоре подается непосредственно в высокотемпературный триботехнический узел, что при агрессивности перекачиваемой среды (воздух) обуславливает повышенную окисляемость и частую замену. В связи с чем, уже при набеге около 2000 ч смазочный материал на нефтяной основе образует смолоподобные агломераты, способные забивать фильтры маслосистемы, а также блокировать коалесцер сепаратора. Данный факт напрямую обуславливает риск возникновения серьезной нештатной ситуации с возможным «подрывом» пружинного предохранительного клапана и выходом взрывоопасной среды по линии на факел или непосредственно в атмосферу. Между тем, низкий ресурс горюче-смазочного материала приводит к необходимости его частой замены силами оперативного персонала с промывкой системы соответственно. Таким образом, масло в воздушном компрессоре должно обладать превосходными антиокислительными свойствами.

Во-вторых, конструкция камеры сжатия предусматривает технологический зазор, и как следствие, не исключена вероятность прорыва газа с нагнетания в область всасывающего трубопровода. В этой связи смазочный материал играет роль

герметизирующего агента и напрямую влияет на КПД компрессорной установки.

В-третьих, современная винтовая пара компрессора характеризуется точным подгоном винтов друг к другу, что повышает возможность повреждения металлических поверхностей при их движении. Масло в такой системе обеспечивает снижение степени изнашивания узлов, способствует надежности и долговечности работы динамического оборудования в целом. Поэтому важно уделять особое внимание трибологическим характеристикам подбираемого смазочного материала.

Рассматривая исторические вехи развития смазочных материалов, можно выделить основные типы базовых масел, применяемых в области эксплуатации компрессоров: нефтяные, полиальфаолефиновые, сложноэфирные и полиалкилглицерольные². Каждый из них обладает своим рядом преимуществ, однако общим основным недостатком масел, ограничивающим их применение, является относительная дороговизна.

Интерес представляет вовлечение в смазочные композиции компонентов, стабильных к окислению и характеризующихся низкой стоимостью. К перспективным соединениям можно отнести высшие алкилароматические соединения, в частности полиалкилбензол.

Цель настоящей работы заключалась в разработке высокоэффективной линейки базовых компрессорных масел (наиболее популярных классов вязкости ISO 32, ISO 46, ISO 68), обладающей необходимым уровнем характеристик для применения в воздушных компрессорах различного типа (в том числе, винтовых).

Материалы и методы

В качестве объектов выбраны различные по химической природе базовые смазочные материалы, подобные по реологическим свойствам:

- полиалкилбензол (ПАБ, смесь высших алкилароматических углеводородов), г. Кириши (ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»);
- нефтяное промышленное масло И-20А, г. Ярославль (ПАО «Славнефть-Янос»);
- сложный эфир диоктилтерефталат (ДОТФ), г. Пермь (ПАО «Сибур Холдинг»);
- полиальфаолефиновое масло (ПАОМ) класса вязкости 4, г. Нижнекамск (TAIF lubricants).

На заключительном этапе для получения популярных классов вязкости базовых компрессорных масел в работе использованы полиальфаолефиновые масла классов вязкости 12, 40, 100 (г. Нижнекамск, TAIF Lubricants).

Поддерживая вектор внутренней политики России в области всеобъемлющего развития технологического суверенитета, в работе использованы объекты только отечественного производства.

Остановимся более подробно на ключевом компоненте исследования – полиалкилбензоле. Полиалкилбензол (ПАБ, тяжелый алкилат) – смесь алкилароматических углеводородов различного строения. Структурно-групповой состав по результатам высокоэффективной жидкостной хроматографии представлен в табл. 1.

Таблица 1
Структурно-групповой состав полиалкилбензола по данным ВЭЖХ

Группа углеводородов		Содержание, % мас.
Моноциклические ароматические	Линейные	6.21
	Диалкилбензолы	78.13
	Дифенилалканы	5.82
Парафино-нафтеновые		7.40
Бициклические ароматические		2.14
Полициклические		0.02
Смоли		0.28
Полярные смолы		отс.

ПАБ является побочным продуктом синтеза линейных алкилбензолов (ЛАБ), выделяемым на стадии фракционирования в вакуумной колонне³. Производство ПАБ осуществляется на промышленной площадке ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» в объеме около 2-3 тыс. т/год в зависимости от общей загрузки установки «Пакол-Дифайн». Несмотря на отсутствие ценности в рамках дальнейшей переработки на предприятии, продукт является уникальным с точки зрения исходных характеристик.

Основные методы исследования для упорядочивания представлены в табл. 2.

Таблица 2
Методы исследования физико-химических и эксплуатационных характеристик

Наименование показателя	Метод исследования
Анилиновая точка	ГОСТ 12329
Бромное число	ISO 3839
Диаметр пятна износа	ГОСТ 9490
Индекс вязкости	ГОСТ 25371
Испаряемость по NOACK	ASTM D5800
Кинематическая вязкость	ГОСТ 33
Плотность	ГОСТ 3900
Показатель преломления	ГОСТ 18995.2
Содержание воды	ГОСТ 2477
Содержание механических примесей	ГОСТ 6370
Содержание серы	ASTM D 4294
Структурно-групповой состав	IP 469 (ВЭЖХ)
Температура вспышки в открытом тигле	ГОСТ 4333
Температура застывания	ГОСТ 20287
Термоокислительная стабильность	ГОСТ 981
Цвет	ГОСТ 20284

Результаты и их обсуждение

На начальном этапе работы проведен анализ структурно-группового состава исходной смеси высших алкилароматических углеводородов. С целью оценки влияния состава на свойства полиалкилбензола (ВЭЖХ, IP 469) определены основные группы углеводородов, а также их содержание в смеси тяжелого алкилата (табл. 1).

Опираясь на химический состав ПАБ, представляется возможным с достаточной долей вероятности судить о превосходной термоокислительной стабильности и теплоемкости, высоком уровне трибологических и низкотемпературных свойств, поэтому была произведена оценка основных характеристик полиалкилбензола (табл. 3).

Таблица 3
Физико-химические и эксплуатационные характеристики полиалкилбензола

Наименование показателя		Значение
Внешний вид		прозрачная жидкость
Плотность при 20 °С, кг/м ³		871
Кинематическая вязкость, мм ² /с	при 100 °С	4.03
	при 40 °С	22.12
Индекс вязкости		60
Показатель преломления		1.4897
Температура застывания, °С		–62
Температура вспышки в открытом тигле, °С		195
Диаметр пятна износа, мм		0.42
Цвет, ед. ЦНТ		0.5
Испаряемость по NOACK, %		13.7
Бромное число, Br ₂ /100 г		2.5
Содержание серы, % мас.		отс.
Содержание воды, % мас.		отс.
Содержание механических примесей, % мас.		отс.

Свойства ПАБ доказывают уникальность данного продукта с точки зрения применимости его в смазочных материалах. Использование смеси алкилароматических углеводородов в качестве базового компрессорного масла позволит уже на первоначальном этапе производства сформировать высокоэффективную основу, характеризующуюся высоким уровнем противоизносных и низкотемпературных свойств.

С целью подтверждения уникальности полиалкилбензола и рациональности его выбора в качестве будущей основы линейки компрессорных масел для сравнения рассмотрены иные по химической природе (но подобные по реологическим свойствам) базовые компоненты энергетических смазочных материалов. Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики рассмотренных объектов представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Физико-химические и эксплуатационные характеристики базовых масел
(И-20А, ДОТФ, ПАОМ, ПАБ)**

Наименование показателя		И-20А	ПАОМ-4	ДОТФ	ПАБ
Внешний вид		жидкость светло- желтого цвета	бесцветная жидкость	бесцветная жидкость	прозрачная жидкость янтарного цвета
Плотность при 20 °С, кг/м ³		882	821	983	871
Кинематическая вязкость, мм ² /с	при 100 °С	5.32	4.01	4.75	4.03
	при 40 °С	32.76	18.45	29.68	22.12
	при -40 °С	–	3589	16 213	6430
Индекс вязкости		92	115	64	60
Температура застывания, °С		–21	–68	–64	–62
Температура вспышки в открытом тигле, °С		210	215	227	195
Диаметр пятна износа, мм		0.68	0.99	0.95	0.42
Термо- окислительная стабильность	Кислотное число до, мг КОН/г	0.01	0.06	0.15	0.11
	Кислотное число после, мг КОН/г	0.87	0.43	0.45	0.32

Таблица 5

Матрица свойств базовых компрессорных масел

Параметр	Нефтяное масло	ПАОМ	Сложные эфиры	Алкилароматические углеводороды
Термоокислительная стабильность	У	Х	Х	П
Пожаробезопасность	Х	Х	П	У
Низкотемпературные свойства	У	П	Х	Х
Противоизносные свойства	Х	У*	У	П
Вязкостно-температурные свойства	У	П	У**	У

У – удовлетворительно; Х – хорошо; П – превосходно

* без введения присадок (с вводом свойства становятся превосходными);

** у большинства сложнэфирных соединений П.

Исходя из полученных в ходе исследования значений заметно, что все синтетические основы обладают превосходными низкотемпературными свойствами. Несмотря на то, что полиалкилбензол характеризуется более высокой температурой застывания по сравнению с полиальфаолефиновым базовым маслом, он обладает уникальными противоизносными характеристиками. Между тем, кинематическая вязкость смеси алкилароматических углеводородов при отрицательных температурах практически сопоставима с таковой для ПАОМ. Вышеизложенное утверждение позволяет сформировать на основе ПАБ смазочные композиции, способные работать в условиях экстремально низких температур.

Исходя из характеристик базовых масел, представляется возможным сформировать общую матрицу свойств (табл. 5).

Матрица характеристик на этапе разработки смазочного материала для компрессоров позволит выбрать преимущественную базу для достижения необходимого набора приоритетных свойств.

Не менее важным в рамках разработки и производства товарных энергетических масел является оценка растворяющей способности базового масла в отношении полярных соединений (присадок различных классов). В этой связи наиболее оптималь-

ным показателем может выступать анилиновая точка (табл. 6).

Таблица 6

Анилиновая точка базовых масел, °С

И-20А	ПАОМ-4	ДОТФ	ПАБ
99.8	118.1	81.2	77.4

Анилиновая точка, косвенно характеризуя содержание ароматических углеводородов, в ряде источников рассматривается как показатель, способный также описывать растворяющую способность. Этот факт обусловлен повышением сил ориентационного и индукционного взаимодействия между молекулами, связанным с ростом ароматичности смазочного материала. Ввиду этого полиалкилбензол не только способен растворять полярные химические соединения, но и растворяться в иных синтетических компонентах.

Последний факт является ключевым в решении принципиального недостатка полиалкилбензола, а именно, низкой вязкости. В данном контексте следует упомянуть тот факт, что наиболее распространенными классами вязкости (по ISO при 40 °С) на рынке компрессорных масел являются 32 (28.8–35.2 сСт), 46 (41.4–50.6 сСт), 68 (61.2–74.8 сСт). В конечном итоге реологические свой-

ства ПАБ оказываются недостаточными (ISO 22) для формирования популярных линеек продукции. Выявленная проблема может быть решена несколькими способами: путем введения вязкостных присадок в объем ПАБ, либо путем смешения ПАБ с другими синтетическими/нефтяными компонентами.

Введение загущающих присадок в ПАБ является простым и действенным методом повышения вязкости ⁴. Однако в условиях эксплуатации винтового компрессора полимерные соединения подвергаются деструкции (механическое воздействие винтовой пары, термическое воздействие при сжатии газа), в связи с чем уже в первые часы работы на свежем загущенном масле резко изменяются реологические показатели и, как следствие, несущая способность композиции. В связи с вышеизложенным, применение данного метода является нерациональным.

Не менее действенным методом увеличения вязкости полиалкилбензола является компаундирование его с другими синтетическими компонентами – полиальфаолефиновыми углеводородами. Для этого в работе были использованы следующие базовые полиальфаолефиновые масла классов вязкости 12 (ПАОМ-12); 40 (ПАОМ-40) и 100 (ПАОМ-100).

Исходные характеристики этих объектов аналогично изучены в лабораторных условиях (табл. 7).

По окончании рассмотрения исходных свойств приступили к формированию линейки компрессорных масел на основе смесей ПАБ/ПАОМ. Найдена наиболее оптимальная рецептура композиций, в этой связи необходимо поддерживать соотношение 70:30 (ПАБ:ПАОМ).

Для производства образцов путем термомеханического диспергирования в химические стаканы с ПАБ постепенно приливали ПАОМ-12 (формирование масла ISO 32), ПАОМ-40 (формирование масла ISO 46), ПАОМ-100 (формирование масла ISO 68). Характеристики полученных смесей представлены в табл. 8.

Применение метода смешения ПАБ с ПАОМ благодаря превосходной растворяющей способности каждого компонента позволяет сформировать широкую базовую линейку компрессорных масел. Стоит отметить, что выбранные синтетические основы в смеси нивелируют недостатки друг друга путем синергетического эффекта в рамках взаимодействия. Образцы "ПАБ-ПАОМ" характеризуются высоким уровнем противоизносных и низкотемпературных свойств, между тем при смешении ПАБ с высоковязкими полиальфаолефиновыми компонентами замечен значительный рост индекса вязкости смазочных композиций.

Опираясь на вышеизложенные утверждения следует отметить, что компаундирование синтетических углеводородов с полиалкилбензолом позволяет в короткие сроки решить основной недостаток алкилароматики в части низкой вязкости. Сформированные базовые масла для компрессоров уже на начальном этапе характеризуются превосходными показателями. В этой связи наиболее оптимальным вектором последующих научно-исследовательских работ может стать подбор различных типов присадок для доведения линейки композиций до товарного вида. Интерес также представляет проведение стендовых испытаний на полноразмерных компрессорах различных типов.

Таблица 7

Физико-химические и эксплуатационные характеристики полиальфаолефиновых масел ПАОМ-12, ПАОМ-40, ПАОМ-100

Наименование показателя		ПАОМ-12	ПАОМ-40	ПАОМ-100
Плотность при 20 °С, кг/м ³		838	849	859
Кинематическая вязкость, мм ² /с	при 100 °С	12.1	40.37	98.7
	при 40 °С	88.9	389.72	1180.0
Индекс вязкости		129	154	172
Температура застывания, °С		–51	–40	–31
Температура вспышки в открытом тигле, °С		258	279	289

Таблица 8

Физико-химические и эксплуатационные характеристики смесей состава «ПАБ-ПАОМ»

Наименование показателя		ПАБ/ПАО-12	ПАБ/ПАО-40	ПАБ/ПАО-100
Плотность при 20 °С, кг/м ³		854	860	866
Кинематическая вязкость, мм ² /с	при 100 °С	5.55	7.79	11.38
	при 40 °С	33.58	46.75	68.7
Индекс вязкости		101	136	159
Диаметр пятна износа, мм		0.70	0.58	0.53
Температура застывания, °С		–58	–55	–51
Класс ISO		32	46	68

Литература

1. Липчанский А.Ю., Жаткин А.Н. Анализ эффективности снабжения пневматической энергией потребителей сжатого воздуха подземного рудника ПАО «Гайский ГОК» // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – №1. – С.76-82.
2. Залесов П.О., Килякова А.Ю., Тонконогов Б.П. Подбор составов синтетических масел для винтовых маслозаполненных компрессоров с улучшенными трибологическими характеристиками // Мир нефтепродуктов. – 2024. – №5. – С.42-44.
3. Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Совершенствование процесса дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т.310, №2. – С.151-154.
4. Шевцова В.Д., Татур И.Р., Леонтьев А.В. Исследование деструкции растворов высокомолекулярных полиизобутиленов в нефтяном масле // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2019. – №4(297). – С.211-224.

References

1. Lipchanskiy A.Yu., Zhatkin A.N. *Analiz effektivnosti snabzheniya pnevmaticheskoy energiei potrebitелей szhatogo vozdukhа podzemnogo rudnika PAO «Gayskiy GOK»* [Analysis of the efficiency of pneumatic energy supply to compressed air consumers of the underground mine of PJSC «Gaisky GOK»]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal)* [Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2018, no.1, pp.76-82.
2. Zalesov P.O., Kilyakova A.Yu., Tonkonogov B.P. *Podbor sostavov sinteticheskikh masel dlya vintovykh maslozapolnennykh kompressorov s uluchshennymi tribologicheskimi kharakteristikami* [Selection of synthetic oil formulations for oil-injected screw compressors with improved tribological characteristics]. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2024, no.5, pp.42-44.
3. Ivashkina E.N., Yur'ev E.M., Kravtsov A.V., Ivanchina E.D. *Sovershenstvovanie protsessa degidrirovaniya vysshikh parafinov na osnove nestatsionarnoy kineticheskoy modeli* [Improvement of the process of dehydrogenation of higher paraffins based on an unsteady kinetic model]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the tomsk polytechnic university], 2007, vol.310, no.2, pp.151-154.
4. Shevtsova V.D., Tatur I.R., Leont'ev A.V. *Issledovanie destruktzii rastvorov vysokomolekulyarnykh poliizobutilenov v neftyanom masle* [Investigation of the degradation of high molecular weight polyisobutylene solutions in petroleum]. *Trudy Rossiyskogo gosudarstvennogo universiteta nefi i gaza im. I.M. Gubkina* [Proceedings of Gubkin University], 2019, no.4(297), pp.211-224.

Е. И. Курцева (магистрант), Д. С. Саутин (студ.),
О. А. Попкова (студ.), А. В. Песковец (к.т.н., с.н.с.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФИРНОГО КОМПОНЕНТА НА ДИСПЕРГИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СУКЦИНИМИДНЫХ ПРИСАДОК В СОСТАВЕ НЕФТЯНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина,
кафедра химии и технологии смазочных материалов и химмотологии
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 65/1; e-mail: ek.kurtceva@yandex.ru

E. I. Kurtseva, D. S. Sautin, O. A. Popkova, A. V. Peskovets

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ESTER COMPONENT ON THE DISPERSING ABILITY OF SUCCINIMIDE ADDITIVES IN MINERAL MOTOR OILS COMPOSITION

Gubkin University
65/1, Leninskiy Prospekt Str., 119991, Moscow, Russia; e-mail: ek.kurtceva@yandex.ru

Изучено влияние диоктилсебагината на диспергирующие свойства сукцинимидных присадок в моторных нефтяных маслах. Объектом исследования служили сукцинимидные присадки на основе полиизобутиленсукцинангидрида разной молекулярной массы с различным содержанием эфирного компонента. Установлено, что добавление сложного эфира увеличивает содержание активного вещества, но создает нелинейную зависимость диспергирующих свойств от его концентрации. При этом чистый диоктилсебагинат (далее ДОС) показал стабильность и диспергирующие свойства на уровне сукцинимидной присадки без ДОС. Результаты важны для оптимизации состава присадок и разработки экологичных моторных масел с расширенными интервалами замены. Исследование проводится современными методами анализа и расширяет понимание влияния сложных эфиров на характеристики сукцинимидных присадок.

Ключевые слова: диоктилсебагинат; диспергирующая присадка; дисперсант; масло изокрекинга; морное масло; нефтяное масло; присадка; сложный эфир; сукцинимидная присадка

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Проект FSZE-2024-0004.

The paper studies the influence of dioctylsebacinate on the dispersing properties of succinimide additives in motor oil. Succinimide additives based on polyisobutylene succinanhdyride of different molecular weights with different content of ester component served as the object of the study. It was found that addition of ester increases the content of active substance, but creates nonlinear dependence of dispersing properties on its concentration. At the same time pure dioctyl sebacinate (further DOS) showed stability and dispersing properties at the level of succinimide additive without DOS. The results are important for optimization of additive composition and development of environmentally friendly motor oils with extended drain intervals. The study was carried out by modern analytical methods and expands the understanding of the effect of esters on the performance of succinimide additives.

Key words: additive; dioctylsebacinate; dispersant; dispersant additive; engine oil; ester; isocracking oil; petroleum oil; succinimide additive

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the RF within the framework of the state assignment Project FSZE-2024-0004

Дата поступления 14.06.25

В современном автомобилестроении наблюдаются существенные изменения конструкции двигателей внутреннего сгорания, что напрямую связано с растущими требованиями к экологической безопасности. Трансформация затронула не только конструктивные особенности самих двигателей, но и характеристики применяемых в их производстве материалов. Инженеры добились существенного прогресса в оптимизации использования смазочных материалов, значительно улучшив при этом ключевые технические характеристики. Это проявляется в повышении мощности двигателя на единицу массы при одновременном сокращении потребления топлива и смазочных материалов¹.

В современной химмотологии моторное масло воспринимается как один из важнейших конструктивных элементов двигателя внутреннего сгорания². Развитие двигателестроения определяет требования к производителям смазочных материалов, что, в свою очередь, способствует появлению инновационных решений при создании как базовых масел, так и функциональных присадок.

Среди различных типов присадок диспергирующие присадки занимают особое место, поскольку они непосредственно влияют на поддержание чистоты деталей двигателя и предотвращение образования отложений.

Сукцинимидные присадки представляют собой один из наиболее изученных и широко применяемых классов диспергирующих присадок. Их эффективность обусловлена способностью стабилизировать дисперсную систему, предотвращая коагуляцию загрязняющих частиц и образование отложений, что особенно важно в условиях эксплуатации современных высокофорсированных двигателей, работающих при повышенных температурах и нагрузках³.

В последние годы наблюдается тенденция к разработке новых поколений сукцинимидных присадок с улучшенными характеристиками. Современные исследования направлены на создание более эффективных и экологичных композиций, способных обеспечивать длительную работоспособность масел при расширенных интервалах замены. Помимо этого, особое внимание уделяется исследованию влияния сложных эфиров на эксплуатационные характеристики моторных масел. Эфирные соединения обладают рядом уникальных физико-химических характеристик, которые могут существенно влиять на диспергирующую способность смазочных материалов. В связи с этим актуальность данной работы обусловлена необходимостью повышения эффективности моторных масел за счет оптимизации состава и свойств сукцинимидных присадок.

Целью настоящего исследования является изучение влияния природы сложного эфира на диспергирующую способность сукцинимидных присадок в составе нефтяных моторных масел, что позволит определить оптимальные параметры их применения в современных нефтяных моторных маслах, а также определение возможности использования эфирного компонента как самостоятельного диспергирующего агента.

Материалы и методы исследования

Методология исследования направлена на изучение влияния состава масла-разбавителя на диспергирующие свойства сукцинимидных присадок, полученных на основе полиизобутиленсукцинангидрида (ПИБСА) различной молекулярной массы.

В ходе исследования были использованы следующие компоненты: в качестве масла-разбавителя были выбраны масло изокрекинга VHV1-4 (ТУ 38.401-58-415-2014) и сложный эфир диоктилсебацат (ДОС) (ТУ 6-06-11-88), которые исследовались в различных соотношениях; в качестве углеводородной основы: ПИБСА-1000, ПИБСА-1300 и ПИБСА-2300; в качестве полиалкиленполиамины был использован триэтилентетраамин (ТЭТА).

В рамках научного исследования были приготовлены образцы сукцинимидной присадки на основе ПИБСА разных молекулярных масс с различным содержанием эфирного компонента (ДОС) в составе масла-разбавителя. Методика синтеза была разработана на основе работ, проводимых в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина⁶. В ходе работы было выбрано соотношение ДОС и масла изокрекинга, равное 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100, соответственно.

Для оценки диспергирующих свойств масел с присадками применялся метод, разработанный ВНИИ НП⁷. Суть методики заключается в следующем: исследуемый образец масла с заданной концентрацией присадки тщательно перемешивался с мелкодисперсной сажей марки П-660 в количестве 0.1% мас. (для имитации частиц нагара, образующихся в дизельном двигателе), после чего измерялась его оптическая плотность с использованием фотоэлектрокалориметра марки КФК-2 при определенной температуре. В рамках эксперимента мелкодисперсная сажа использовалась как модельный имитатор отложений, образующихся в двигателе внутреннего сгорания вследствие неполного сгорания дизельного топлива и приводящих к загрязнению моторного масла.

Данное исследование включает анализ диспергирующих свойств образцов масла с концент-

рацией синтезируемых присадок от 2 до 8 % с шагом 2%. Данный подход позволяет оценить эффективность присадок в типичных условиях их практического применения.

Для синтезированных сукцинимидных присадок также определяли кислотное число (ГОСТ 30050-93), содержание азота (ASTM D4629), содержание свободных полиаминов (методика «ЛЛК-НАФТАН») и содержание активного вещества (методика «ЛЛК-НАФТАН»).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1–3 приведены физико-химические свойства исследуемых сукцинимидных присадок, полученных на основе ПИБСА различных молекулярных масс.

Анализ полученных данных показал, что введение сложного эфира в состав сукцинимидных

присадок приводит к закономерному увеличению содержания активного вещества во всех исследуемых образцах, что, предположительно, связано с его полярностью. Данная зависимость подтверждается результатами всех трех серий экспериментов с различными молекулярными массами ПИБСА.

При изучении влияния молекулярной массы исходного ПИБСА на физико-химические характеристики присадок было установлено следующее: с увеличением молекулярной массы наблюдается тенденция к снижению содержания азота и свободных полиаминов в составе присадок. При этом данные изменения носят незначительный характер и находятся в пределах погрешности измерений.

Остальные исследуемые показатели практически не изменяются при варьировании как содержания ДОС, так и молекулярной массы ПИБСА.

В ходе исследования были получены графические зависимости, демонстрирующие влияние

Таблица 1

Физико-химические свойства образцов сукцинимидных присадок на основе ПИБСА-1000

Показатели	Значения				
	С-1.1	С-1.2	С-1.3	С-1.4	С-1.5
Состав масла-разбавителя, соотношение VHVI-4 : ДОС	100 / 0	70 / 30	50 / 50	30 / 70	0 / 100
Кислотное число, мг КОН/г	0.80	1.03	0.98	0.76	1.01
Содержание азота, %	1.9	1.7	1.7	1.7	1.6
Содержание свободных полиаминов, %	0.29	0.26	0.25	0.27	0.26
Массовая доля воды, %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Содержание активного вещества, %	50.0	59.3	71.6	82.1	97.0

Таблица 2

Физико-химические свойства образцов сукцинимидных присадок на основе ПИБСА-1300

Показатели	Значения				
	С-2.1	С-2.2	С-2.3	С-2.4	С-2.5
Состав масла-разбавителя, соотношение VHVI-4 : ДОС	100 / 0	70 / 30	50 / 50	30 / 70	0 / 100
Кислотное число, мг КОН/г	1.08	1.17	1.13	1.02	1.07
Содержание азота, %	1.7	1.6	1.5	1.5	1.4
Содержание свободных полиаминов, %	0.22	0.23	0.24	0.24	0.25
Массовая доля воды, %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Содержание активного вещества, %	88.5	89.1	91.5	94.2	96.7

Таблица 3

Физико-химические свойства образцов сукцинимидных присадок на основе ПИБСА-2300

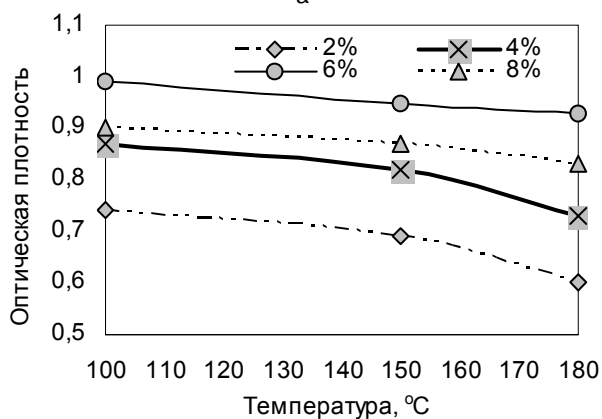
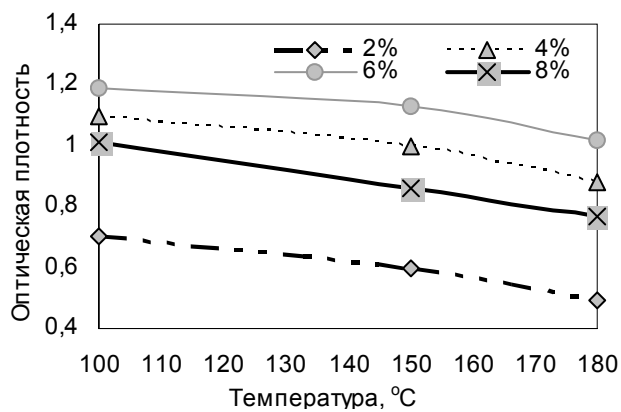
Показатели	Значения				
	С-3.1	С-3.2	С-3.3	С-3.4	С-3.5
Состав масла-разбавителя, соотношение VHVI-4 : ДОС	100 / 0	70 / 30	50 / 50	30 / 70	0 / 100
Кислотное число, мг КОН/г	1.09	1.13	1.08	1.04	1.11
Содержание азота, %	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5
Содержание свободных полиаминов, %	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22
Массовая доля воды, %	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Содержание активного вещества, %	61.4	79.8	83.6	88.7	95.8

сукцинимидных присадок на диспергирующие характеристики нефтяного масла. Представленные графики позволяют отследить динамику изменения диспергирующих свойств в зависимости от процентного содержания конкретной присадки в составе базового масла, что дает возможность провести сравнительный анализ их эффективности.

На рис. 1 представлены результаты исследования диспергирующих свойств нефтяного масла, содержащего сукцинимидные присадки С-1.1–С-1.5.

Анализ результатов исследования показал, что сукцинимидная присадка на основе ПИБСА-1000 без ДОС обеспечивает наилучшие диспергирующие характеристики нефтяного масла при концентрации 6% мас. Примечательно, что при введении сложноэфирного компонента в состав присадки наблюдается нелинейная зависимость: первоначально происходит ухудшение диспергирующих свойств (рис. 1б), затем следует улучшение (рис. 1в) при увеличении содержания ДОС до 50% в составе масла-разбавителя, после чего отмечается постепенное снижение эффективности (рис. 1г и 1д). Наименьшая эффективность характерна для присадки С-1.5, содержащей 100% сложного эфира.

На рис. 2 и 3 представлены результаты исследования диспергирующих свойств нефтяного масла, содержащего сукцинимидные присадки С-2.1–С-2.5 и С-3.1–С-3.5.



б

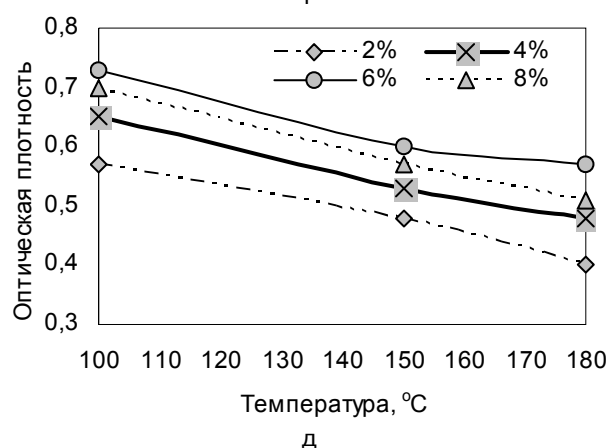
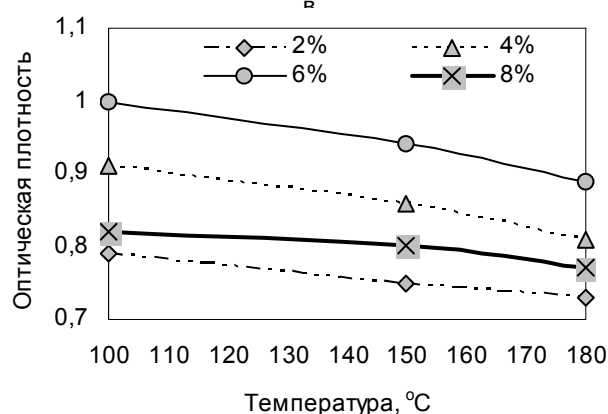
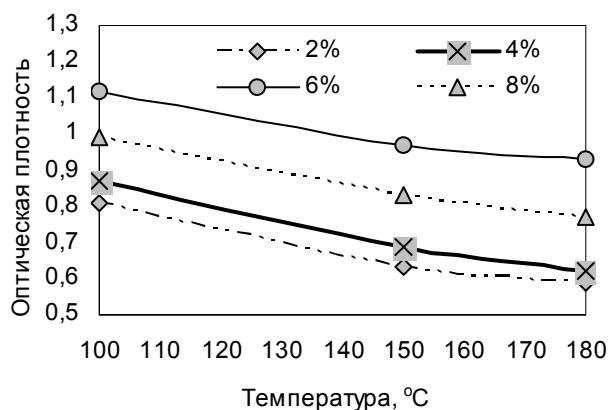
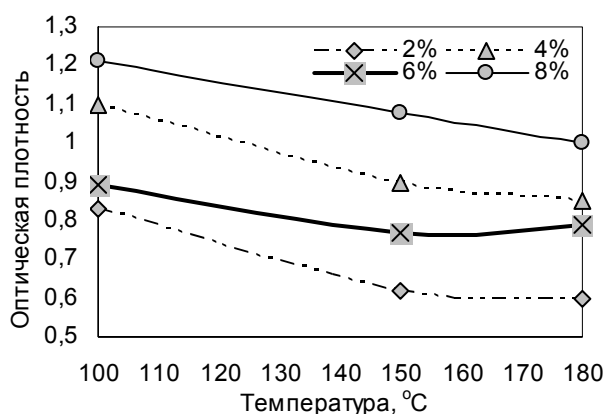
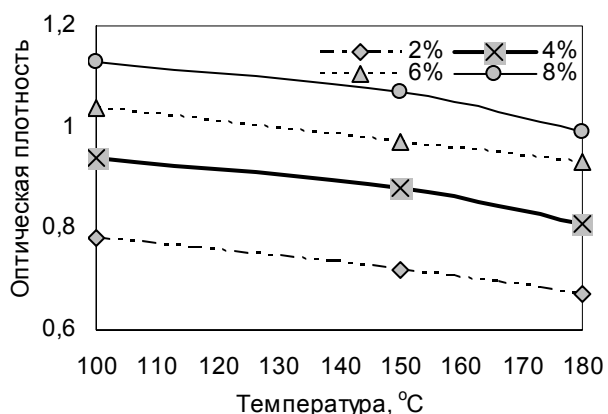


Рис. 1. Диспергирующие свойства нефтяного масла, содержащего сукцинимидные присадки С-1.1–С-1.5: а – присадка С-1.1; б – присадка С-1.2; в – присадка С-1.3; г – присадка С-1.4; д – присадка С-1.5

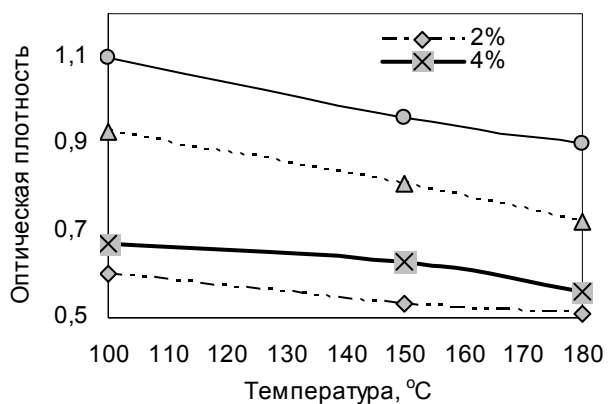
Исследование диспергирующих свойств нефтяного масла с добавлением сукцинимидных присадок С-2.1–С-2.5 и С-3.1–С-3.5 выявило аналогичную закономерность. При добавлении 30% мас. эфирного компонента в состав масла-разбавителя наблюдается первоначальное ухудшение свойств, которое сменяется незначительным улучшением при увеличении концентрации эфира до 50%, после чего эффективность продолжает снижаться при дальнейшем повышении содержания ДОС. Во всех исследованных случаях отмечается общая тенденция к ухудшению диспергирующих свойств с повышением температуры.



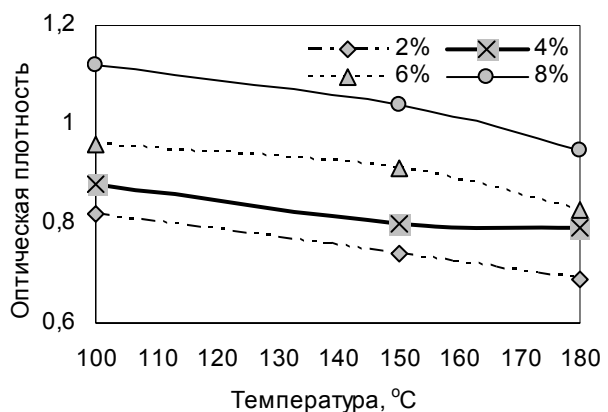
а



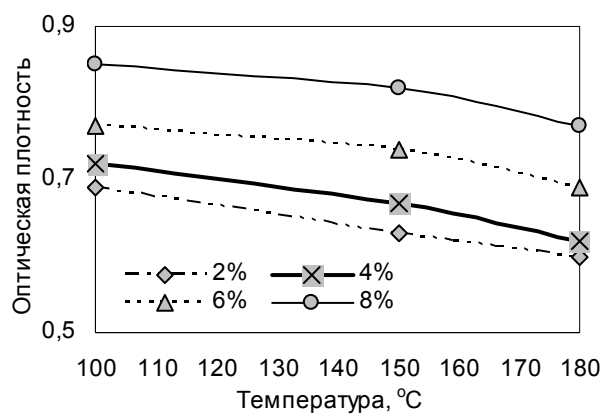
б



в

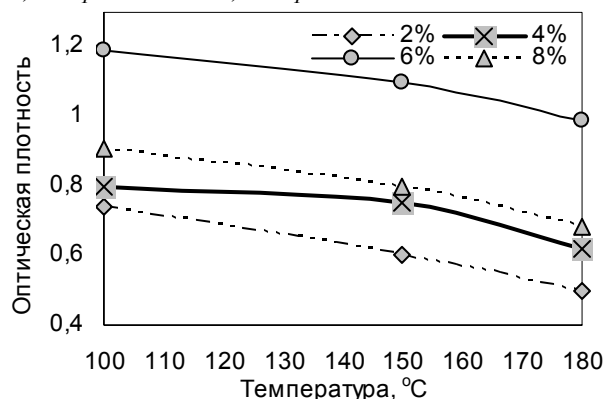


г

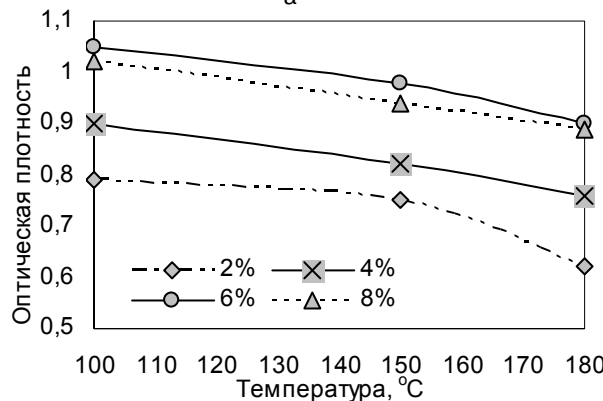


д

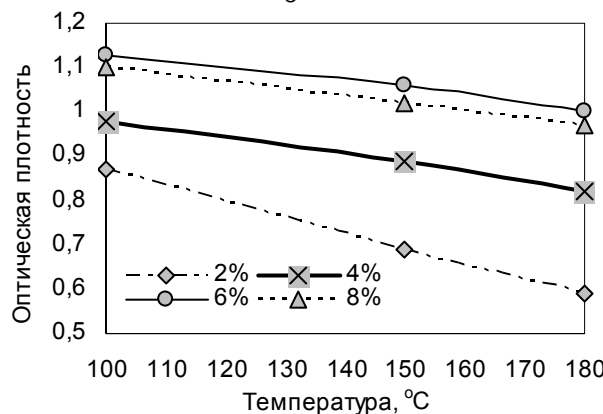
Рис. 2. Диспергирующие свойства нефтяного масла, содержащего сукцинимидные присадки С-2.1–С-2.5: а – присадка С-2.1; б – присадка С-2.2; в – присадка С-2.3; г – присадка С-2.4; д – присадка С-2.5



а



б



в

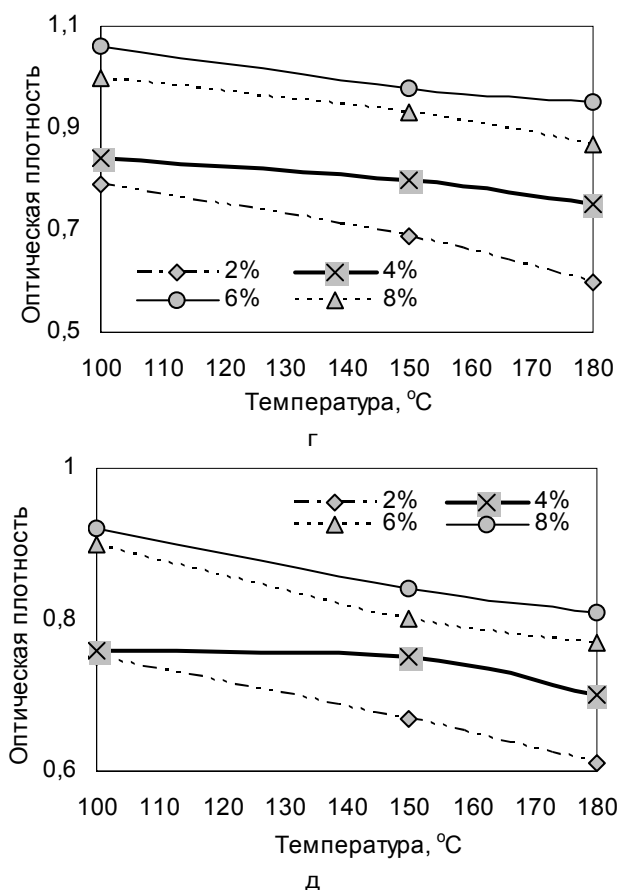


Рис. 3. Диспергирующие свойства нефтяного масла, содержащего сукцинимидные присадки С-3.1–С-3.5: а – присадка С-3.1; б – присадка С-3.2; в – присадка С-3.3; г – присадка С-3.4; д – присадка С-3.5

Кроме того, были исследованы диспергирующие характеристики нефтяного масла с добавлением чистого ДОС, результаты наглядно представлены на рис. 4.

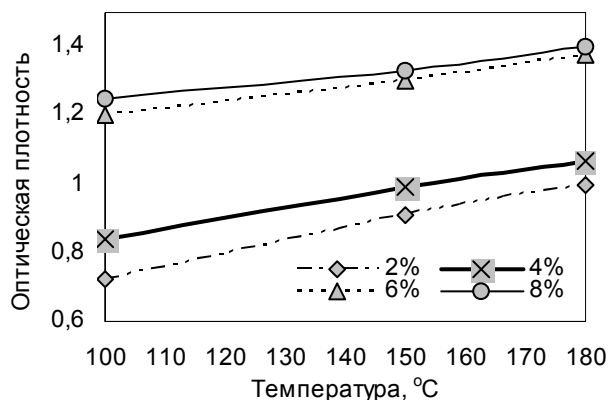


Рис. 4. Диспергирующие свойства нефтяного масла, содержащего чистый ДОС

Таким образом, введение сложного эфира в состав масла-разбавителя сукцинимидных присадок не приводит к улучшению диспергирующих свойств нефтяного масла, что, предположительно, обусловлено конкуренцией молекул сукцинимидной присадки и ДОС на поверхности загрязняющей частицы. Вместе с тем наблюдается, что при введении чистого ДОС диспергирующие свойства масла находятся на том же уровне, что и при введении сукцинимидной присадки без содержания ДОС. Более того, ДОС демонстрирует более стабильную работу в составе нефтяного масла по сравнению с сукцинимидными присадками.

Литература

1. Клишин П.В., Латышев А.П., Алибеков Р.И. и др. Современные тенденции совершенствования двигателей внутреннего сгорания и их влияние на изменение требований к моторным топливам и маслам // Технологии нефти и газа. – 2015. – №6. – С.3-6.
2. Чудиновских А.Л., Лашхи В.Л., Бартко Р.В. Роль теории химмотологии моторных масел в практике их применения // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – №6. – С.39-42.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – СПб.: Химиздат, 2010. – 307 с.
4. Рудник Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. – СПб.: Профессия, 2013. – 928 с.
5. Дощенко А. В., Майорова Е. И., Бурая И. В. Влияние строения высших аминов на свойства присадок сукцинимидного типа // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. Промышленность. – 2023. – №1 (47). – С.82-87.
6. Силин М. А., Иванова Л. В., Буров Е. А., Кошелев В. Н., Бордубанова Е. Г. Синтез и испытание полиалкенилсукцинимидов как компонентов моющих присадок к моторному топливу // Нефтехимия. – 2012. – Т.52, №4. – С.304-309.

References

1. Klishin P.V., Latyshev A.P., Alibekov R.I. *Sovremennye tendentsii sovershenstvovaniya dvigateley vnutrennego sgoraniya i ikh vliyanie na izmenenie trebovaniy k motornym toplivam i maslam* [Current trends in the improvement of internal combustion engines and their impact on changing requirements for motor fuels and oils]. *Tekhnologii nefi i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2015, no 6, pp.3-6.
2. Chudinovskikh A.L., Lashkhi V.L., Bartko R.V. *Rol' teorii khimmotologii motornykh masel v praktike ikh primeneniya* [The role of the theory of chemmotology of motor oils in the practice of their application]. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy* [World of oil products. Bulletin of oil companies], 2013, no.6, pp.39-42.
3. Danilov A.M. *Primenenie prisadok v toplivakh* [Use of additives in fuels]. Saint-Petersburg, Khimizdat Publ., 2010, 307 p.
4. Rudnik L.R. *Prisadki k smazochnym materialam. Svoistva i primeneniye* [Lubricant additives. Properties and application]. Saint-Petersburg, Professiya Publ., 2013, 928 p.
5. Doshchenok A. V., Maiorova E. I., Buraya I. V. *Vliyaniye stroeniya vysshikh aminov na svoystva prisadok suksinimidnogo tipa* [Influence of structure of higher

7. Майорова Е.И., Антух К.П., Уткин А.Г., Бурая И.В., Бакунин В.Н., Ермак А.А. Оценка диспергирующих свойств сукцинимидных присадок к смазочным маслам // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. Промышленность. – 2021. – №3. – С.67-72.
6. Silin M.A., Ivanova L.V., Burov E.A., Koshelev V.N., Bordubanova E.G. [Synthesis and testing of polyalkenyl succinimides as components of detergent additives for motor fuels]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.4, pp.272-277.
7. Maiorova E.I., Antukh K.P., Utkin A.G., Buraya I.V., Bakunin V.N., Ermak A.A. *Otsenka dispergiruyushchikh svoystv suksinimidnykh prisadok k smazochnym maslam* [Evaluation of the dispersing properties of succinimide additives for lubricating oils]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Prikladnye nauki. Promyshlennost'* [Bulletin of Polotsk State University. Series B. Applied Sciences. Industry], 2023, no.3, pp.67-72.

А. Е. Еременко (асп.)^а, Б. С. Жирнов (д.т.н., проф., зав. каф.)^а,
М. Н. Рахимов (д.т.н., проф.)^б, А. Р. Давлетшин (д.т.н., проф.)^б

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОФАЗНЫХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ ГАЗОЙЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Химико-технологические процессы»,

^б кафедра «Технология нефти и газа»

453250, г. Салават, ул. Губкина, 22Б; e-mail: shadowmournе91@mail.ru

A. E. Eremenko, B. S. Zhirnov, M. N. Rakhimov, A. R. Davletshin

OBTAINING MESOPHASE PETROLEUM PITCHES FROM HEAVY CATALYTIC CRACKING GAS OILS

Ufa State Petroleum Technological University

22b, Gubkina Str., 453250, Salavat, Russia; e-mail: shadowmournе91@mail.ru

Представлены результаты исследований по получению нефтяных пеков из трех видов тяжелого газойля каталитического крекинга, которые отличаются применяемыми технологиями каталитического крекинга и качеством перерабатываемого сырья. Определены выходы продуктов, температура размягчения и содержание мезофазы в зависимости от продолжительности термолиза сырья при температуре 430 °С. В результате были получены нефтяные пеки с температурами размягчения от 55 до 120 °С и содержанием мезофазы от 3 до 14 % об.

Ключевые слова: мезофазный пек; нефтяной пек; температура размягчения; термолиз нефтяного сырья; тяжелый газойль каталитического крекинга

This paper examines the production of petroleum pitches from three types of heavy catalytic cracking gas oil, which differ in the catalytic cracking technologies used and the quality of the processed feedstock. Product yield, softening point, and mesophase content were analyzed depending on the duration of feedstock thermolysis at 430 °C. The resulting petroleum pitches had softening points ranging from 55 to 120 °C and mesophase contents ranging from 3 to 14 % vol.

Key words: heavy catalytic cracking gas oil; mesophase pitch; petroleum pitch; softening point; thermolysis of petroleum feedstock

Для нефтеперерабатывающей промышленности каталитический крекинг является одним из важнейших процессов вторичной переработки нефти, так как он позволяет получать легкие и средние дистиллятные продукты с высокой добавочной стоимостью из тяжелых нефтяных фракций¹. Однако наряду с высокомаржинальными продуктами образуется фракция побочного тяжелого продукта – тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК), которая не находит квалифицированного применения. В настоящее время наблюдается тенденция к переработке тяжелой низкосортной нефти², что также увеличивает количество образующегося ТГКК. Одним из способов его переработки является получение из него

нефтяных мезофазных пеков высокого качества^{3, 4}. Область применения нефтяных пеков достаточно обширна, однако самым перспективным применением является получение на их основе углерод-углеродных композитных материалов⁵. В зависимости от их свойств они могут применяться в автомобильной, энергетической, аэрокосмической и других отраслях промышленности⁶. Поэтому важно наладить производство нефтяных пеков из тяжелых нефтяных фракций как с точки зрения получения инновационных материалов, так и с целью глубокой переработки нефти.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе в качестве сырья использовались тяжелые газойли каталитического кре-

Дата поступления 24.06.25

кинга со следующих производств: «Башнефть-Уфанефтехим» (сырье 1), «Газпром нефтехим Салават» (сырье 2) и «Атырауский нефтеперерабатывающий завод» (сырье 3), их свойства представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические характеристики сырья

Показатель	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1061	1065	959
Массовая доля серы, %	0.54	0.55	1.40
Температура начала кипения, °С	287	290	261
Коксуемость, % мас.	1.7	2.1	0.7
Вязкость кинематическая при температуре 50 °С, сСт,	26	30	22

Как видно из представленных данных, сырье 3 отличается более низкими плотностью, коксуемостью и вязкостью, что связано с более легкой перерабатываемой нефтью на АНПЗ по сравнению с более тяжелой западно-сибирской нефтью, перерабатываемой на других производствах. Это также подтверждается групповым углеводородным составом рассматриваемых фракций ТГКК, представленных в табл. 2. Разница в составе сырья 1 и сырья 2 связана с разными технологиями проведения процесса каталитического крекинга: так, на «Башнефть-Уфанефтехим» процесс протекает в псевдоожиженном слое на микросферическом катализаторе, а на производств Газпром нефтехим Салават – на шариковом катализаторе.

Таблица 2
Групповой углеводородный состав сырья

Показатель	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Парафинонафтеновые углеводороды, % мас.	36.4	31.2	56.2
Ароматические углеводороды:			
легкие, % мас.	7.2	4.3	17.9
средние, % мас.	10.4	6.3	13.3
тяжелые, % мас.	35.2	41.8	8.7
Смоли, % мас.	8.3	8.5	3.1
Асфальтены, % мас.	2.5	7.9	0.8

Процесс получения нефтяных пеков проводили на лабораторной установке, аналогичной представленной в работе ⁷. Температуру размягчения пеков определяли капиллярным методом, подробно описанным в работе ⁸. Содержание мезофазы в образцах пека определяли оптическим методом в отраженном поляризованном свете.

Результаты и их обсуждение

Процесс термоллиза ТГКК проводили при температуре 430 °С в различном временном интервале. После проведения опытов по получению неф-

тяных пеков взвешивали полученный продукт и определяли выход пека на исходное сырье, результаты представлены на рис. 1.

Как видно из представленных результатов, выход пека уменьшается с увеличением времени проведения термоллиза сырья. Процесс для сырья 1 и 2 проводили до момента перехода пека в кокс. Для сырья 3 выход при продолжительности процесса свыше 240 мин становился слишком низкий, что физически затрудняло выгрузку пека из реактора. Наибольший выход пека от 16 до 9 % масс. соответствует сырью 2, что связано с наибольшим содержанием асфальтенов в его составе. Наименьший же выход соответствует сырью 3 на уровне 2.5 % мас., так как при его термоллизе, ввиду высокого содержания парафинонафтеновых углеводородов, образуется большое количество дистиллятного продукта.

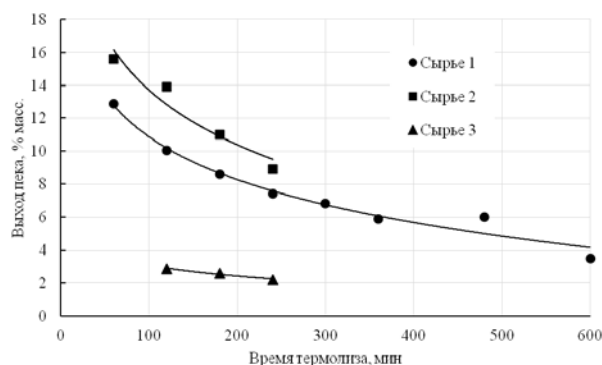


Рис. 1. Зависимость выхода пека от продолжительности термоллиза

Для полученных пеков определяли температуру размягчения и ее зависимость от времени термоллиза (рис. 2).

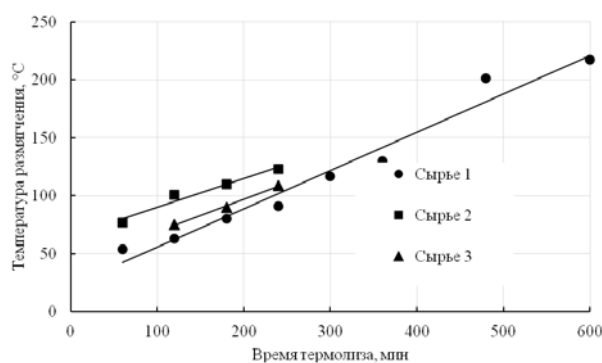


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения пека от продолжительности термоллиза

С увеличением продолжительности термоллиза температура размягчения увеличивается. Наибольшими температурами размягчения при наименьшем времени процесса обладают пеки из сырья 2 в диапазоне от 76 до 123 °С. Пек из сырья

3, несмотря на низкий выход, обладает более высокими температурами размягчения от 76 до 109 °С при одинаковом времени процесса по сравнению с пеками из сырья **1**, что, по-видимому, связано с его более тяжелым фракционным составом. Для пеков из сырья **1** температура размягчения увеличивается от 54 до 218 °С.

Используя оптический метод, исследовали полученные образцы пеков на наличие мезофазы. Мезофаза была обнаружена только в образцах из сырья **1**. Вероятнее всего, отсутствие мезофазы в пеках из сырья **2** связано с высоким содержанием асфальтенов. Это, в свою очередь, приводит к слишком быстрому протеканию термолитиза, из-за чего не успевают сформироваться мезофаза. Из сырья **3** не удалось получить мезофазу в пеке, из-за низкого содержания тяжелых ароматических углеводородов в составе. На рис. 3 представлена зависимость содержания мезофазы в пеке из сырья **1** от времени термолитиза. Максимальное количество мезофазы составило около 14,5% об. при времени процесса 6 ч.

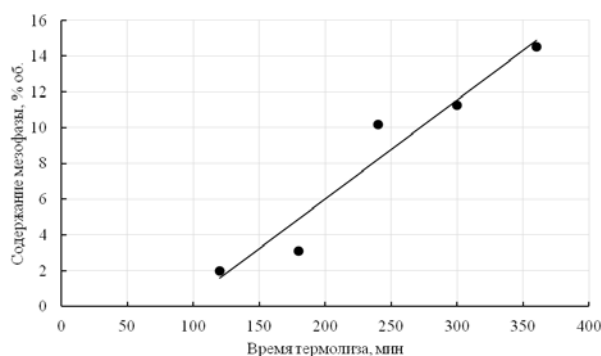


Рис. 3. График зависимости содержания мезофазы в пеке от продолжительности термолитиза

Таким образом, для получения мезофазных нефтяных пеков требуется сырье с высоким содержанием тяжелых ароматических углеводородов. В качестве такого сырья может использоваться тяжелый газойль каталитического крекинга. Однако при выборе ТГКК важно учитывать как технологию каталитического крекинга, так и состав сырья, перерабатываемого на производстве.

Литература

1. Tanimu A. et al. Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins // *Energy & Fuels*. – 2022. – Т.36, №10. – С.5152-5166.
2. Xiong K. et al. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst // *Fuel*. – 2015. – Т.142. – С.65-72.
3. Li M. et al. Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development // *Fuel*. – 2018. – Т.222. – С.617-626.
4. Немчинова Н. В. и др. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду при производстве алюминия за счет применения нефтяного пека // *iPolytech Journal*. – 2023. – Т.27, №4. – С.800-808.
5. Amin M. M. et al. Prospects and challenges of carbon fiber production from heavy petroleum fractions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – Т.63, №36. – С.15613-15636.
6. Неведров А. В., Черкасова Т. Г., Папин А. В. Факторы, влияющие на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков // *Уголь*. – 2024. – №7(1182). – С.34-37.
7. Кугатов П. В., Жирнов Б. С., Еременко А. Е. Исследование зависимости температуры размягчения от содержания мезофазы в нефтяных пеках, полученных из тяжелой пиролизной смолы и декантоля // *Химия и технология топлив и масел*. – 2021. – №3(625). – С.28-31.
8. Кугатов П.В., Разноушкин А.Е., Жирнов Б.С., Еременко А.Е., Дрындина Д.С. Методика определения температуры размягчения высокоплавких пеков // *Кокс и химия*. – 2020. – №2. – С.27-30.

References

1. Tanimu A. et al. [Catalytic cracking of crude oil: mini review of catalyst formulations for enhanced selectivity to light olefins]. *Energy & Fuels*, 2022, vol.36, no.10, pp.5152-5166.
2. Xiong K. et al. [Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized FCC catalyst]. *Fuel*, 2015, vol.142, pp.65-72.
3. Li M. et al. [Effects of different extracted components from petroleum pitch on mesophase development]. *Fuel*, 2018, vol.222, pp.617-626.
4. Nemchinova N.V. et al. *Snizheniye ekologicheskoy nagruzki na okruzhayushchuyu sredu pri proizvodstve alyuminiya za schot primeneniya neftyanogo peka* [Reducing the environmental burden on the environment during aluminum production through the use of petroleum pitch]. *iPolytech Journal*, 2023, vol.27, no.4, pp.800-808.
5. Amin M. M. et al. [Prospects and challenges of carbon fiber production from heavy petroleum fractions]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, vol.63, no.36, pp.15613-15636.
6. Nevedrov A. V., Cherkasova T. G., Papin A. V. *Faktory, vliyayushchiye na formirovaniye mezofaznoy struktury kamennougol'nykh pekov* [Factors influencing the formation of the mesophase structure of coal tar pitches]. *Ugol' [Coal]*, 2024, no.7(1182), pp.34-37.
7. Kugatov P.V., Zhirnov B.S., Eremenko A.E. [Investigation of the dependence of the softening temperature on the content of mesophase in petroleum pitches obtained from heavy pyrolysis resin and decant oil]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2021, vol.57, no.3, pp.456-460.
8. Kugatov P.V., Raznoushkin A.E., Zhirnov B.S., Eremenko A.E., Dryndina D.S. [Express method of determining the softening point of petroleum pitch]. *Coke and Chemistry*, 2020, vol.63, no.2, pp.81-83.

К. Е. Голяшова (инж.), А. Н. Загоруйко (д.т.н., в.н.с.)

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ НА Pt/CBK

Институт катализа им. Г.К. Борескова, отдел технологии каталитических процессов
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5; e-mail: g.k.e.95@mail.ru

К. Е. Golyashova, A. N. Zagoruiko

KINETICS OF SULFUR DIOXIDE OXIDATION ON Pt/GFC*Boreskov Institute of Catalysis**5, Prospekt Akademika Lavrentyeva Str., 630090, Novosibirsk, Russia; e-mail: g.k.e.95@mail.ru*

Представлены результаты исследования кинетики окисления SO_2 на платиновом стекловолнистом катализаторе (Pt/CBK). Установлено, что при температурах до 430°C процесс протекает в кинетической области и описывается моделью реактора идеального вытеснения первого порядка по SO_2 . При более высоких температурах наблюдается переход во внешнедиффузионную область, что требует учета массообменных ограничений. Показано, что значение модуля Тиле для Pt/CBK меньше 1, что свидетельствует о незначительном влиянии внутридиффузионных торможений. Полученные результаты имеют практическое значение для разработки процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ SO_3 , полученным путем каталитического окисления SO_2 .

Ключевые слова: каталитическое окисление диоксида серы; кинетическая модель окисления диоксида серы; платина; стекловолнистый катализатор

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания для Института катализа им. Борескова (проект FWUR-2024-0037).

Очистка дымовых газов угольных ТЭЦ от летучей золы осуществляется электрофильтрами, в то же время эффективность этого процесса значительно снижается при работе с высокоомной золой, обладающей повышенным удельным электрическим сопротивлением. Для решения данной проблемы применяется технология кондиционирования дымовых газов триоксидом серы. Суть метода заключается в введении в газовый поток небольшого количества ($10\text{--}20\text{ ppm}$) SO_3 , который сорбируется на поверхности золы и приводит к снижению электрического сопротивления. В промышленности для этих целей используется отдельная система кондиционирования. В отдель-

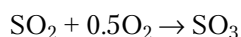
The article presents the results of a study of the kinetics of SO_2 oxidation on a platinum glass fiber catalyst (Pt/GFC). It was found that at temperatures up to 430°C the process occurs in the kinetic region and is described by a first-order plug-flow reactor model for SO_2 . At higher temperatures, a transition to the external diffusion region is observed, which requires taking into account mass-exchange limitations. It is shown that the Thiele modulus for Pt/GFC is less than 1, indicating an insignificant effect of internal diffusion inhibition. The results obtained are of practical importance for the development of a process for conditioning flue gases of coal-fired thermal power plants with SO_3 obtained by catalytic oxidation of SO_2 .

Key words: catalytic oxidation of sulfur dioxide; fiberglass catalyst; kinetic model of sulfur dioxide oxidation; platinum

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russia within the framework of the state assignment for the Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0037).

ном реакторе диоксид серы, полученный путем сжигания серы, каталитически окисляется до триоксида серы, который вводится в поток дымовых газов. Несмотря на простоту процесса, для обеспечения функционирования такой установки требуется монтаж дополнительного оборудования, включающего систему дымоходов, насосы, теплообменники, горелку для сжигания серы и каталитический реактор. Кроме того, в отходящих газах, которые сбрасываются в атмосферу, возрастает содержание диоксида серы, что отрицательно сказывается на соблюдении нормативов на выбросы SO_2 . Миновать вышеперечисленные трудности можно при окислении эндогенного SO_2 , который образуется в результате окисления соединений серы, содержащихся в углях:

Дата поступления 29.06.25



Для реализации этого способа катализатор должен соответствовать следующим требованиям: высокая активность в реакции окисления SO_2 , низкое гидравлическое сопротивление для размещения в газоходе (не более 500 Па), а также возможность работы катализатора в запыленных газовых потоках. В связи с этим для данного процесса не пригоден традиционный гранулированный катализатор окисления диоксида серы $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, нанесенный на диоксид кремния ¹.

Ранее в работе ² было установлено, что платиносодержащие стекловолоконистые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность, низкую температуру зажигания и высокую стабильность работы в реакции окисления диоксида серы. Кроме того, каталитические картриджи на основе стекловолоконистых катализаторов являются перспективными материалами для процесса кондиционирования дымовых газов триоксидом серы за счет возможности организации различных структур ³, обладающих низким гидравлическим сопротивлением и высокой проницаемостью для работы в запыленном потоке.

Целью настоящей работы было исследование кинетики реакции окисления SO_2 на платиновом стекловолоконистом катализаторе с учетом диффузионных торможений в каталитическом картридже.

Материалы и методы

В работе был исследован образец платинового стекловолоконистого катализатора (Pt/CBK) с содержанием платины 0.058% мас., приготовленный методом поверхностного термосинтеза ⁴.

Исследование активности образцов проводилось на лабораторной установке (рис. 1) в проточном реакторе при объемной скорости газового потока 18 л/мин. Реакционная смесь содержит 200 ppm SO_2 (концентрация, характерная для дымовых газов угольных теплоэлектростанций) и 20% об. кислорода. Температурный режим исследования включает линейный нагрев от 20 до 500 °С.

Стекловолоконистый катализатор загружался в реактор в виде структурированного картриджа, состоящего из чередующихся слоев стеклоткани с нанесенным активным компонентом и гофрированных и плоских металлических структурирующих элементов, заключенных в корпус из нержавеющей стали (рис. 2). Расстояние между слоями ткани (высота канала) 5 мм.

Для исключения влияния некаталитических процессов был выполнен эксперимент с использованием картриджа, содержащего только прокаленную стеклоткань без каталитически активного

компонента. Результаты испытаний продемонстрировали отсутствие значимой каталитической активности в диапазоне 20–450 °С и минимальную конверсию SO_2 (3–5 %) при 500 °С.

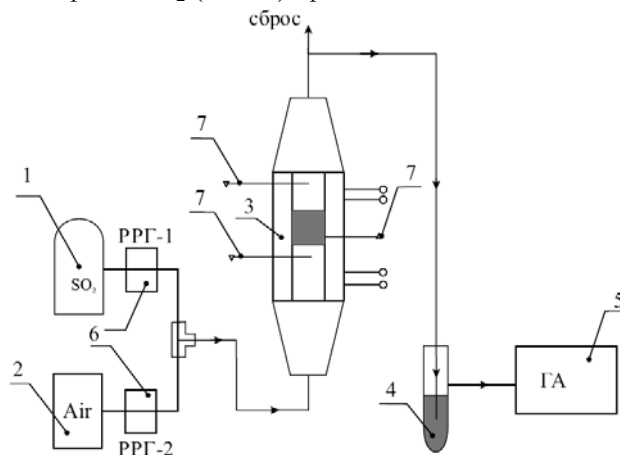


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом серы; 2 – источник воздуха; 3 – реактор; 4 – емкость с серной кислотой; 5 – газоанализатор; 6 – регуляторы расхода газов РРГ-1 и РРГ-2; 7 – термодатчики в нижней, верхней зоне реактора и в картридже катализатора

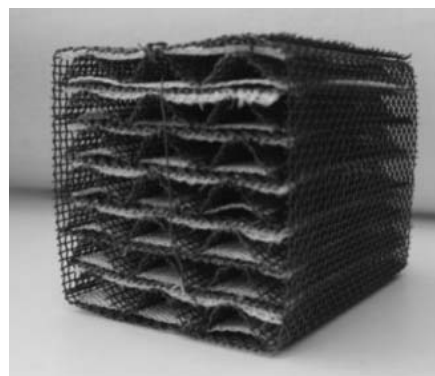


Рис. 2. Внешний вид каталитического картриджа

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показана зависимость степени превращения SO_2 от температуры на Pt/CBK.

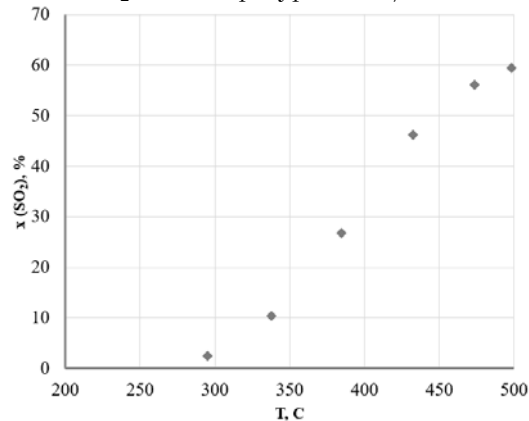


Рис. 3. Зависимость конверсии SO_2 (200 ppm) от температуры на Pt/CBK

Видно, что СВК на основе платины обладает более низкой температурой зажигания (350 °С) в сравнении с традиционными гранулированными катализаторами на основе оксида ванадия с различными добавками, температура зажигания которых составляет 390–400 °С¹.

Кинетический анализ процесса окисления диоксида серы на катализаторе Pt/СВК проводился в предположении, что процесс протекает в реакторе идеального вытеснения. Для математического описания скорости реакции принято уравнение первого порядка по диоксиду серы, а также пренебрежение обратимостью реакции окисления диоксида серы за счет большого избытка кислорода и взаимодействия образовавшегося SO₃ с парами воды из дымовых газов:

$$u \frac{dC}{dl} = -kC_S; \quad (1)$$

$$u \frac{dC}{dl} = -S_{y\partial} \beta (C - C_S), \quad (2)$$

где C – текущая концентрация SO₂ в потоке, моль/м³;

C_S – концентрация SO₂ на поверхности катализатора, моль/м³;

k – константа скорости реакции, с⁻¹;

β – коэффициент массообмена, м/с;

l – длина слоя, м.

Граничные условия:

$$C(l=0) = C_0,$$

где C_0 – входная концентрация SO₂, моль/м³.

Константы скорости реакции при различной температуре рассчитывались по формуле:

$$k_v = \frac{\ln(1-x)}{-\tau}, \quad (3)$$

где x – конверсия SO₂;

τ – время контакта, с;

k_v – объемная константа скорости реакции, с⁻¹.

Время контакта определяется по формуле:

$$\tau = \frac{V_{kat}}{Q} = \frac{l}{u}, \quad (4)$$

где u – скорость газового потока, м/с;

V_{kat} – объем картриджа катализатора, м³;

Q – объемный расход потока, м³/с.

На рис. 4 приведена температурная зависимость константы скорости окисления диоксида серы в Аррениусовских координатах.

В температурном диапазоне 20–470 °С зависимость $\ln k$ от обратной температуры практически линейна, что соответствует кинетической области протекания реакции. При более высоких темпера-

турах видно снижение наблюдаемой энергии активации, что указывает о переходе процесса во внешн-недиффузионную область.

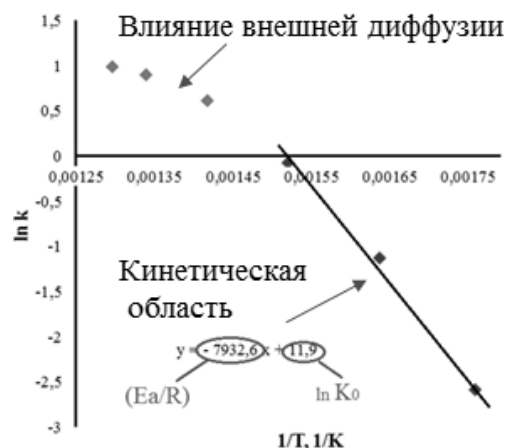


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости окисления SO₂ от обратной температуры

Аппроксимация экспериментальных данных в кинетической области позволила получить уравнение Аррениуса:

$$k_v = 147267 \cdot e^{-\frac{65915}{RT}}, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Поскольку при температурах выше 470 °С процесс окисления диоксида серы переходит в диффузионную область, был проведен расчет с учетом массообменных процессов, методика которого детально изложена в ⁵.

Наблюдаемая константа скорости может быть рассчитана по формуле:

$$k_n = \frac{1}{1/\beta S_{y\partial} + 1/\eta k_v}, \quad (6)$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости реакции;

$S_{y\partial}$ – удельная площадь поверхности катализатора, м⁻¹;

η – степень использования катализатора.

Удельная площадь поверхности катализатора рассчитывается как отношение общей площади поверхности всех слоев ткани к объему блока.

Для пересчета наблюдаемой константы скорости реакции на единицу объема катализатора в наблюдаемую константу скорости на единицу массы катализатора можно использовать формулу:

$$k_v = k_m \cdot \rho_{свк}, \quad (7)$$

где $\rho_{свк}$ – плотность СВК, кг/м³;

k_m – константа скорости реакции на единицу массы катализатора, с⁻¹.

Плотность СВК рассчитывается как масса катализатора к объему каталитического блока: $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ кг} / 1.0067 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 71.5 \text{ кг/м}^3$.

Степень использования катализатора η для реакции первого порядка и условно одномерного (плоского) образца рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{\tan h \varphi}{\varphi}, \quad (8)$$

где φ – модуль Тиле, характеризующий влияние внутренней диффузии:

$$\varphi = d_T \sqrt{\frac{k_m \rho_T}{D}}, \quad (9)$$

где d_T – плотность стеклоткани, кг/м^3 ;
 D – коэффициент диффузии SO_2 в воздухе, $\text{м}^2/\text{с}$;
 d_T – толщина ткани, м.

Влияние внешней диффузии оценивается коэффициентом массообмена:

$$\beta = \frac{ShD}{d_{\text{экв}}^*}, \quad (10)$$

где Sh – критерий Шервуда;
 $d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр канала, м.

Коэффициент диффузии диоксида серы в воздухе определяется по формуле:

$$D = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^2}{P \cdot (V_{\text{возд}}^3 + V_{\text{SO}_2}^3)^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{возд}}} + \frac{1}{M_{\text{SO}_2}}}, \quad (11)$$

где $M_{\text{возд}}$ – молярная масса воздуха, г/моль ;
 M_{SO_2} – молярная масса диоксида серы, г/моль ;
 $V_{\text{возд}}$ – атомный диффузионный объем воздуха, $\text{см}^3/\text{атом}$;
 V_{SO_2} – атомный диффузионный объем диоксида серы, $\text{см}^3/\text{атом}$;
 T – температура, К ;
 P – давление, атм .

Эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}}^*$:

$$d_{\text{экв}}^* = 1,256 \left(\frac{H^3 h_{\Gamma}^3}{H + h_{\Gamma}} \right)^{0,2}, \quad (12)$$

где H – ширина элемента (слоя), м;
 h_{Γ} – высота гофра, м.

Интенсивность массообмена определяет критерий Шервуда Sh :

$$Sh = A Re^m Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (13)$$

где A – параметр в критериальном уравнении;
 m – параметр в критериальном уравнении;
 Re – критерий Рейнольдса, показывающий соотношение силами инерции и силами вязкого трения;
 Sc – критерий Шмидта (соотношение интенсивностей процесса переноса количества движения (импульса) и процесса диффузионного переноса).

Параметры A и m зависят от структуры картриджа катализаторов. Для картриджа с гофрированными сетками критериальное уравнение имеет вид ⁶:

$$Re < 80, \quad Sh = 2.95 \cdot Re^{0.31} Sc^{\frac{1}{3}}; \quad (14)$$

$$Re > 80, \quad Sh = 0.84 \cdot Re^{0.59} Sc^{\frac{1}{3}}. \quad (15)$$

Критерий Рейнольдса может быть рассчитан по уравнению:

$$Re = \frac{v d_{\text{экв}} \rho}{\mu}, \quad (16)$$

где v – скорость потока в картридже, м/с ;
 ρ – плотность среды, кг/м^3 ;
 μ – динамическая вязкость среды, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Эквивалентный диаметр канала рассчитывается по формуле ³:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S_{\text{yd}}}, \quad (17)$$

где ε – доля свободного объема.

Доля свободного объема, рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{\alpha M}{\rho} + n_c d_c + n_T d_T}{h_{\Gamma} + n_c d_c + n_T d_T} - \frac{2d_c}{H}, \quad (18)$$

где M – плотность сетки, кг/м^2 ;
 α – коэффициент удлинения сетки;
 d_c – толщина сетки, м;
 n_c – количество сеток в слое, шт.;
 n_T – количество ткани в слое, шт.;

Толщина сеток и ткани составляют 0.64 и 0.28 мм соответственно.

Удельная площадь поверхности катализатора находится по формуле:

$$S_{\text{yd}} = \frac{\frac{4\alpha M}{d\rho} + 2 + \frac{2h_{\Gamma}}{H}}{h_{\Gamma} + n_c d_c + n_T d_T}, \quad (19)$$

где d – диаметр проволоки сетки, м.

**Расчет коэффициентов массообмена при температуре 20–500 °С
для картриджа с гофром 5 мм**

$T, ^\circ\text{C}$	$D \cdot 10^{-5}, \text{ м}^2/\text{с}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$\mu \cdot 10^{-5}, \text{ Па}\cdot\text{с}$	Sc	Re	Sh	$\beta, \text{ м/с}$	φ	η
21	1.28	1.202	1.84	1.20	62.44	11.30	0.0089	0.0002	1.0
100	1.82	0.948	2.21	1.28	52.05	10.90	0.0123	0.0022	1.0
196	2.57	0.753	2.61	1.35	44.09	10.54	0.0168	0.0163	0.99
295	3.43	0.622	2.98	1.40	38.65	10.24	0.0217	0.0614	0.99
338	3.82	0.579	3.12	1.41	36.83	10.13	0.0239	0.0944	0.99
385	4.27	0.538	3.28	1.43	35.08	10.01	0.0264	0.1419	0.99
433	4.74	0.501	3.43	1.45	33.51	9.91	0.029	0.2029	0.98
474	5.16	0.473	3.56	1.46	32.31	9.82	0.0313	0.2647	0.97
498	5.42	0.458	3.63	1.46	31.65	9.77	0.0327	0.3062	0.97

Плотность и динамическая вязкость среды при различных температурах определяются по формулам:

$$\rho = \frac{PM_{\text{возд}}}{RT}; \quad (20)$$

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C_{\text{возд}}}{T + C_{\text{возд}}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (21)$$

где μ_0 – динамическая вязкость при 291.15 К, Па·с;

Постоянная Сазерленда для воздуха $C_{\text{возд}} = 120$ К.

Критерий Шмидта определяется по формуле:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (22)$$

Необходимо учитывать, что в блоках с гофрированными структурами общая удельная поверхность, омываемая потоком, не равна удельной поверхности катализатора, поскольку большая часть омываемой поверхности приходится на гофрированные структуры. Эквивалентный диаметр канала в картридже для расчетов массообмена определяется по формуле (17).

Рассчитанные значения коэффициентов массообмена и критериев подобия для экспериментального картриджа (с гофрированными структурами элементами 5 мм) при линейной скорости потока 18 л/мин и различных температурах представлены в табл. 1.

По полученным данным видно, что для стекловолокнистых катализаторов модуль Тиле меньше 1, что, как известно из литературных данных, свидетельствует о незначительном влиянии внутридиффузионного торможения.

С учетом полученных данных определены расчетные степени превращения SO_2 :

$$x = 1 - e^{-k_n \tau} \quad (23)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных конверсии диоксида серы от температуры показано на рис. 5.

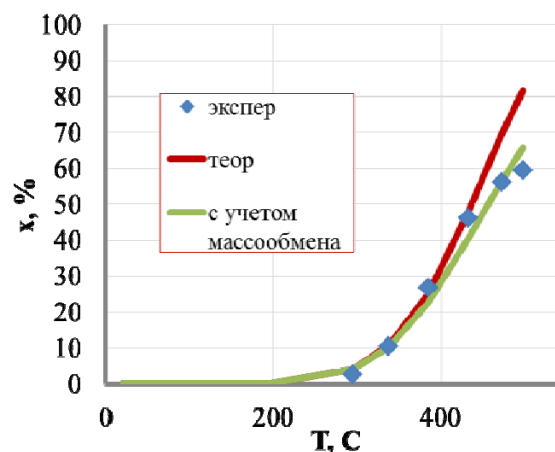


Рис. 5. Экспериментальные и расчетные значения конверсии SO_2 от температуры

Таким образом, предложенная кинетическая модель, учитывающая влияние массообменных процессов при повышенных температурах, обеспечивает соответствие расчетных и экспериментальных данных окисления диоксида серы на Pt/CBK. Средняя относительная погрешность составляет 11% для расчетных данных с учетом массообмена (зеленая кривая на рис. 5). Следует отметить, что при столь низких абсолютных концентрациях SO_2 (200 ppm) данная погрешность сопоставима с инструментальной погрешностью измерений.

Литература

1. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с.
2. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Goncharov V., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Yu., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N. Novel Catalytic Process for Flue Gas Conditioning in Electrostatic Precipitators of Coal-Fired Power Plants // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2010. – V.60. – Pp.1002-1008.
3. Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. – Новосибирск: изд-во НГТУ, 2018. – 204 с.
4. Lopatin S. A., Tsyrl'nikov P. G., Kotolevich Y. S., Mikenin P. E., Pisarev D. A., Zagoruiko A. N. Structured Woven Glass-Fiber IC-12-S111 Catalyst for the Deep Oxidation of Organic Compounds // *Catalysis in Industry*. – 2015. – V.7, №4. – Pp.329-334.
5. Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2023. – V.190. – Pp.255-267.
6. Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. Novel structured catalytic systems – cartridges on the base of fibrous catalysts // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2017. – V.122. – Pp.460-472.

References

1. Vasiliev B.T., Otvagina M.I. *Tekhnologiya sernoy kisloty* [Technology of sulfuric acid]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 384 p.
2. Zagoruiko A., Balzhinimaev B., Vanag S., Goncharov V., Lopatin S., Zykov A., Anichkov S., Zhukov Yu., Yankilevich V., Proskokov N., Hutson N. [Novel Catalytic Process for Flue Gas Conditioning in Electrostatic Precipitators of Coal-Fired Power Plants]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, vol.60, pp.1002-1008.
3. Zagoruyko A.N., Lopatin S.A. *Strukturirovannye kataliticheskiye sistemy na osnove steklovoloknistykh katalizatorov* [Structured catalytic systems based on glass fiber catalysts]. Novosibirsk, NSTU Publ., 2018, 204 p.
4. Lopatin S. A., Tsyrl'nikov P. G., Kotolevich Y. S., Mikenin P. E., Pisarev D. A., Zagoruiko A. N. [Structured Woven Glass-Fiber IC-12-S111 Catalyst for the Deep Oxidation of Organic Compounds]. *Catalysis in Industry*, 2015, vol.7, no.4, pp.329-334.
5. Lopatin S., Elyshev A., Zagoruiko A. [CFD Modelling of the Structured Cartridges with Glass-Fiber Catalysts]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, vol.190, pp.255-267.
6. Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. [Novel structured catalytic systems – cartridges on the base of fibrous catalysts]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017, vol.122, pp.460-472.

Н. Д. Минченков (магистрант)^а, С. К. Чуракова (д.т.н., проф.)^а,
И. Г. Ибрагимов (д.т.н., проф.)^б, С. П. Иванов (д.т.н., проф.)^в

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КПД ПЕРЕКРЕСТНОТОЧНЫХ ТАРЕЛЬЧАТЫХ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ ОТ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ МАССОПЕРЕДАЧИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Нефтехимия и химическая технология»,

^б кафедра «Технология металлов в нефтегазовом машиностроении»,

^в кафедра «Химико-технологические процессы»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, e-mail: nminch02@mail.ru

N. D. Minchenkov, S. K. Churakova, I. G. Ibragimov, S. P. Ivanov

ANALYTICAL DETERMINATION OF THE DEPENDENCE OF THE EFFICIENCY OF CROSS-FLOW TRAY CONTACT DEVICES ON THE PARAMETERS OF THE MASS TRANSFER EQUATION

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; email: nminch02@mail.ru

При описании установившихся массообменных процессов в основном уравнении массопередачи время зачастую опускают, однако опытные данные о работе массообменного оборудования указывают на влияние времени контактирования фаз на массообменную эффективность внутренних контактных устройств. В данной работе основное уравнение массопередачи представляется в дифференциальной форме и интегрируется совместно с выражениями материального баланса массообменного процесса по двум фазам для перекрестноточных тарельчатых контактных устройств, гидродинамическая модель движения потоков на которых для одной из фаз близка к идеальному вытеснению, а для другой – к идеальному смешению. В результате получаются выражения для КПД по Мерффи для каждой из фаз на указанном типе контактных устройств, устанавливающие связь массообменной эффективности с параметрами процесса массопередачи и расходами фаз. Показан прогностический характер полученных зависимостей и их преимущества перед эмпирическими выражениями. Обосновывается необходимость учета времени протекания массообменного процесса, в том числе и установившегося, для определения КПД контактного устройства.

Ключевые слова: время контактирования фаз; КПД по Мерффи; массообменная эффективность; межфазная поверхность; основное уравнение массопередачи; параметры массопередачи; перекрестноточные тарельчатые контактные устройства; режим вытеснения; режим смешения

When describing steady-state mass transfer processes, time is often omitted in the main mass transfer equation, however, experimental data on the operation of mass transfer equipment also indicate the influence of phase contouring time on the mass transfer efficiency of internal contact devices. In this paper, the basic mass transfer equation is presented in differential form and integrated together with the expressions of the material balance of the mass transfer process in two phases for cross-flow tray contact devices, the hydrodynamic model of flow movement on which is close to ideal displacement for one of the phases and ideal mixing for the other. As a result, by means of transformations of the obtained equations, expressions for the Murphy efficiency for each of the phases on the specified type of contact devices are obtained, establishing a relationship between mass transfer efficiency and the parameters of the mass transfer process and the costs of the phases. The prognostic nature of the obtained dependencies and their advantages over empirical expressions are indicated. The necessity of taking into account the time of the mass exchange process, including steady-state, is substantiated in order to determine the efficiency of the contact device, that is, the degree of approximation of concentrations in phases to equilibrium values.

Key words: basic mass transfer equation; cross-flow tray contact devices; displacement mode; interfacial surface; mass transfer efficiency; mass transfer parameters; mixing mode; Murphy efficiency; phase contact time

Дата поступления 21.06.25

Как известно, интенсивность массопередачи, или диффузионный поток, то есть масса вещества, передаваемого через единицу поверхности в единицу времени, прямо пропорциональна движущей силе процесса:

$$m = K \cdot \Delta c, \quad (1)$$

где K – коэффициент массопередачи.

За время τ через поверхность фазового контакта F перейдет масса вещества M :

$$M = K \cdot \Delta c \cdot F \cdot \tau. \quad (2)$$

Уравнение (2) называется основным уравнением массопередачи, и его особенность заключается в том, что в приведенном виде может быть применено для расчета массы вещества, переданного из одной фазы в другую, лишь при постоянной движущей силе. Однако движущая сила может изменяться как во времени, так и в разных точках пространства, через которые проходят взаимодействующие фазы, поэтому в расчетах зачастую пользуются интегральными формами уравнений массоотдачи и массопередачи с усредненным значением движущей силы ¹. Данный подход также может применяться при определении коэффициента массоотдачи в тех случаях, когда известна поверхность раздела фаз, например, в процессах с твердой фазой ². Однако различные методы определения средней движущей силы, во-первых, содержат в себе определенные допущения ³, отклонения реальных процессов от которых становятся причиной погрешности. Во-вторых, использование интегральной формы уравнения массопередачи со средним значением движущей силы не позволяет изучить протекание данного процесса во времени и влияние времени взаимодействия фаз, то есть, условного времени их пребывания в массообменном устройстве, на степень приближения концентраций в них к равновесию, тогда как опытные данные косвенно свидетельствуют о влиянии времени контакта фаз на эффективность массопередачи в реальных массообменных аппаратах ⁴. Указывается на опытное наблюдение повышения эффективности ректификационных тарелок при увеличении высоты переливной перегородки, что связывают с задержкой жидкости на тарелке ⁵. Поэтому представляет интерес определение характера зависимости эффективности работы контактных устройств от параметров, входящих в уравнение массопередачи, в том числе от времени контакта фаз.

Материалы и методы

Для установления этой зависимости целесообразно перейти к дифференциальным формам

уравнения массопередачи для двух контактирующих фаз по аналогии с первым законом Фика:

$$dM = K \cdot (y^* - y) \cdot dF \cdot d\tau; \quad (3)$$

$$dM = K \cdot (x - x^*) \cdot dF \cdot d\tau. \quad (4)$$

Для изучения влияния различных параметров на процесс массопередачи рассмотрим процесс массопереноса через бесконечно малую поверхность dF за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$ (рис. 1).

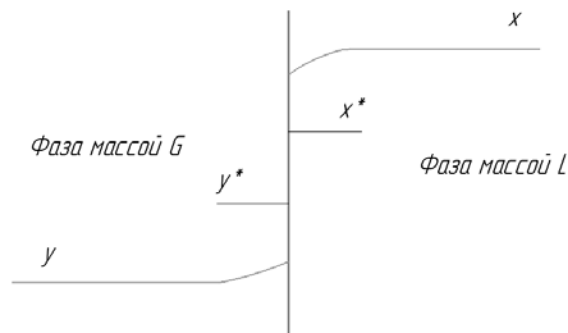


Рис. 1. Схема процесса массопередачи

Выразим материальный баланс процесса массопередачи относительно фазы G . В этом случае бесконечно малое приращение массы вещества выражается через уравнение (3). С другой стороны, массу можно выразить через изменение концентрации в пределах самой фазы:

$$dM = G dy. \quad (5)$$

Приравняв правые части выражений (3) и (5) и разделяя переменные, получаем:

$$\frac{G}{K} \cdot \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y^* - y} = \int_0^{\tau} d\tau \int_0^F dF, \quad F = \text{const}, \tau = \text{const}, \quad (6)$$

В работе ⁶ рассматривается влияние площади межфазной поверхности на процесс массопереда-

чи, и уравнение, содержащее интеграл $\int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{y^* - y}$, аналитически интегрируется для случая, когда вторая фаза (жидкость) полностью перемешана, при этом рассматриваемая фаза (газ) движется в режиме идеального вытеснения. Действительно, при движении второй фазы в проточном режиме идеального смешения концентрация перераспределяемого вещества в ней будет постоянной в каждой точке, соответственно, постоянной будет и равновесная концентрация y^* в другой фазе. Рассматривая модель, в которой исследуемая фаза движется в режиме идеального вытеснения, вторая фаза движется по модели идеального смешения, интегрируем дифференциальное уравнение (6):

$$\frac{G}{K} \cdot \ln \frac{y^* - y_n}{y^* - y_k} = \tau F. \quad (7)$$

Перегруппируем множители, проведем операцию потенцирования и возведем правую и левую части уравнения в степень (-1):

$$\frac{y^* - y_k}{y^* - y_n} = \exp \left[-\frac{KF\tau}{G} \right]. \quad (8)$$

Вычтем левую часть уравнения (8) из единицы:

$$1 - \frac{y^* - y_k}{y^* - y_n} = \frac{y_k - y_n}{y^* - y_n} = E_y. \quad (9)$$

Полученная дробь представляет собой КПД по Мерффри для фазы G по рассматриваемому компоненту, который является критерием оценки массообменной эффективности работы контактного устройства⁷, то есть

$$E_y = 1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{G} \right]. \quad (10)$$

Выражение (10) устанавливает экспоненциальный характер зависимости эффективности контактной ступени от времени контакта двух фаз для случая, когда фаза, для которой вычисляется КПД, движется в режиме вытеснения, а вторая фаза в режиме смешения. Из него следует, что при прочих равных условиях КПД по Мерффри будет больше для той контактной ступени, время пребывания фазы на которой будет больше. Это является логичным следствием основного уравнения массопередачи, согласно которому за большее время контакта большая масса вещества успеет перейти из одной фазы в другую, а значит, концентрация этого вещества в большей степени приблизится к равновесной. Из полученной формулы также следует, что при прочих равных условиях КПД контактной ступени будет тем больше, чем меньше расход фазы, для которой рассчитывается КПД. Это объясняется тем, что при переходе одной и той же массы вещества в две фазы с разными массами, концентрация сильнее изменится и в большей степени приблизится к равновесию в той фазе, общая масса которой меньше.

Необходимо также определить зависимость КПД по рассматриваемому компоненту для фазы, движущейся в режиме идеального смешения, в то время как вторая фаза движется по модели идеального вытеснения. В этом случае концентрация вещества в фазе L , которая полностью перемешана, одинакова по всему ее объему в пределах одного контактного уровня, и равна x_k . При этом равновесная концентрация x^* переменна в различных точках и зависит от концентрации перерас-

пределяемого компонента во второй фазе, которая движется по модели вытеснения. Приравняем приращения массы компонента в фазе G к количеству вещества, перенесенному из фазы L :

$$Gdy = K \left(x_k - \frac{y}{k_i} \right) dF d\tau. \quad (11)$$

Будем считать, что равновесные концентрации компонента в этих фазах линейно связаны. Разделяя переменные, получаем:

$$G \int_{y_n}^{y_k} \frac{dy}{x_k - \frac{y}{k_i}} = K \int_0^\tau d\tau \int_0^F dF. \quad (12)$$

Решением данного дифференциального уравнения является выражение:

$$\ln \left(\frac{x_k - \frac{y_k}{k_i}}{x_k - \frac{y_n}{k_i}} \right) = -\frac{KF\tau}{Gk_i}. \quad (13)$$

Потенцирование и вычитание обеих частей полученного уравнения из единицы приводит к выражению:

$$\frac{\frac{1}{k_i}(y_k - y_n)}{x_k - \frac{y_n}{k_i}} = 1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{Gk_i} \right]. \quad (14)$$

При этом материальный баланс по компоненту для обеих фаз выражается следующим образом:

$$L(x_n - x_k) = G(y_k - y_n). \quad (15)$$

Отсюда следует:

$$\frac{x_n - x_k}{x_k - \frac{y_n}{k_i}} = \frac{Gk_i}{L} \left(1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{Gk_i} \right] \right). \quad (16)$$

Учитывая, что $\frac{y_n}{k_i} = x^*$, приведем обратное выражение:

$$\frac{x_k - x^*}{x_n - x_k} = \frac{L}{Gk_i \left(1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{Gk_i} \right] \right)}. \quad (17)$$

Прибавив единицу к правой и левой части уравнения (17), получаем:

$$E_x = \frac{x_n - x_k}{x_n - x^*} = \frac{Gk_i \left(1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{Gk_i} \right] \right)}{Gk_i \left(1 - \exp \left[-\frac{KF\tau}{Gk_i} \right] \right) + L}. \quad (18)$$

Уравнение (18) представляет собой выражение для КПД по i -му компоненту для фазы, движущейся в режиме идеального смешения, тогда как вторая фаза движется в режиме идеального вытеснения.

Гидродинамическая модель, в которой одна фаза на контактном устройстве движется в режиме смешения (жидкость), а другая – в режиме вытеснения (газ), близка к процессу движения фаз на клапанных и колпачковых перекрестноточных барботажных тарелках⁸, особенно при небольшом диаметре этих тарелок.

Результаты и их обсуждение

В работах^{9–11} описание КПД контактного устройства по Мерффи по i -ому компоненту ограничивается формулой:

$$E_y = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}}. \quad (19)$$

Подход к представлению и анализу КПД контактного устройства, изложенный в данной работе, отличается от выражения (19) своим прогностическим характером. Формула (19) позволяет определить КПД контактной ступени лишь по результатам ее работы и измерения концентраций входящих и выходящих потоков, что представляет значительные практические трудности. При этом она не позволяет оценить КПД на этапе проектирования контактного устройства. В то же время формулы (10) и (18) связывают КПД перекрестноточного тарельчатого контактного устройства как с физическими свойствами компонентов (диффузионные свойства выражены в коэффициенте массопередачи, а характеристики температурной зависимости давления насыщенных паров, если речь идет о процессах взаимодействия пара и жидкости – в константе фазового равновесия), так и с условиями протекания и взаимодействия фаз на данном контактном устройстве (расход фаз, время контакта, площадь межфазной поверхности, температура и давление процесса).

Известны работы, в которых предлагаются различные способы определения КПД контактных устройств. Они основаны на использовании эмпирических формул¹², а также на аналогиях переноса импульса и массы в барботажном слое на тарелках⁷. Использование эмпирических формул позволяет достаточно просто сделать приближенный прогноз эффективности контактных устройств, однако эти формулы зачастую не учитывают индивидуальность равновесных свойств компонентов, что снижает их адекватность. Также во многих рассмотренных исследованиях анализи-

руются методы определения КПД только по газовой фазе при условии, что жидкость идеально перемешана¹², в то время как массообменная эффективность контактного устройства по жидкой фазе является не менее важной характеристикой, влияющей на эффективность разделения, и вычисляется по другим формулам по причине существенных различий в гидродинамических моделях движения этих фаз, что было продемонстрировано в данной работе. В некоторых случаях предлагается использовать формулы, дающие общий КПД по газовой и жидкой фазам¹² что также не отражает существенные различия в движении жидкостей и газов на контактном устройстве. Наконец, в формулах для определения КПД, приведенных в существующих работах, не учитывается время контактирования фаз, хотя прямое влияние этого параметра на массообменный процесс следует из основного уравнения массопередачи и косвенно - из закона Фика.

В некоторых формулах делается поправка на увеличение пути жидкости на тарелке¹². Очевидно, что из двух контактных устройств, при прохождении через которые одинаковых потоков газовой и жидкой фаз возникает межфазная поверхность одинаковой площади, массообменная эффективность будет выше у того контактного устройства, конструкция которого обеспечивает более длительное контактирование данных фаз. С физической точки зрения влияние времени контактирования на эффективность массопередачи объясняется конечностью скоростей движения частиц перераспределяемого компонента при их диффузии в пределах фаз и через межфазную поверхность, вследствие чего за большее время контакта большее количество вещества успевает перейти из одной фазы в другую и тем самым в большей степени приблизить концентрацию к равновесному значению.

Еще одним практически значимым выводом, следующим из формулы (18), является теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемого факта снижения КПД перекрестноточных тарельчатых контактных устройств в нижней части массообменных колонн¹³. Тарелки в нижней части ректификационных колонн работают в условиях завышенного расхода жидкости. Из формулы (18) при этом следует, что при прочих равных условиях КПД тарельчатого контактного устройства по жидкой фазе, модель движения которой близка к модели идеального смешения, тем меньше, чем больше расход указанной жидкой фазы, что подтверждает опытное наблюдение.

Таким образом, совершенствование модели определения эффективности перекрестноточных тарельчатых контактных устройств, применяе-

мых в массообменных аппаратах, является важной задачей развития подходов к проектированию технологического оборудования. Из полученных формул для КПД по Мерффри для данного типа контактных устройств следует, что эффективность контактного устройства индивидуальна для каждого вещества в каждой из фаз, эта индивидуальность объясняется специфичностью равновесных и диффузионных свойств веществ, а также расходом фазы и технологическими параметрами процесса. Константа фазового равновесия каждо-

го компонента зависит от температуры и давления, а коэффициент массопередачи – от диффузионных свойств веществ, температуры и гидродинамической обстановки на контактном устройстве. Получение формул, позволяющих оценить массообменную эффективность контактного устройства на этапе разработки оборудования повышает надежность проектирования и создает условия для рационального развития новых технологий и аппаратов.

Литература

1. Кафаров В.В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1972. – 496 с.
2. Петрушка И.М., Гумницкий Я.М., Мальованный М.С. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции красителя анионного красного 8С на глауконите // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т.47, №2. – С.191.
3. Саевич Н.П., Калишук Д.Г., Чиркун Д.И. Сравнение различных методов расчета средней движущей силы массопередачи при абсорбции // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2017. – №2(199). – С.209-214.
4. Пилугин В.В., Нестеров И.Д., Чуракова С.К., Богатых К.Ф. Разработка и промышленная реализация энергосберегающей технологии частичного отбензинивания нефти в перекрестноточной насадочной колонне на установках ЭЛОУ-АВТ и ЭЛОУ-АВТ-3 ОАО «Орскнефтеоргсинтез» // Баш. хим. ж. – 2009. – Т.16, №2. – С.43-46.
5. Полянский А.В., Блиничев В.Н., Чагин О.В. Критерии оценки эффективности работы ректификационных колонн // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т.59, №1. – С.3-8.
6. Елизаров В.И., Елизаров Д.В., Мерзляков С.А., Дьяконов С.Г. Определение эффективности колонных массообменных аппаратов на основе аналогии переноса импульса и массы в барботажном слое на тарелках // Теоретические основы химической технологии. – 2012. – Т.46, №5. – С.483.
7. Долгова А.Н., Лаптева Е.А. Определение эффективности массообменных тарелок колонных аппаратов с учетом неравномерности распределения // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2013. – №6. – С.283-309.
8. Самойлов Н.А., Мнушкин И.А., Мнушкина О.А. Границы реализации совмещенных реакционно-ректификационных процессов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52, №12. – С.97-102.
9. Емельянов А.Б., Мальцев М.В., Попов В.Б. Определение эффективности тарельчатых массообменных аппаратов применяемых в нефтехимическом производстве // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2017. – Т.79, №2(72). – С.176-179.
10. Sadeghifar H. Simple and rapid determination of effective Murphree component efficiencies for operating absorbers, strippers and distillation columns filled with any type of trays // Separation and Purification Technology. – 2015. – №139. – Pp.104-108.

References

1. Kafarov V.V. Osnovy massoperedachi [Fundamentals of mass transfer]. Moscow, "Vysshiaia shkola" publ., 1972. 496 p.
2. Petrushka I.M., Gumnitskii Y.M., Malovanyi M.S. [External diffusion kinetics of the adsorption of anionic red 8C dye on glauconite]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2013, vol.47, no.2, pp.144-148.
3. Saevich N.P., Kalishuk D.G., Chirkun D.I. *Sravnienie razlichnykh metodov rascheta srednei dvizhushchei sily massoperedachi pri absorptsii* [Comparison of different methods for calculating the average driving force of mass transfer during absorption]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geoekologiya* [Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geocology], 2017, no.2(199), pp.209-214.
4. Pilyugin V.V., Nesterov I.D., Churakova S.K., Bogatykh K.F. *Razrabotka i promyshlennaya realizatsiya energosberegayushchey tekhnologii chastichnogo otbenzinivaniya nefti v perekrestnotochnoy nasadochnoy kolonne na ustanovkakh ELOU-AVT i ELOU-AVT-3 OAO «Orsknefteorgsintez»* [Development an industrial implementation of the energy saving technology of partial gasoline-conversion of petroleum in a cross-flow packing column ELOU-AVT and ELOU-AVT-3 at JSC «Orsknefteorgsintez»]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2009, vol.16, no.2, pp.43-46.
5. Polyanskiy A.V., Blinichev V.N., Chagin O.V. *Kriterii otsenki effektivnosti raboty rektifikatsionnykh kolonn* [Criteria for assessing the efficiency of distillation columns]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2016, vol.59, no.1, pp.3-8.
6. Elizarov V.I., Elizarov D.V., Merzlyakov S.A., D'yakonov S.G. [Calculating the efficiency of mass transfer columns based on analogy of momentum and mass transport in bubbling layer on trays]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2012, vol.46, no.5, pp.429-436.
7. Dolgova A.N., Lapteva E.A. *Opredelenie effektivnosti massoobmennyykh tarelok kolonnykh apparatov s uchetom neravnomernosti raspredeleniya* [Determination of the efficiency of mass transfer plates of column apparatuses, taking into account the uneven distribution]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftgazovoe delo* [Electronic scientific journal Oil and Gas Business], 2013, no.6, pp.283-309.
8. Samoilov N.A., Mnushkin I.A., Mnushkina O.A. *Granitsy realizatsii sovmeshchennykh reaktionno-rektifikatsionnykh protsessov* [The boundaries of the implementation of combined reaction-rectification

11. Vazquez-Esparragoza J.J., Polasek J.C., Hernandez-Valencia V.N., Hlavinka M.W., Bullin J. A simple application of murphree tray efficiency to separation processes // *Chemical Engineering Communications*. – 1997. – V.160, №1. – Pp.91-101.
12. Елизаров Д.В., Елизаров В.В., Мерзляков С.А. Выбор оптимальных конструктивных параметров ситчатых и клапанных тарелок ректификационных аппаратов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т.16, №12. – С.187-190.
13. Шевченко А.В., Ахметов Р.Ф., Набиева А.Р., Шамова Н.А. Анализ эффективности работы внутренних контактных устройств ректификационных колонн // *Баш. хим. ж.* – 2025. – Т.32, №1. – С.75-78.
9. Emelyanov A.B., Maltsev M.V., Popov V.B. *Opredeleniye effektivnosti tarel'chatykh massoobmennyykh apparatov primenyayemykh v neftekhimicheskoy proizvodstve* [Determination of the efficiency of plate mass transfer devices used in petrochemical production]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2017, vol.79, no.2(72), pp.176-179.
10. Sadeghifar H. [Simple and rapid determination of effective Murphree component efficiencies for operating absorbers, strippers and distillation columns filled with any type of trays]. *Separation and Purification Technology*, 2015, no.39, pp.104-108.
11. Vazquez-Esparragoza J.J., Polasek J.C., Hernandez-Valencia V.N., Hlavinka M.W., Bullin J. [A simple application of murphree tray efficiency to separation processes]. *Chemical Engineering Communications*, 1997, vol.60, no.1, pp.91-101.
12. Elizarov D.V., Elizarov V.V., Merzlyakov S.A. *Vybor optimal'nykh konstruktivnykh parametrov sitchatykh i klappannykh tarelok rektifikatsionnykh apparatov* [Selection of optimal design parameters of sieve and valve trays of rectification apparatuses]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.12, pp.187-190.
13. Shevchenko A.V., Akhmetov R.F., Nabieva A.R., Shamova N.A. *Analiz effektivnosti raboty vnutrennikh kontaktnykh ustroystv rektifikatsionnykh kolonn* [Analysis of the efficiency of internal contact devices of distillation columns]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2025, vol.32, no.1, pp.75-78.

А. В. Рухов (д.х.н., проф.), О. В. Черникова (асп.), Е. Ю. Образцова (к.т.н., доц.)

МОДИФИЦИРОВАННОЕ КРИТЕРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ КОНВЕКТИВНОЙ МАССООТДАЧИ В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИОННО-ЩЕЛОЧНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ТУРБИННОГО МАСЛА

*Тамбовский государственный технический университет, кафедра «Химии и химической технологии»,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5; e-mail: nikif83@mail.ru*

A. V. Rukhov, O. V. Chernikova, E. Yu. Obratsova

MODIFIED CRITERION EQUATION OF CONVECTIVE MASS TRANSFER IN THE PROCESS OF ADSORPTION- ALKALINE REGENERATION OF TURBINE OIL

*Tambov State Technical University
106/5 Sovetskaya Str., Tambov, 392000, Russia; e-mail: nikif83@mail.ru*

Исследована кинетика процесса массообмена в процессе регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С эффективным адсорбционно-щелочным методом в емкостном аппарате с перемешивающим устройством с использованием комплексного поглотителя на основе цеолита NaX. Экспериментально определены зависимости коэффициента эффективной массоотдачи от условий механического перемешивания и концентрации гидроксида калия в составе комплексного поглотителя. Установлен вид и определены коэффициенты критериального уравнения для расчета коэффициента эффективной массоотдачи процесса регенерации отработанного турбинного масла в аппарате с механическим перемешивающим устройством адсорбционно-щелочным методом. Проведена модернизация полученного критериального уравнения, позволяющая учитывать вклад химической реакции нейтрализации продуктов окисления при регенерации отработанного турбинного масла при контроле внешнEDIффузионной области процесса. Сравнение результатов расчета коэффициента эффективной массоотдачи по предложенному критериальному уравнению показывает хорошее согласование с результатами экспериментальных исследований, расхождение не превышает 10.4%. Полученное критериальное уравнение может быть использовано для выполнения технологических и оптимизационных расчетов процессов и аппаратов регенерации отработанного турбинного масла адсорбционно-щелочным методом.

Ключевые слова: конвективный массообмен; кинетика; коэффициент эффективной массоотдачи; критериальное уравнение; турбинное масло

The kinetics of the mass transfer process during the regeneration of TP-22C brand spent turbine oil by an effective adsorption-alkaline method in a capacitive apparatus with a mixing device using a complex absorber based on NaX zeolite is studied. The dependences of the effective mass transfer coefficient on the conditions of mechanical mixing and the concentration of potassium hydroxide in the composition of the complex absorber have been experimentally determined. The type and coefficients of the criterion equation for calculating the effective mass transfer coefficient of the spent turbine oil regeneration process in an apparatus with a mechanical mixing device by the adsorption alkaline method are established. The obtained criterion equation has been upgraded to take into account the contribution of the chemical reaction of the neutralization of oxidation products during the regeneration of spent turbine oil during external diffusion process control. A comparison of the results of calculating the effective mass transfer coefficient according to the proposed criterion equation shows good agreement with the results of experimental studies, the discrepancy does not exceed 10.4%. The obtained criterion equation can be used to perform technological and optimization calculations of processes and devices for the regeneration of spent turbine oil by the adsorption-alkaline method.

Key words: convective mass transfer; kinetics; effective mass transfer coefficient; criterion equation; turbine oil

Дата поступления 25.04.25

Адсорбция находит широкое применение в химической технологии, в частности, в очистке отработанного масла от примесей¹. Качество масла имеет большое значение для функционирования оборудования, механизмов и для здоровья человека, поэтому большое внимание уделяется повышению эффективности очистки. Из множества методов очистки отработанного масла наиболее распространенными и эффективными являются сорбционные. Эффективность адсорбционной очистки достаточно высока и зависит от химической природы адсорбента, его структуры и величины адсорбционной поверхности. Большое значение в последние годы для очистки масла придает синтетическим сорбентам.

Актуальность изучения кинетики процесса сорбции для расчета аппарата обусловлена тем, что изменение концентрации, температуры и других параметров оказывает непосредственное влияние на качественные показатели адсорбционного процесса². Для расчета динамики адсорбции с помощью уравнений сорбции нужно знать параметры, которые определяются в ходе трудоемких экспериментов. Поэтому более простым и доступным подходом считается расчет на базе параметров кинетики адсорбции, в частности, диффузионных и массообменных характеристик процесса^{3,4}.

Общее сопротивление массопереносу определяется процессом внешней массоотдачи или процессом внутренней диффузии от поверхности гранулы в ее центр и обратно. Кинетика внешней массоотдачи зависит от площади поверхности контакта фаз, условий на границе раздела фаз (на поверхности гранулы) и описывается коэффициентом массоотдачи. Кинетика внутридиффузионного переноса определяется коэффициентом внутренней диффузии, который в зависимости от условий осуществления процесса может рассматриваться как коэффициент нормальной (кнудсеновской), поверхностной, а также активированной диффузии^{5,6}.

Кинетику процесса адсорбции между жидкой и твердой фазами, отражающих процесс конвективной диффузии, невозможно рассчитать без кинетических коэффициентов. При конвективной диффузии количество переносимого вещества из фазы, отдающей вещество, к поверхности раздела фаз пропорционально поверхности фазового контакта, времени, частной движущей силе, т.е. разности концентрации распределяемого вещества в фазе и у поверхности раздела. Коэффициент массоотдачи является не физической константой, а кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения), связанных

с физическими свойствами фазы, а также с геометрическими факторами, определяемыми конструкцией и размерами массообменного аппарата⁷.

Экспериментальное определение коэффициентов массоотдачи является достаточно сложной задачей, поскольку трудно ослабить влияние внутренней диффузии извлекаемого компонента в адсорбенте (для этого необходимо использовать слой адсорбента с максимальной поверхностью и минимальной толщиной) и необходимо измерять значения искомых параметров на границе раздела фаз. Поэтому на практике широко используют критериальные уравнения для соответствующих условий осуществления процесса адсорбции⁸⁻¹⁰.

Основное требование, выдвигаемое при моделировании с помощью теории подобия - это подобие дифференциальных уравнений, описывающих процесс, при выполнении условий, характеризующих определенное явление. Проведенный анализ литературы по моделированию адсорбционных процессов показал, что в рассмотренных моделях принимаются различные допущения. В неравновесных изотермических моделях принимается, что процесс сорбции определяется равновесной емкостью адсорбента и кинетическим параметром (коэффициентом) массоотдачи¹⁰. В работе¹¹ принимается, что скорость сорбции лимитируется механизмом внешней диффузии (адсорбция молекул адсорбтива осуществляется на поверхности и в объеме пор адсорбента). В работе¹² учитывается диффузия в твердой фазе, однако, необходимость ее учета не обосновывается.

Решение математической модели заключается в подборе соответствующих уравнений для описания рабочего режима процесса адсорбции. Элементарным законом, которому подчиняется перенос распределяемого вещества из одной фазы в другую, является закон массоотдачи (закон Шукарева)¹³.

При разработке адсорбционных установок требуются достоверные данные по физико-механическим и массообменным характеристикам объекта исследования, в частности, коэффициента внешней массоотдачи. Для расчета коэффициента массоотдачи β необходимо, чтобы процесс лимитировался внешней диффузией и была известна концентрация распределяемого вещества у поверхности сорбента.

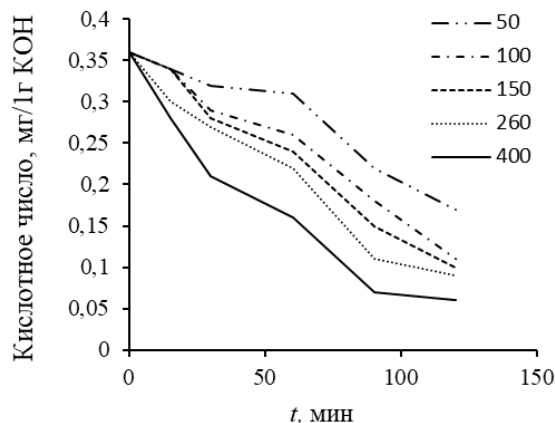
Материалы и методы

Необходимо провести экспериментальное исследование кинетики процесса регенерации турбинного (ТП-22С) масла комбинированным адсорбционно-щелочным методом с использованием цеолита NaX с нанесенным на его поверхность гидроксидом калия концентрацией 0.1; 0.5;

1.0; 5.0 % мас. от массы цеолита. Провести исследование влияния типа сорбента на изменение кислотного числа.

Сорбент готовился по следующей методике. Исходный цеолит NaX с размером сферических гранул от 1.6 до 2.5 мм, средним размером пор 0.9-1.0 нм, средней удельной поверхностью по методу БЭТ 1030 м²/г прокаливался при температуре 450 °С в течение 4 ч, после чего охлаждался до комнатной температуры в эксикаторе. На следующем этапе по 50 г цеолита засыпалось в галтовочную машину барабанного типа КТ-6808 с добавлением 2.5; 0.5; 0.25; 0.05 г КОН для получения модифицированного сорбента, содержащих 5, 1, 0.5, 0.1 % мас. щелочи. Барабан призматический с диаметром 150 мм. Время обработки 10 мин с реверсом каждые 30 с. Полученный сорбент хранили в плотно закрывающихся полиэтиленовых контейнерах.

Отработанное турбинное масло в количестве 150 г наливалось в химический стакан объемом 250 мл, а стакан устанавливался в жидкостный термостат. После прогрева масла до рабочей температуры в него прибавлялось 15 г сорбента. Перемешивание в стакане осуществлялось при помощи двухлопастной мешалки диаметром 55 мм с верхним приводом. Частота перемешивания 50, 100, 150, 250 и 400 об/мин. Исследование проводилось в пять серий по 3 эксперимента в серии. Четыре серии с модифицированным сорбентом, содержащим 5, 1, 0.5, 0.1% мас. КОН, от массы сорбента. Пятая серия – контрольная с не модифицированным сорбентом. В моменты времени 15, 30, 60, 90, 120 мин от момента прибавления сорбента, отбирались пробы для измерения кислотного числа. Кислотное число определяли по ГОСТ 5985-2022. Исходное значения кислотного числа отработанного турбинного масла ТП-22С составляет 0.36 мг/1 г КОН. Исследование кинетики для каждой серии проводилось 2 раза при температуре термостата 25, 28, 32 и 35 °С. Результаты измерений по сериям усреднялись по методу среднеарифметического.



Зависимость изменения среднего значения кислотного числа турбинного масла от времени для сорбента не модифицированного щелочью представлена на рис. 1.

Далее провели серию экспериментальных исследований с использованием модифицированных сорбентов (5, 1, 0.5, 0.1 % мас. КОН), получив зависимости кислотного числа от процесса перемешивания в тех же условиях (рис. 2).

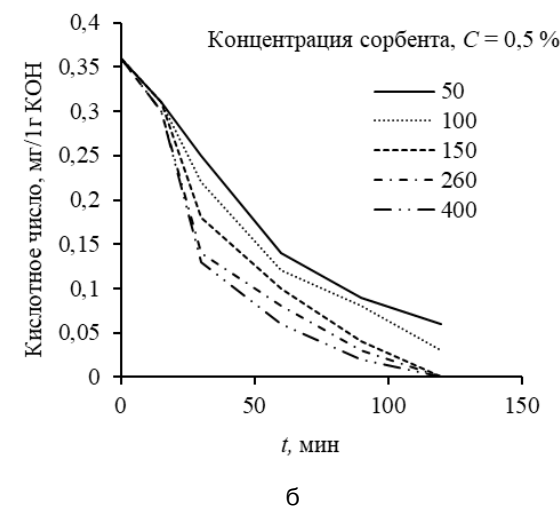
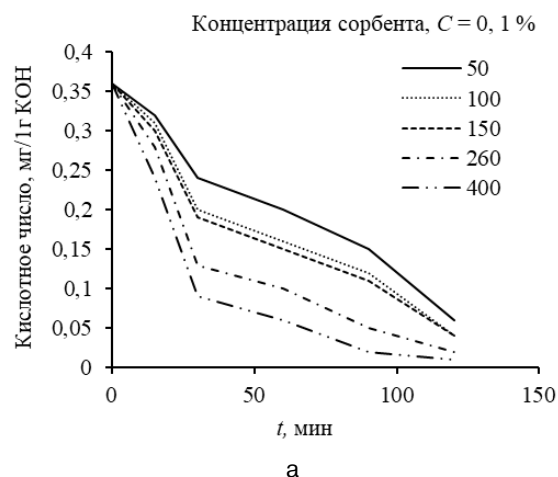


Рис. 1. Кинетика процесса раскисления отработанного турбинного масла (без учета концентраций)

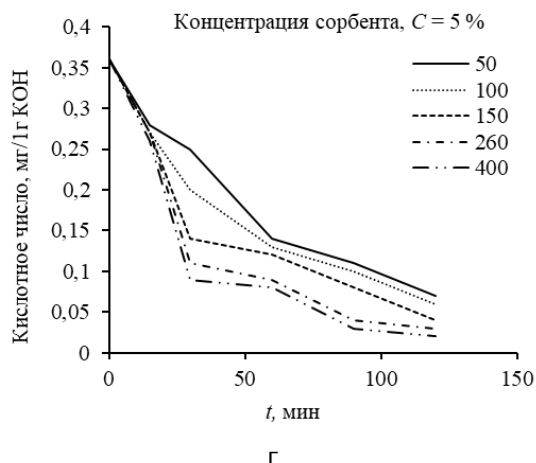


Рис. 2. Кинетика процесса раскисления отработанного турбинного масла при различной частоте перемешивания, об/мин с учетом концентрации: *a* – 0.1%; *б* – 0.5%; *в* – 1%; *г* – 5% соответственно

Результаты и их обсуждение

На основании ранее проведенных экспериментальных исследований регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С установлено, что скорость процесса лимитируется внешней конвективной диффузией.

Как видно из графика (рис. 1), наблюдается монотонная зависимость снижения кислотного числа с применением немодифицированного сорбента (частота вращения 50, 100, 150, 250 и 400 об/мин). С увеличением частоты перемешивания процесс снижения кислотного числа повышается, но не значительно.

Как видно из графика (рис. 2), на начальных этапах (время обработки до 30 мин) разница в применяемых сорбентах практически отсутствует. Даже сорбенты с содержанием гидроксида натрия 0.1 и 0.5 % мас. показывают незначительные результаты, которые можно объяснить капсулированием поверхности цеолита гидроксидом калия, для других модифицированных образцов данный эффект компенсируется значительным содержанием КОН. При дальнейшей обработке модифицированные сорбенты показывают лучшую эффективность по удалению низкомолекулярных продуктов окисления. Для образцов, содержащих 1 и 5 % мас. КОН, на этапе 30 мин перемешивания идет стремительное уменьшение кислотного числа, что говорит о выходе процесса раскисления на равновесное состояние. Анализ данной зависимости позволяет сделать вывод, что применение на практике концентрации гидроксида более 1 % мас. не целесообразно из-за невыгодного перерасхода щелочи. Рекомендуемое время обработки 120 мин.

Установили, что скорость массопереноса возрастает с увеличением частоты вращения мешалки.

Причем на скорость влияет только перемешивание. Лимитирующей стадией, определяющей скорость кинетики процесса, является диффузия (внешняя конвективная). Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции возможно, проведя серию экспериментов. Так как кинетику процесса возможно описать внешней массоотдачей, то для решения этой задачи необходимо разработать математическую модель процесса конвективной диффузии.

Поскольку количество вещества, перемещающегося из фазы к границе раздела фаз, определяется уравнением:

$$dM = -D \frac{\partial C}{\partial \tau} dF d\tau \quad (1)$$

где M – количество продиффундировавшего вещества, кг;

$\frac{\partial C}{\partial \tau}$ – градиент концентрации в направлении

диффузии, $(\text{кг}/\text{м}^3)/\text{м}^2$;

F – площадь слоя, через который происходит диффузия вещества, м^2 ;

τ – время, ч;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{ч}$,

то у поверхности раздела фаз это же количество вещества перемещается в другую фазу за счет внешней диффузии и определяется уравнением:

$$dM = \beta dF d\tau \Delta c \quad (2)$$

где F – поверхность фазового контакта, м^2 ;

c – частная движущая сила процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$;

β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$.

Математическую формулировку граничных условий можно записать в виде (3):

$$\beta(C_{zp} - C_0) = D \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (3)$$

где C_{zp} – концентрация компонента на границе раздела фаз, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_0 – концентрация компонента в основной массе потока-носителя, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Преобразование уравнения (3) и замена неизвестного значения производной на пропорциональное отношение разности концентраций $(C_{zp} - C_0)$ к характерному геометрическому размеру системы l приводит к уравнению (4), результатом которого является диффузионный критерий Шервуда:

$$\beta(C_{zp} - C_0) = D \frac{\partial C}{\partial \tau} \sim \frac{\beta(C_{zp} - C_0)}{D(C_{zp} - C_0)} = \frac{\beta l}{D} = Sh_D, \quad (4)$$

где Sh_D – мера отношения интенсивности массоотдачи от поверхности к интенсивности диффузионного переноса.

Экспериментальные данные по определению коэффициентов массоотдачи обрабатывали и представили в виде зависимости диффузионного критерия Шервуда от определяющих критериев Рейнольдса и Шмидта.

$$Sh_D = f(Re, Sc); \quad (5)$$

$$Re = \frac{d_m^2 \cdot n}{\nu}; \quad (6)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (7)$$

где d – диаметр мешалки, м;
 n – частота вращения мешалки, с⁻¹;
 ν – кинематическая вязкость среды, Н·с/м².

Зависимость может быть представлена в степенной форме в виде критериального уравнения:

$$Sh_D = a Re^b Sc^c; \quad (8)$$

Так как предлагаемое критериальное уравнение выводится для постоянного размера сферических частиц комплексного поглотителя, можно принять допущение о пропорциональности Re и критериального числа Рейнольдса. А ввиду того, что средняя окружная скорость в аппарате, определяемая частотой вращения привода, связана с диаметром мешалки через гидродинамический критерий подобия, можно допустить, что $Re \sim Re_u$, и переходя к тождеству, получить:

$$Re = x Re_u^b Sc^c. \quad (9)$$

В этом случае уравнение (8) примет вид:

$$Sh_D = a' Re_u^b Sc^c, \quad (10)$$

где $a' = ax$.

Значения коэффициентов критериального уравнения a' , b , c определены в результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 3. Обработка осуществлялась с использованием метода наименьших квадратов с использованием математического пакета MathCad.

В результате математической обработки экспериментальных данных было получено критериальное уравнение:

$$Sh = 0.0052 Re_u^{0.808} Sc^{0.038}. \quad (11)$$

Критерий Шервуда характеризует подобие процессов массообмена вблизи границы раздела фаз и показывает соотношение между потоком вещества, переносимым совместно конвекцией и диффузией в ядре потока, и молекулярной диффузией в пограничном слое.

Для учета влияния концентрации гидроксида калия в составе комплексного поглотителя нами предлагается следующий вид критериального уравнения:

$$Sh = 0.0052 Re_u^b Sc^c (1 + dC^e), \quad (12)$$

где C – концентрация КОН, % мас.

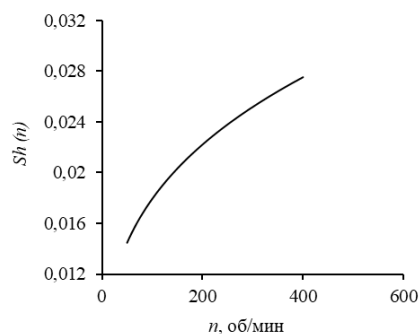


Рис. 3. Зависимость критерия Шервуда от частоты вращения мешалки, об/мин

Значения коэффициентов критериального уравнения d , e определены в результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 4. Обработка осуществлялась с использованием метода наименьших квадратов с использованием математического пакета MathCad:

$$Sh' = 0.0052 Re_u^{0.808} Sc^{0.038} (1 + 1.429 C^{0.104}). \quad (13)$$

Результаты экспериментального исследования, представленные в виде обобщенных переменных $Sh(C, n)$ (рис. 4), указывают на рост критериев Шервуда и Рейнольдса с увеличением частоты перемешивания и концентрации сорбента:

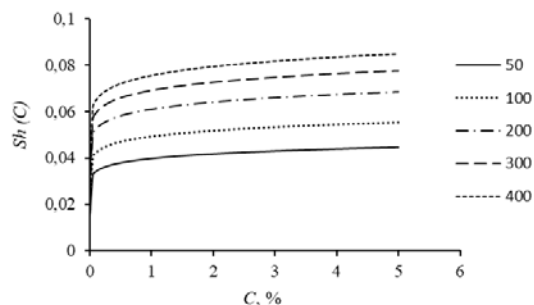


Рис. 4. Зависимость критерия Шервуда (Sh) от концентрации сорбента (%) и частоты вращения мешалки (об/мин)

На рис. 5 в логарифмических координатах представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

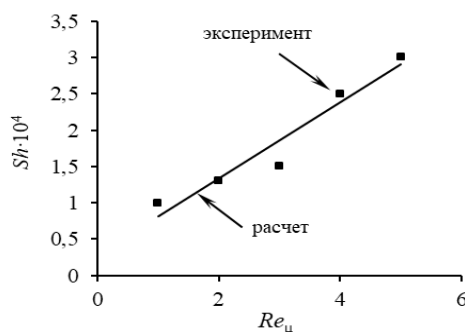


Рис. 5. Зависимость критерия Шервуда от числа Re_u

В ходе работы были получены и сравнены расчетные и экспериментальные данные, которые показали хорошую согласованность. Это подтвердило возможность использования обобщенного критериального уравнения для процесса конвективного массообмена. Расхождение между рассчитанными по уравнению (13) значениями и экспериментальными данными не превышает 10.4%.

Литература

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
2. Никифоров И.А. Адсорбционные методы в экологии. – Саратов: СГУ им.Н.Г Чернышева, 2011. – 120 с.
3. Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. – М.: Машиностроение, 2007. – 140 с.
4. Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н. Основные процессы и аппараты химической технологии. – Алматы: Казак университети, 2017. – 392 с.
5. Ruthven D. M. Pressure swing adsorption. – New Brunswick : VCH, 1994. – 352 p.
6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
7. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.
8. Гладышева Т.В., Гладышев С.И., Дворецкий Н.Ф. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов. – М.: Спектр, 2016. – 204 с.
9. Путин С.Б. Математическое моделирование и управление процессом регенерации воздуха. – М.: Машиностроение, 2008. – 176 с.
10. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Авцинов И.А., Акулинин Е.И. Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2024. – №2. – С.184-195.
11. Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2015. – V.87. – Pp.35-44.
12. Delahaye A., Aoufi, A. Gicquel A., Pentchev I. Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects // The American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2002. – V.48, №9. – Pp. 2061-2073.
13. Biegler, L., Jiang L., Fox V. Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems // Separation and Purification Reviews. – 2004. – V.33, №1. – Pp.1-39.

Полученное критериальное уравнение рекомендуется использовать для расчета β при конвективном массообмене.

Таким образом, перемешивание способствует более результативному массообмену, увеличивает эффективный коэффициент диффузии за счет конвективной составляющей, что отражается на повышении критерия Шервуда и Рейнольдса.

References

1. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 752 p.
2. Nikiforov I.A. *Adsorbtsionnye metody v ekologii* [Adsorption methods in ecology]. Saratov, SSU N.G Chernysheva Publ., 2011, 120 p.
3. Matveykin V.G., Pogonin V.A., Putin S.B., Skvortsov S.A. *Matematicheskoe modelirovanie i upravlenie protsessom korotkotsiklovoy beznagrevnoy adsorbtsii* [Mathematical modeling and control of the process of short-cycle heat-free adsorption]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2007, 140 p.
4. Eshova Zh.T., Akbaeva D.N. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Almaty, Kazak universiteti Publ., 2017, 392 p.
5. Ruthven D. M. [Pressure swing adsorption]. New Brunswick, VCH Publ., 1994, 352 p.
6. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
7. Romankov P.G., Frolov V.F., Flisyuk O.M. *Metody rascheta protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Calculation methods of processes and devices of chemical technology]. Saint Petersburg, KhIMIZDAT Publ., 2009, 544 p.
8. Gladysheva T.V., Gladyshev S.I., Dvoretzkiy N.F. *Sistemy i sredstva regeneratsii i ochistki vozdukha obitaemykh germetichnykh ob'ektov* [Systems and means of regeneration and purification of air, inhabited hermetic objects]. Moscow, Spektr Publ., 2016, 204 p.
9. Putin S.B. *Matematicheskoe modelirovanie i upravlenie protsessom regeneratsii vozdukha* [Mathematical modeling and control of the air regeneration process]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2008, 176 p.
10. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Avtsinov I.A., Akulinin E.I. *Novyi podkhod k razrabotke metodologii integrirovannogo projektirovaniya tsiklicheskiykh adsorbtsionnykh protsessov i ustanovok razdeleniya mnogokomponentnykh gazovykh smesey* [A new approach to the development of integrated design methodology for cyclic adsorption processes and separation plants for multicomponent gas mixtures]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Tambov State Technical University], 2024, no.2, pp.184-195.
11. Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C. [The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process]. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2015, no.87, pp.35-44.
12. Delahaye A., Aoufi, A. Gicquel A., Pentchev I. [Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects]. *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, 2002, no.9, pp.2061-2073.
13. Biegler, L., Jiang L., Fox V. [Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems]. *Separation and Purification Reviews*, 2004, no.1, pp.1-39.

М. А. Прец (ст. преп.)^а, В. Э. Зинуров (к.т.н., зав.каф.)^а,
А. В. Дмитриев (д.т.н., зав.каф.)^б, А. М. Мугинов (магистрант)^б

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ВОЗДУШНОМ ПОТОКЕ В МУЛЬТИВИХРЕВОМ КЛАССИФИКАТОРЕ

Казанский государственный энергетический университет,

^а кафедра «Инженерная графика», ^б кафедра «Автоматизация технологических процессов и производств»
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51; e-mail: ieremiada@gmail.com

M. A. Prets, V. E. Zinurov, A. V. Dmitriev, A. M. Muginov

FRACTIONATION OF THE SOLID DISPERSED PHASE IN AN AIR FLOW IN A MULTI-VORTEX CLASSIFIER

Kazan State Power Engineering University

51, Krasnoselskaya Str., 420066, Kazan, Russia; e-mail: ieremiada@gmail.com

Рассмотрено фракционирование мелкодисперсных частиц в воздушном потоке с использованием мультिवихревого классификатора новой конструкции. Численный эксперимент проведен в среде Ansys Fluent с применением модели турбулентности *k- ω SST*, обеспечивающей точный учет высоких градиентов скорости в зоне завихрений. На основе трехмерных моделей аппарата было выполнено 35 численных экспериментов, охватывающих широкий диапазон варьируемых параметров, проанализировано поведение фракционной эффективности в диапазоне размеров частиц от 1 до 200 мкм и выделены пять характеристических точек на кривой, отражающих граничные и переходные состояния процесса сепарации. Установлено, что повышение диаметра вихрей способствует формированию устойчивой мультिवихревой структуры и увеличивает итоговую эффективность разделения. Наиболее высокие показатели эффективности и выраженная экстремальная форма кривой наблюдаются при диаметре вихрей 27.5–29 мм. Получены степенные зависимости корреляции между характеристическими размерами частиц и отношением скоростей потока, что позволяет использовать результаты для инженерной оптимизации классификаторов, работающих в условиях переработки порошковых систем нефтехимии.

Ключевые слова: вихревая структура; воздушный классификатор; граничный размер зерна; крупность граничного зерна; мультिवихревой классификатор; процентиль; сепарация частиц; фракционирование частиц; центробежный классификатор; эффективность сепарации

This article examines the fractionation of fine particles in an air stream using a novel multivortex classifier. Numerical experiments were conducted in Ansys Fluent using the *k- ω SST* turbulence model, which ensures accurate modeling of high velocity gradients in vortex zones. The study aims to numerically investigate the fractionation of a solid dispersed phase in an air stream by varying the structural parameters of the multivortex classifier. Based on 3D-models of the apparatus, 35 numerical experiments were performed, covering a wide range of adjustable parameters. The simulation analyzed the behavior of fractional efficiency for particle sizes ranging from 1 to 200 μm , identifying five characteristic points on the curve that reflect boundary and transitional states of the separation process. It was established that increasing the vortex diameter promotes the formation of stable multivortex structures and enhances overall separation efficiency. The highest efficiency and a pronounced extremal curve shape were observed at vortex diameters of 27.5–29 mm. Power-law correlations were derived between characteristic particle sizes and flow velocity ratios, enabling the application of these results for engineering optimization of classifiers operating in petrochemical powder processing.

Key words: air classifier; boundary grain size; centrifugal classifier; cut-off size; multivortex classifier; particle fractionation; particle separation; percentile; separation efficiency; vortex structure

Дата поступления 24.04.25

Фракционирование мелкодисперсных частиц является ключевым процессом в химической промышленности, определяющим качество и функциональность конечных продуктов¹. Узкий гранулометрический состав материалов критически важен для таких областей, как производство катализаторов, адсорбентов, керамики, полимерных композитов и функциональных покрытий. Например, в работах²⁻⁴ подчеркивается, что однородность частиц силикагеля или керамических порошков напрямую влияет на их адсорбционную емкость, механическую прочность и термическую стабильность. Кроме того, эффективное разделение частиц снижает потери ценных компонентов, минимизирует энергозатраты на повторную переработку и уменьшает экологическую нагрузку, что особенно актуально в контексте устойчивого развития^{5, 6}.

Классификация мелкодисперсных частиц в химических технологиях включает сухие и мокрые методы. Сухая классификация, например ситовые грохоты, воздушные классификаторы, отличается низкими энергозатратами и простотой эксплуатации, но имеет ограничения при работе с частицами меньше 10 мкм из-за агломерации и низкой точности разделения⁷⁻⁹. Мокрая классификация, например гидроциклоны, седиментация, обеспечивает высокую эффективность для наночастиц и предотвращает пылеобразование, однако требует значительных водных ресурсов, сложной утилизации отходов, а также не подходит для гидрофильных веществ¹⁰⁻¹².

Сухая классификация мелкодисперсных частиц в химических технологиях включает несколько методов, каждый из которых обладает уникальными преимуществами и ограничениями. Гравитационная классификация частиц отличается энергоэффективностью и экологичностью, что делает ее привлекательной для химических технологий, однако аппараты гравитационной классификации зачастую имеют относительно крупные габариты и низкую эффективность классификации частиц вне диапазона от 0.1 до 1 мм¹³. Преимущества метода включают низкие затраты и простоту интеграции в технологические процессы, но он ограничен зависимостью от плотности частиц и низкой скоростью обработки. Турбинные классификаторы, основанные на вращающихся лопастях, достигают сверхтонкого разделения (до 0.5 мкм), но их эксплуатация сопряжена с высокими энергозатратами и чувствительностью к механическому износу¹⁴. Струйные классификаторы применяют эффект Коанда и инерцию частиц, демонстрируя эффективность для наноразмерных фракций, однако их калибровка усложняется зависимостью от стабильности скорости га-

зового потока¹⁵. Центробежные классификаторы, использующие вихревое движение, имеют относительно простую конструкцию, что обеспечивает низкие эксплуатационные затраты. Также данные аппараты эффективны при фракционировании частиц до 100 мкм, но их производительность снижается для фракций менее 10 мкм из-за ограниченных центробежных сил.

Актуальной задачей в области обработки дисперсных систем остается оптимизация методологических подходов к фракционному разделению частиц по заданному размерному диапазону. Совершенствование аппаратных решений для классификации частиц, включая модернизацию действующих установок и разработку инновационных классифицирующих систем, сохраняет свою научно-прикладную значимость в контексте повышения эффективности технологических циклов¹⁶.

На основе ранее проведенных исследований была предложена конструкция мультивихревого классификатора (рис. 1)¹⁷.

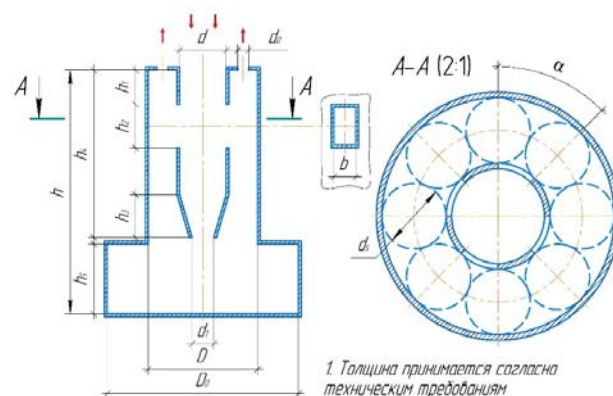


Рис. 1. Мультивихревой классификатор: d – диаметр входной трубы; d_0 – диаметр отверстий, равномерно расположенных по окружности в поперечной пластине; d_1 – диаметр нижнего отверстия внутренней трубы, предназначенного для сыпания частиц в бункер; d_s – диаметр завихрений в кольцевом пространстве; D – внутренний диаметр наружной трубы; D_0 – диаметр бункера; b – ширина прямоугольных щелей, выполненных во внутренней трубе; α – угловой сектор, определяющий положение щели в кольцевом пространстве; h – высота классификатора; h_1 – расстояние от верхней пластины до прямоугольных щелей; h_2 – высота прямоугольных щелей; h_3 – длина конического патрубка; h_4 – высота внутренней трубы

Принцип его действия основан на формировании в кольцевом зазоре серии устойчивых завихрений. Газовый поток, поступающий через входное отверстие d во внутренней трубе, при прохождении через прямоугольные щели b приобретает вращательное движение в виде множества завихрений¹⁸. Возникающие центробежные силы и инерционные воздействия при резком измене-

нии траектории потока обеспечивают селективное осаждение крупных фракций в бункер аппарата, тогда как более мелкие частицы уносятся вверх выходящим потоком газа.

Особый интерес при эксплуатации аппаратов, предназначенных для фракционирования сыпучих материалов, представляет влияние геометрических параметров на граничный размер разделяемых частиц. В частности, для данной модели мультивихревого классификатора актуально определение зависимости эффективности фракционирования от диаметра завихрений в кольцевом зазоре d_s , степени раскрытия прямоугольных щелей k и диаметра отверстий в поперечной пластине d_0 (рис. 1).

Штриховыми линиями в сечении А–А обозначены области вращения завихрений

Диаметр завихрений d_s рассчитывается по выражению:

$$d_s = \frac{D - d}{2} - \delta, \text{ мм}, \quad (1)$$

где δ – толщина стенки входной трубы, мм.

Степень раскрытия прямоугольных щелей k вычисляется по формуле:

$$k = \frac{b}{b_n}, \quad (2)$$

где b_n – ширина щели при полном раскрытии, мм.

Следует отметить, что на рис. 1 в сечении А–А представлен случай с полным раскрытием прямоугольных щелей.

Объекты и методы исследования

Целью работы является численное исследование фракционирования твердой дисперсной фазы в воздушном потоке при варьировании конструктивных параметров мультивихревого классификатора.

Исследование проводилось в программном модуле *Ansys Fluent*, позволяющие моделировать гидрогазодинамические процессы на основе численного решения системы уравнений Навье-Стокса совместно с уравнением сплошности среды. В качестве модели турбулентности применялась $k-\omega$ SST, обеспечивающая корректную оценку зон с интенсивными градиентами скорости, характерных для вихревых течений.

На первом этапе были разработаны 35 3D-моделей мультивихревого классификатора, каждая из которых отличалась одним измененным конструктивным параметром относительно базо-

вых размеров: $d = 54$ мм, $d_0 = 12$ мм, $d_s = 17.15$ мм, $d_1 = 16$ мм, $h_1 = 0$ мм, $h_2 = 60$ мм, $h_3 = 22$ мм, $h_4 = 100$ мм, $D = 101$ мм. Исследуемые параметры варьировались в заданных диапазонах: d_s от 17.5 до 29 мм, k от 0.1 до 1 и d_0 от 4 до 16 мм. Для изменения конструктивного параметра d_s варьировался диаметр внутренней трубы d в пределах 43–66 мм (рис. 1).

На втором этапе на основе твердотельных 3D-моделей создавались их проточные объемы и генерировались расчетные сетки. На данном этапе проводился подбор наиболее подходящих параметров расчетной сетки на основе базовой модели мультивихревого классификатора. Рассматривались три ключевых параметра: максимальный размер ячейки MS , угол нормали к кривизне поверхности CNA (определяет степень детализации сетки в зонах высокой кривизны) и число ячеек на зазор CPG (определяет плотность сетки в узких зазорах геометрии). Критерием сеточной независимости являлись потери давления в классификаторе Δp . В ходе предварительного исследования установлено, что стабилизация Δp начинается при использовании сетки, содержащей около 437 480 ячеек, что соответствует параметрам $MS = 0.86$ мм, $CNA = 12^\circ$ и $CPG = 2$. Расхождение между моделью с 437 480 ($\Delta p = 738.1$ Па при $W = 12$ м/с) и 984 019 ($\Delta p = 745.7$ Па при $W = 12$ м/с) ячейками составило не более 1.02%, что свидетельствует о достижении сеточной независимости.

На третьем этапе задавались начальные и граничные условия: температура воздушного потока $t = 25$ °С, плотность сферических частиц $\rho_a = 1075$ кг/м³, размер частиц a задавался в диапазоне от 1 до 200 мкм, скорость воздушного потока на входе в классификатор $W = 12$ м/с, на выходе из классификатора задавалось давление 105 Па. Взаимодействие частиц со стенками аппарата определялось следующими условиями: на стенках бункера предполагалось их прилипание, на остальных стенках – «отпрыгивание». При моделировании дисперсной фазы использовалась модель *DPM*, частицы рассматривались как односвязные, то есть не взаимодействующие между собой. Учитывая, что модель является осесимметричной, то осуществлялось секторное моделирование.

Для оценки полученных результатов рассчитывалась фракционная эффективность E , вычисляемая по выражению:

$$E = 1 - \frac{G_{\text{out}}}{G_{\text{in}}}, \quad (3)$$

где G_{in} – массовый расход частиц, поступивших в аппарат, кг/с;

G_{out} – массовый расход частиц, покинувших аппарат, кг/с.

Результаты и их обсуждение

В ходе численного моделирования были получены зависимости фракционной эффективности мультивихревого классификатора от размера частиц в диапазоне от 1 до 200 мкм (рис. 2–5). Анализ показал, что форма кривой фракционной эффективности в значительной степени определяется конструктивными параметрами классификатора, в частности диаметром кольцевого вихря d_s и степенью раскрытия прямоугольных щелей k . На рис. 2, а представлены фракционные кривые для различных значений d_s при фиксированных параметрах $d_0 = 12$ мм и $k = 1$.

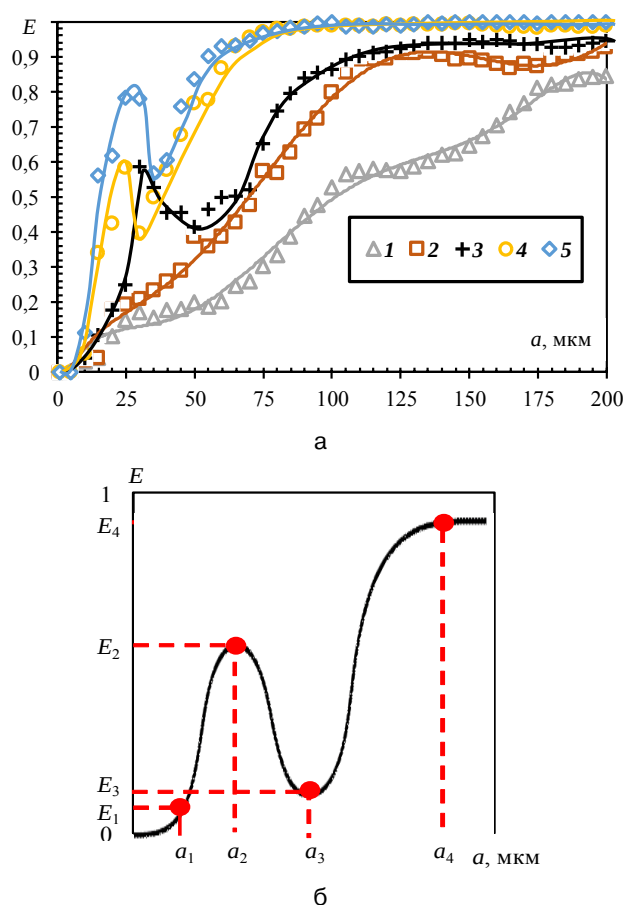


Рис. 2. Фракционная эффективность мультивихревых классификаторов: а – 1 – $d_s = 17.5$ мм; 2 – $d_s = 21$ мм; 3 – $d_s = 23.5$ мм; 4 – $d_s = 27.5$ мм; 5 – $d_s = 29$ мм ($d_0 = 12$ мм, $k = 1$); б – обобщенная кривая фракционной эффективности при развитой вихревой структуре

Установлено, что преимущественно при $d_s \leq 21$ мм (кривые 1 и 2) эффективность возрастает монотонно, что свидетельствует о слабо сформированной вихревой структуре и низкой селективности процесса. Вероятно, это связано с тем, что при уменьшении диаметра вихрей увеличивается их количество в кольцевом пространстве, что, в свою очередь, приводит к недостаточной интенсивности каждого отдельного завихрения и затрудняет фор-

мирование устойчивой мультивихревой структуры. При $d_s \geq 23.5$ мм (кривые 3, 4 и 5) кривые приобретают более выраженный характер: формируются два пика эффективности, за которыми следует участок выравнивания (плато), что соответствует более качественному разделению частиц по размеру. Для интерпретации полученных кривых предложена схема обобщенной формы фракционной зависимости (рис. 2б), в которой введены характерные размеры частиц: a_1 – критический размер, при котором эффективность E_1 составляет менее 5%, a_2 – размер частиц, при котором достигается максимальная эффективность первого пика E_2 , a_3 – размер частиц, при котором достигается локальный минимум фракционной эффективности E_3 , a_4 – размер частиц, при котором эффективность E_4 выходит на плато. Дополнительно был введен параметр a_5 – размер частиц, при котором эффективность фракционирования $E_5 \geq 95\%$. Включение данного параметра обусловлено практической значимостью для оценки полноты отделения крупной фракции и обеспечения требуемой чистоты конечного продукта. Следует отметить, что значение $E_5 \geq 95\%$ определено не для всех исследованных кривых, поскольку в ряде случаев фракционная эффективность в диапазоне размеров частиц 1–200 мкм не достигает порогового значения.

Анализ полученных зависимостей, представленных на рис. 2, показал, что даже при формировании устойчивой вихревой структуры в кольцевом пространстве мультивихревого классификатора сохраняется влияние ряда факторов, ограничивающих фракционную эффективность устройства. Выявленные явления требуют комплексного рассмотрения с позиций газодинамики.

Во-первых, существенное влияние на формирование завихрений оказывает восходящий поток газа, образующийся при прохождении части воздушного потока через нижнее отверстие внутренней трубы d_1 (рис. 1). Известно, что газ, содержащий твердую фазу, входящий в мультивихревой классификатор разделяется на два потока¹⁹. Первый из них поступает через прямоугольные щели во внутренней трубе и формирует в кольцевом зазоре мультивихревую структуру. Второй – направляется через отверстие в нижней части внутренней трубы, создавая восходящий поток, который затем проникает в кольцевое пространство. Взаимодействие этих потоков приводит к частичной дестабилизации завихрений. Это снижает эффективность сепарации частиц, нарушая локальные центробежные поля и увеличивая вероятность уноса частиц с восходящим потоком.

Во-вторых, важную роль в механизме фракционирования играет соотношение между цент-

робежными силами и импульсом частиц, определяющим их поведение после выхода из зоны вращения. В рассматриваемой конструкции разделение частиц происходит преимущественно под действием центробежных сил, величина которых возрастает при увеличении скорости газа и/или уменьшении радиуса завихрения. Однако при сепарации частицы из вихревого потока в направлении внутренней цилиндрической стенки она сохраняет значительный импульс, и дальнейшая траектория определяется величиной этого импульса и углом соударения; возможны два сценария:

1. Осаждение. Частица отскакивает от стенки с незначительной скоростью, попадает в пристеночную зону с пониженной турбулентностью и, в большинстве случаев, оседает в бункере классификатора.

2. Рециркуляция. Частица, обладая большим импульсом, возвращается в зону вихря, где вновь вовлекается в циркуляционный поток, что увеличивает вероятность ее повторного уноса.

Подобный механизм объясняет наличие кривых с характерной двойной экстремальной структурой: резким ростом эффективности на начальном участке, последующим падением и последующим выходом на плато. Первоначальный подъем объясняется интенсификацией центробежного воздействия на частицы малых и средних размеров. Спад эффективности в средней области, соответствующий локальному минимуму E_3 обусловлен тем, что частицы с определенным импульсом отскакивают от стенок в область соседних вихрей. Повторный рост эффективности для более крупных частиц обусловлен доминированием гравитационного фактора, при котором масса частиц способствует их осаждению, несмотря на эффект повторного вовлечения.

Установлено (рис. 2а), что при увеличении диаметра вихрей d_s от 17.5 до 29 мм фракционные кривые приобретают более выраженную форму с отчетливыми максимумами и минимумами, и характеризуются ускоренным выходом на плато и повышением итоговой эффективности. Максимальные значения эффективности составили: 84.5% ($d_s = 17.5$ мм), 92.6% ($d_s = 21$ мм), 94.4% ($d_s = 23.5$ мм), 99.5% ($d_s = 27.5$ мм) и 99.6% ($d_s = 29$ мм) при фиксированных $k = 1$ и $d_0 = 12$ мм. В качестве базового значения для дальнейшего анализа был выбран $d_s = 23.5$ мм поскольку при этом числом значении параметра реализуется характерная форма кривой с двумя экстремумами, но итоговая эффективность остается ниже предельных значений. Это позволяет выявить влияние других геометрических параметров на фракционную эффективность. Выбор значений $d_s = 27.5$ мм и $d_s = 29$ мм мог бы привести к изначальной эффективности,

близкой к 100%, и, как следствие, к сглаживанию эффекта от изменения других факторов.

При высоких значениях $k \geq 0.8$ фракционная эффективность демонстрирует сглаженную структуру: первые два пика выражены слабо, выход на плато происходит при более крупных размерах частиц. Такая форма кривой указывает на частичную дестабилизацию завихрений, вероятно связанную с высокой скоростью истечения газа из щелей и разрушением локальной вихревой структуры. Наиболее выраженные пики и четко оформленная форма кривых наблюдаются при $0.4 \leq k \leq 0.6$ (кривые 3 и 4). В этом диапазоне обеспечивается оптимальное сочетание геометрических и гидродинамических условий: скорость газа через щели достаточна для формирования устойчивого завихрения, но при этом не вызывает его разрушения. Кроме того, эффективность фракционирования достигает высоких значений при сохранении информативной формы кривой, что делает данный диапазон k оптимальным с инженерной точки зрения. При понижении степени раскрытия до $k \leq 0.2$ наблюдается снижение эффективности и сдвиг пиков в область меньших размеров частиц. Очевидно, что при столь узких щелях газовый поток недостаточно интенсивен для формирования полноценных завихрений, что приводит к снижению селективности. С целью дальнейшего анализа влияния других конструктивных факторов при сохранении чувствительности модели, в рамках данной работы за базовое значение было принято $k = 1$ (рис. 3).

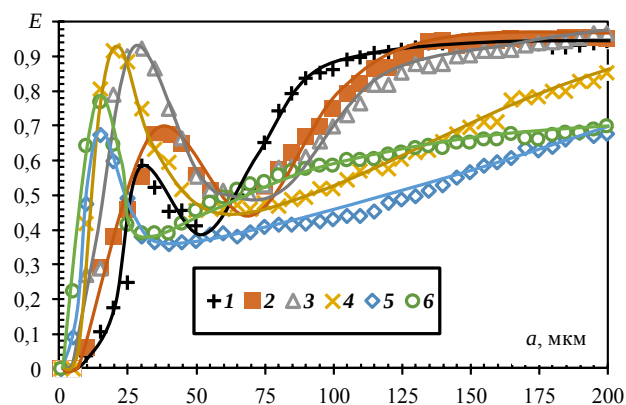


Рис. 3. Фракционная эффективность мультивихревых классификаторов: 1 – $k = 1$; 2 – $k = 0.8$; 3 – $k = 0.6$; 4 – $k = 0.4$; 5 – $k = 0.2$; 6 – $k = 0.1$ ($d_s = 23.5$ мм, $d_0 = 12$ мм)

С уменьшением диаметра отверстий d_0 от 16 до 4 мм прослеживается тенденция роста эффективности в области первого пика. При $d_0 = 16$ мм эффективность в пике составляет около 62%, при $d_0 = 4$ мм она увеличивается до 81%. При этом в области плато (при $a > 100$ мкм) различия между кривыми сглаживаются, и эффективность класси-

фикации для всех вариантов d_0 стремится к сходным значениям около 95–97 % (рис. 4).

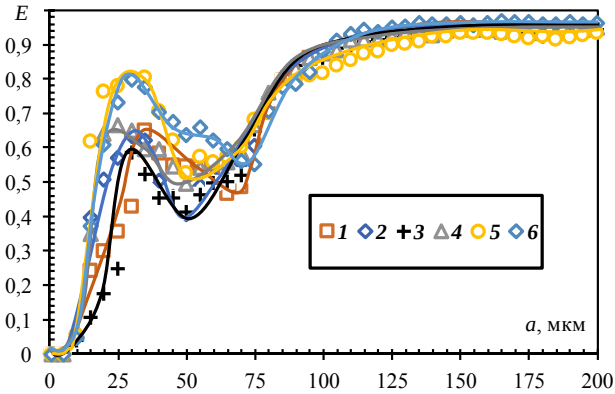


Рис. 4. Фракционная эффективность мультивихревых классификаторов: 1 – $d_0 = 16$ мм; 2 – $d_0 = 14$ мм; 3 – $d_0 = 12$ мм; 4 – $d_0 = 10$ мм; 5 – $d_0 = 8$ мм; 6 – $d_0 = 4$ мм ($d_s = 23.5$ мм; $k = 1$)

В ходе анализа влияния степени раскрытия прямоугольных щелей k на распределение газового потока между прямоугольными щелями и отверстием в нижней части внутренней трубы установлено, что по мере увеличения значения k наблюдается закономерное снижение как скорости газа через щели W_{RS} , так и через нижнее отверстие W_{OIT} . Отношение скоростей W_{RS}/W_{OIT} изменяется от 0.8 до 1.2, что указывает на перераспределение потоков. При малых $k \leq 0.6$ доминирует осевой восходящий поток, при больших значениях $k \geq 0.8$ возрастает вклад потока, проходящего через прямоугольные щели. Это соотношение критически важно, так как определяет не только устойчивость вихрей, но и поведение частиц в зоне классификации. Снижение степени раскрытия щелей k от 1 до 0.1 сопровождается резким увеличением потери давления Δp , что объясняется увеличением локального гидравлического сопротивления, обусловленного уменьшением проходного сечения и усилением турбулентных эффектов в зоне щелей (табл. 1).

При увеличении d_s от 17.5 до 29 мм происходит соответствующее уменьшение диаметра внутренней трубы, что приводит к снижению количества прямоугольных щелей в ней. В результате уменьшается число локальных вихрей, формируемых в кольцевом пространстве, при сохранении

постоянной степени раскрытия $k = 1$. Это изменение геометрии оказывает комплексное влияние на распределение потока. Несмотря на увеличение проходного сечения каждой отдельной щели, суммарная площадь щелевых каналов уменьшается, что приводит к росту скорости газа как через щели W_{RS} , так и через нижнее отверстие W_{OIT} . По мере увеличения d_s от 17.5 до 29 мм наблюдается снижение отношения скоростей W_{RS}/W_{OIT} от 1.3 до 1.1. Это указывает на перераспределение газа в пользу осевого восходящего потока. Важной особенностью является тот факт, что при уменьшении диаметра завихрений d_s центробежные силы в кольцевом пространстве не усиливаются, поскольку фактическая скорость истечения через прямоугольные щели W_{RS} снижается. Это связано с увеличением общего числа щелей при меньшем диаметре внутренней трубы, что приводит к снижению интенсивности крутки вихрей (табл. 1).

Для более детального анализа влияния газодинамических условий на эффективность классификации были построены зависимости характеристических размеров частиц от отношения скоростей газа через щели и нижнее отверстие W_{RS}/W_{OIT} (рис. 5). Для получения необходимого диапазона значений W_{RS}/W_{OIT} варьировалась степень раскрытия прямоугольных щелей k от 0 до 1 при фиксированном диаметре отверстий $d_0 = 12$ мм. Видно, что при $W_{RS}/W_{OIT} > 1$ усиливается влияние щелевого потока на формирование мультивихревой структуры, что приводит к возрастанию центробежных воздействий и, как следствие, к более эффективному отделению частиц. Также при увеличении диаметра вихрей d_s наблюдается закономерное смещение всех характеристических размеров в область меньших значений.

На рис. 5а показано изменение критического размера частиц a_1 , при котором эффективность классификации составляет менее 5%. Наблюдается разрозненное распределение значений, без явно выраженной тенденции, что может быть связано с высокой чувствительностью начального участка кривой к турбулентным возмущениям и неустойчивости начального завихрения. При этом наибольшие значения a_1 фиксируются при $d_s = 23.5$ мм, наименьшее – при $d_s = 29$ мм.

Таблица 1

Анализ скоростей газа через прямоугольные щели и нижнее отверстие во внутренней трубе

$d_s = 23.5$ мм; $d_0 = 12$ мм					$k = 1$; $d_0 = 12$ мм				
k	W_{RS} , м/с	W_{OIT} , м/с	W_{RS}/W_{OIT}	Δp , Па	d_s , мм	W_{RS} , м/с	W_{OIT} , м/с	W_{RS}/W_{OIT}	Δp , Па
0.1	40.4	48.1	0.8	2448.3	17.5	8.8	6.9	1.3	612.1
0.2	29.3	34.4	0.9	1472.3	21	9.1	7.3	1.2	774.8
0.4	15.6	18.1	0.9	966.0	23.5	9.2	7.8	1.2	776.2
0.6	12.0	13.2	0.9	852.0	27.5	9.2	8.6	1.1	660.3
0.8	10.4	9.8	1.1	804.3	29	9.3	8.8	1.1	500.1
1	9.2	7.8	1.2	776.1					

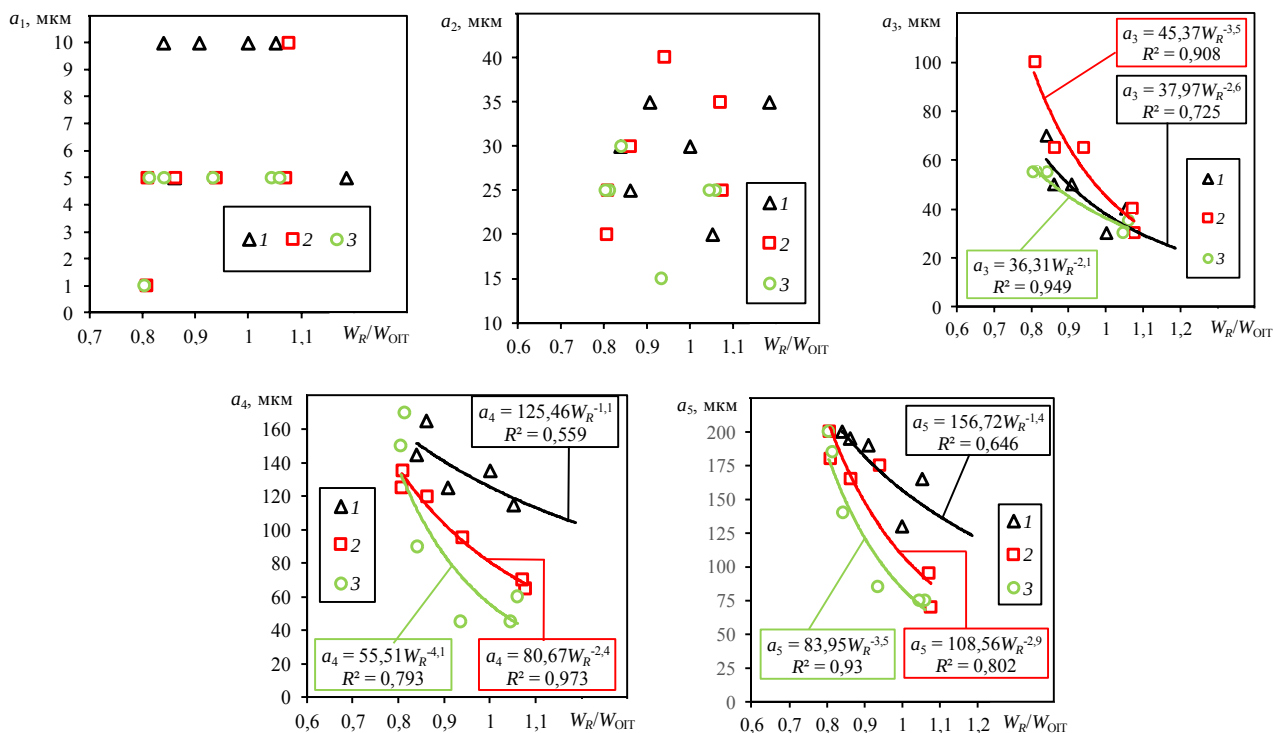


Рис. 5. Зависимость характеристических размеров частиц от W_{RS}/W_{OIT} : а – критический размер фракционирования a_1 , соответствующий эффективности $E < 5\%$; б – размер частиц a_2 , при котором достигается максимальная эффективность первого пика; в – размер частиц a_3 , соответствующий минимуму второго пика; г – размер частиц a_4 , при котором эффективность выходит на плато; д – пороговый размер a_5 , при котором достигается эффективность $E \geq 95\%$; кривые характеризуют различный диаметр вихря d_s , мм: 1 – 23.5; 2 – 27.5; 3 – 29 ($d_0 = 12$ мм)

На рис. 5б показано поведение параметра a_2 – размера частиц, соответствующего первому пику фракционной эффективности. При значении $W_{RS}/W_{OIT} \approx 0.9$ значения a_2 достигают максимума, после чего снижаются. Это может свидетельствовать о существовании оптимального режима взаимодействия между потоком и частицами, при котором обеспечивается наиболее эффективная закрутка газа и их инерционное отделение. Тем не менее, аппроксимация зависимости по a_2 не дает устойчивых трендов, поэтому этот параметр рекомендуется рассматривать как вспомогательный.

На рис. 5в представлена закономерность изменения параметра a_3 , соответствующего локальному минимуму фракционной эффективности. В отличие от предыдущих случаев, на графике прослеживается устойчивая степенная зависимость a_3 от W_{RS}/W_{OIT} , которая подтверждается высокими коэффициентами детерминации R^2 . Во всех трех вариантах геометрии установлено, что увеличение отношения скоростей приводит к смещению локального минимума a_3 в область меньших размеров частиц. Это связано с усилением центробежных воздействий при доминировании потока газа, проходящего через щели, над восходящим потоком из нижнего отверстия. При изменении W_{RS}/W_{OIT} от 0.84 до 1.05 характеристический размер частиц a_3 уменьшается от 70 до 30 мкм ($d_s =$

23.5 мм), от 100 до 30 мкм ($d_s = 27.5$ мм) и от 55 до 30 мкм ($d_s = 29$ мм).

Рис. 5г отражает изменение параметра a_4 , характеризующего начало плато на кривой фракционной эффективности. Снижение значения a_4 при росте W_{RS}/W_{OIT} указывает на ускоренное осаждение частиц в диапазоне средних и крупных размеров. При увеличении W_{RS}/W_{OIT} от 0.81 до 1.18 характеристический размер частиц a_4 уменьшается от 165 до 115 мкм ($d_s = 23.5$ мм), от 135 до 65 мкм ($d_s = 27.5$ мм) и от 170 до 45 мкм ($d_s = 29$ мм).

На рис. 5д, как и в случае с a_3 и a_4 , зависимость описывается степенными уравнениями с высокими значениями R^2 . Установлено, что при увеличении доли потока, проходящего через щели, пороговый размер уменьшается, что свидетельствует о способности аппарата эффективно отделять более мелкие фракции.

Таким образом, форма кривой фракционной эффективности в мультивихревом классификаторе определяется характером газодинамических потоков в кольцевом пространстве. При диаметре вихря $d_s \geq 23.5$ мм формируется наиболее устойчивая мультивихревая структура, обеспечивающая характерную двойную экстремальную зависимость с отчетливыми максимумами и минимумом, что свидетельствует о высокой степени селективности процесса фракционирования.

При увеличении d_s от 17.5 до 29 мм наблюдается выраженное повышение итоговой эффективности (с 84.5 до 99.6 %) и ускорение выхода на плато. При этом происходит смещение всех характеристических размеров частиц a_1 – a_5 в область меньших значений.

Степень раскрытия прямоугольных щелей k оказывает существенное влияние на распределение потоков и, как следствие, на эффективность классификации. Оптимальные характеристики фракционирования наблюдаются при $k = 0.4$ – 0.6 .

Уменьшение d_0 от 16 до 4 мм приводит к увеличению фракционной эффективности первого пика, однако не оказывает значительного влияния на плато, что позволяет гибко настраивать аппарат под требуемую степень очистки.

Отношение W_{RS}/W_{OIT} является универсальным параметром, характеризующим распределение потока между щелями и нижним отверстием. При $W_{RS}/W_{OIT} > 1$ усиливается центробежное воздействие и ускоряется процесс осаждения частиц, что подтверждается снижением характеристических размеров a_3 – a_5 .

Степенные зависимости характеристических размеров частиц a_3 – a_5 от W_{RS}/W_{OIT} при различных значениях d_s рекомендуется использовать для прогнозирования эффективности аппарата и определения граничных размеров отделяемых фракций.

В целом можно отметить, что граничный размер разделяемых частиц и результирующая фракционная эффективность классификатора формируются как результат сложного взаимодействия центробежных и гравитационных сил и влияния восходящего потока на устойчивость мультивихревых структур. Это подчеркивает необходимость комплексного моделирования и дальнейшего уточнения конструктивных параметров аппарата с целью повышения его эффективности в заданных условиях эксплуатации. В перспективе планируется провести дополнительное численное исследование при более широком спектре скоростей газа и нагрузок по твердой фазе, что позволит уточнить рабочие режимы классификатора под разные типы дисперсных материалов.

Литература

1. Евсеев Н. С., Жуков И. А., Бельчиков И. А. Исследование аэродинамики и процесса фракционного разделения мелкодисперсных частиц в сепарационной камере // Вестн. Том. гос. ун-та. Математика и механика. – 2023. – №83. – С.74-85.
2. Зинуров В. Э., Дмитриев А. В., Дмитриева О. С., Мугинов А. М. Влияние конструктивного оформления статического мультивихревого классификатора на эффективность фракционирования частиц силикагеля // Баш. хим. ж. – 2023. – Т.30, №4. – С.99-106.
3. Kasina M., Telk A., Wendorff-Belon M. Comprehensive characterization and environmental implications of industrial and hazardous incineration ashes: insights into chemistry, mineralogy, elements' fractionation and leaching potential // Sci Rep. – 2024. – V.14. – P.29010.
4. Xu Q., Hu W., Zhang M. High-turbulence fine particle flotation cell optimization and verification // Sci Rep. – 2024. – V.14. – P.23124.
5. Gundupalli S. P., Hait S., Thakur A. A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling // Waste Management. – 2017. – V.60. – Pp.56-74.
6. Ермолаева В. А., Рулькова К. С. Обеспечение экологической безопасности при производстве ацетилена // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2021. – №12-3. – С.122-126.
7. Ахматиев Ф. Г., Гиззятов Р. Ф. Стохастическое моделирование процесса разделения зернистых материалов по крупности на ситовых классификаторах // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т.54, №5. – С.554-564.
8. Францкевич В. С., Волк А. М. Определение граничного размера разделения в воздушных динамических классификаторах // Труды БГТУ. Серия 2: Хи-

References

1. Evseev N.S., Zhukov I.A., Belchikov I.A. *Issledovanie aerodinamiki i protsessa fraktsionnogo razdeleniya melkodispersnykh chastits v separatsionnoy kamere* [Investigation of aerodynamics and fractional separation process of fine particles in a separation chamber]. *Vestn. Tom. gos. un-ta. Matematika i mekhanika* [Bulletin of Tomsk State University. Mathematics and Mechanics], 2023, no.83, pp.74-85.
2. Zinurov V.E., Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Muginov A.M. *Vliyanie konstruktivnogo oformleniya staticheskogo multivikhrevogo klassifikatora na effektivnost fraktsionirovaniya chastits silikagelya* [Influence of structural design of a static multivortex classifier on the efficiency of silica gel particle fractionation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2023, vol.30, no.4, pp.99-106.
3. Kasina M., Telk A., Wendorff-Belon M. [Comprehensive characterization and environmental implications of industrial and hazardous incineration ashes: insights into chemistry, mineralogy, elements' fractionation and leaching potential]. *Sci Rep*, 2024, vol.14, p.29010.
4. Xu Q., Hu W., Zhang M. [High-turbulence fine particle flotation cell optimization and verification]. *Sci Rep*, 2024, vol.14, p.23124.
5. Gundupalli S.P., Hait S., Thakur A. [A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling]. *Waste Management*, 2017, vol.60, pp.56-74.
6. Ermolaeva V.A., Rulkova K.S. *Obespechenie ekologicheskoy bezopasnosti pri proizvodstve atsetilena* [Ensuring environmental safety in acetylene production]. *Mezhdunarodnyy zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2021, no.12-3, pp.122-126.
7. Akhmadiev F.G., Gizzyatov R.F. [Stochastic simulation of the process of size separation of granular materials on sieve classifiers]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol.54, no.5, pp.828-837.

- мические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – №1 (217). – С.62-66.
9. Свердлик Г. И., Атаева А. Ю., Атаев А. Р., Хадзарогова Е. А., Вазиева Л. Т. Анализ методов исследования размеров наночастиц // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып.13. – С.358-367.
10. Moraes M. N., Galery R., Mazzinghy D. B. A review of process models for wet fine classification with high frequency screens // Powder Technology. – 2021. – V.394. – Pp.525-532.
11. Ni L. et al. Optimizing geometric parameters in hydrocyclones for enhanced separations: a review and perspective // Separation & Purification Reviews. – 2019. – V.48, №1. – Pp.30-51.
12. Старостин А. Г., Федотова О. А., Кобелева А. Р. Очистка сточных вод от мелкодисперсных частиц на гидроциклоне // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – №1. – С.99-112.
13. Galvin K. P., Iveson S. M. New challenges for gravity concentration and classification of fine particles // Minerals Engineering. – 2022. – V.190. – P.107888.
14. Sun Z. et al. CFD simulation and performance optimization of a new horizontal turbo air classifier // Advanced Powder Technology. – 2021. – V.32, №4. – Pp.977-986.
15. Сысоев И. А., Кондратьев В. В., Ржечицкий А. Э. Исследование применения эффекта Коанды для сепарации целевой фракции микрочастиц кварца // iPolytech Journal. – 2011. – №11 (58). – С.174-178.
16. Зинуров В. Э., Дмитриев А. В., Насырова И. И., Дмитриева О. С. Газодинамика проточной части классификатора с соосно расположенными трубами // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т.25, №4. – С.71-76.
17. Зинуров В. Э., Дмитриев А. В., Дмитриева О. С., Моисеева К. С. Промышленные испытания фракционирования сыпучего материала в мультивихревом классификаторе-сепараторе // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т.25, №4. – С.58-63.
18. Зинуров В. Э., Галимова А. Р., Ахметова И. Г., Мадышев И. Н. Технико-экономическое обоснование применения мультивихревого классификатора-сепаратора // Вестник Самарского государственного экономического университета. – 2022. – №7. – С. 33-44.
19. Зинуров В. Э., Дмитриев А. В., Сахибгареев Н. Ф., Латыпов Д. Н., Гарипов М. Г. Численное моделирование газодинамики в центробежном классификаторе // Вестник технологического университета. – 2021. – Т.24, №12. – С.128-132.
8. Frantskevich V.S., Volk A.M. *Opređenje granichnogo razmera razdeleniya v vozdushnykh dinamicheskikh klassifikatorakh* [Determination of the boundary separation size in air dynamic classifiers]. *Trudy BGTU. Seriya 2: Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologiya, geokologiya* [Proceedings of BSTU. Series 2: Chemical Technologies, Biotechnology, Geoecology], 2019, no.1(217), pp.62-66.
9. Sverdlik G.I., Ataeva A.Yu., Ataev A.R., Khadzaragova E.A., Vazieva L.T. *Analiz metodov issledovaniya razmerov nanochastits* [Analysis of methods for studying nanoparticle sizes]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical Aspects of Studying Clusters, Nanostructures, and Nanomaterials], 2021, is.13, pp.358-367.
10. Moraes M.N., Galery R., Mazzinghy D.B. [A review of process models for wet fine classification with high frequency screens]. *Powder Technology*, 2021, vol.394, pp.525-532.
11. Ni L. et al. [Optimizing geometric parameters in hydrocyclones for enhanced separations: a review and perspective]. *Separation & Purification Reviews*, 2019, vol.48, no.1, pp.30-51.
12. Starostin A.G., Fedotova O.A., Kobelyeva A.R. *Ochistka stochnykh vod ot melkodispersnykh chastits na gidrotsiklone* [Treatment of wastewater from fine particles in a hydrocyclone]. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Chemical Technology and Biotechnology], 2020, no.1, pp.99-112.
13. Galvin K.P., Iveson S.M. [New challenges for gravity concentration and classification of fine particles]. *Minerals Engineering*, 2022, vol.190, p. 107888.
14. Sun Z. et al. [CFD simulation and performance optimization of a new horizontal turbo air classifier]. *Advanced Powder Technology*, 2021, vol.32, no.4, pp.977-986.
15. Sysoev I.A., Kondratyev V.V., Rzhchitskiy A.E. *Issledovanie primeneniya effekta Koandy dlya separatsii tselevoy fraktsii mikrochastits kvartsa* [Study of the Coanda effect application for target fraction separation of quartz microparticles]. *iPolytech Journal*, 2011, no.11 (58), pp.174-178.
16. Zinurov V.E., Dmitriev A.V., Nasyrova I.I., Dmitrieva O.S. *Gazodinamika protochnoy chasti klassifikatora s soosno raspolzozhennymi trubami* [Gas dynamics of the flow part of a classifier with coaxially arranged pipes]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2022, vol.25, no.4, pp.71-76.
17. Zinurov V.E., Dmitriev A.V., Dmitrieva O.S., Moiseeva K.S. *Proyshlennye ispytaniya fraktsionirovaniya syuchego materiala v multivikhrevom klassifikatore-separatore* [Industrial tests of bulk material fractionation in a multivortex classifier-separator]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2022, vol.25, no.4, pp.58-63.
18. Zinurov V.E., Galimova A.R., Akhmetova I.G., Madyshev I.N. *Tekhniko-ekonomicheskoe obosnovanie primeneniya multivikhrevogo klassifikatora-separatora* [Technical and economic justification for the use of a multivortex classifier-separator]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ekonomicheskogo universiteta* [Bulletin of Samara State Economic University], 2022, no.7, pp.33-44.
19. Zinurov V.E., Dmitriev A.V., Sakhibgarayev N.F., Latypov D.N., Garipov M.G. *Chislennoe modelirovanie gazodinamiki v tsentrifugalnom klassifikatore* [Numerical simulation of gas dynamics in a centrifugal classifier]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2021, vol.24, no.12, pp.128-132.

Ю. В. Измайлов (магистрант) ^а, Т. И. Маннанов (к.т.н. доц.) ^а, С. К. Чуракова (д.т.н., проф.) ^а,
Н. С. Шулаев (д.т.н., проф.) ^б, Б. С. Жирнов (д.т.н., проф.) ^в

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ПЕРЕПАДА ДАВЛЕНИЯ НЕОРОШАЕМЫХ КОЛПАЧКОВЫХ ТАРЕЛОК С РЕЗУЛЬТАТАМИ CFD-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра «Нефтехимия и химическая технология»,

^б кафедра «Информатика, математика и физика»,

^в кафедра «Химико-технологические процессы»

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: iura.izmajloff@yandex.ru

Yu. V. Izmaylov, T. I. Mannanov, S. K. Churakova, N. S. Shulaev, B. S. Zhirnov

COMPARATIVE ANALYSIS OF EXPERIMENTAL PRESSURE DIFFERENTIAL OF UNI-IRRIGATED BUBBLE CAP TRAYS WITH CFD MODELING RESULTS

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: iura.izmajloff@yandex.ru

Представлены результаты измерений перепада давления для различных расходов подаваемого в колонну воздуха на экспериментальном стенде для тарелки с сухими приемными карманами и для тарелки с заполненными переливными карманами. Показано, что перепад давления для данных случаев отличается на 3.47–9.38 %. Проведено математическое моделирование гидродинамики неорошаемых колпачковых тарелок в среде ANSYS CFX с применением модели турбулентности $k-\epsilon$. Получена модель, обладающая достаточно высокой сходимостью к данным физического эксперимента, которая может быть применена для дальнейших исследований гидродинамики колпачковых тарелок.

Ключевые слова: гидравлическое сопротивление; колпачковая тарелка; лабораторный стенд; массообменная колонна; приемные карманы; расход воздуха; сравнение методов исследования; физическое моделирование; CFD-анализ; 3D-моделирование

Массообменное оборудование широко применяется в нефтеперерабатывающей, химической и пищевой промышленности. Материальный баланс колонны и качество получаемых продуктов разделения в массообменных процессах напрямую зависит от работы контактных устройств, в связи с чем исследование работы контактных устройств является важной и актуальной задачей ¹.

The results of pressure drop measurements for various air flow rates supplied to the column on an experimental stand for trays with dry inlet sumps and for trays with filled inlet sumps are presented. It is shown that the pressure drop for these cases differs by 3.47–9.38 %. Mathematical modeling of the hydrodynamics of non-dripping bubble-cap trays in the ANSYS CFX environment using the $k-\epsilon$ turbulence model is carried out. A model with a sufficiently high convergence to the data of a physical experiment has been obtained, which can be used for further studies of the hydrodynamics of bubble-cap trays.

Key words: air flow rate; bubble cap tray; 3D modeling; CFD analysis; comparison of research methods; hydraulic resistance; inlet sumps; laboratory stand; mass transfer column; physical modeling

Колпачковые тарелки – один из видов внутренних устройств перекрестноточного типа для массообменных колонн. Данный тип контактных устройств имеет широкое применение, так как на этих тарелках исключается возможность провала жидкости, вследствие чего они имеют очень широкий диапазон устойчивой работы, но при этом они обладают высоким гидравлическим сопротивлением. Колпачковые тарелки имеют сравнительно высокий КПД, что позволяет снизить капитальные затраты на сооружение колонны за

Дата поступления 28.06.25

счет уменьшения числа реальных контактных устройств и высоты аппарата ².

Колпачковые тарелки имеют множество вариантов и способов повышения эффективности их работы. Основными направлениями модернизации являются: повышение диапазона устойчивой работы, понижение металлоемкости оборудования, увеличение КПД устройства, уменьшение гидравлического сопротивления ². Все эти показатели влияют на экономическую составляющую производства. Повышение диапазона устойчивой работы необходимо для более эффективного ведения технологического процесса, быстрого пуска колонны, устойчивости к повышению или понижению нагрузок по пару или жидкости. В работе ³ предлагается увеличивать диапазон устойчивой работы колпачковых тарелок за счет возможности передвижения колпачка вдоль своей оси при повышенных паровых нагрузках. Понижение металлоемкости оборудования достигается за счет упрощения конструкции и оптимизации процесса изготовления изделия ⁴. Повышение КПД устройства достигается при увеличении площади контакта фаз, за счет увеличения рабочего сечения тарелок ⁵. Снижение гидравлического сопротивления может быть достигнуто за счет увеличения сечения прохода газа, однако, у такого способа есть недостаток: уменьшение эффективности массообмена из-за снижения турбулизации потоков ⁶. Таким образом, существует значимая взаимосвязь между эффективностью работы колпачковой тарелки и гидродинамическими характеристиками, что обосновывает актуальность задачи моделирования происходящих на тарелке гидродинамических явлений.

Целью данной работы является изучение зависимости гидравлического сопротивления от скорости подачи газа на тарелку при выполнении физического эксперимента, а также разработка математической модели с применением методов CFD-анализа. Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки. Физический эксперимент дает наиболее полную и точную информацию об исследуемом объекте, однако это требует специализированного оборудования и затрат времени на проведение эксперимента ⁷. В свою очередь, математическое моделирование с применением специализированного программного обеспечения (компьютерное моделирование методом CFD-анализа) позволяет получить данные о гидродинамических условиях без исследовательского стенда, однако, компьютерная модель требует подтверждения адекватности за счет экспериментов ⁸. Также к достоинствам компьютерного моделирования можно отнести отсутствие ограниче-

ний, связанных с составом рабочей среды и с характеристиками применяемого оборудования, такими как: габариты аппаратов, мощность компрессора или насоса, и т.д.

Материалы и методы

В данной работе сравнивались показатели перепада давления в неорошаемой колонне с колпачковыми тарелками с пустыми и заполненными водой переливными карманами. Исследования проводились на исследовательском стенде, фотография которого приведена на рис. 1, и методом моделирования в ANSYS CFX. Стенд представляет из себя колонный аппарат, снабженный двумя колпачковыми тарелками с 10 колпачками, переливными трубами и приемными карманами, которые при заполнении водой представляют собой систему гидрозатворов, препятствующих движению газа в обход колпачков. Диаметр колонны составляет 200 мм ⁹. Для получения информации на стенде установлено два датчика давления: под нижней тарелкой и над верхней тарелкой, а также установлен микроконтроллер, который автоматически выводит показания перепада давления на дисплей ⁹. Фотография исследуемой колпачковой тарелки приведена на рис. 2. Расход воздуха измерялся с помощью диафрагмы, установленной на подаче в колонну. Нами были проведены эксперименты с целью получения данных о перепаде давления на колонне. В результате получен ряд точек перепада давления для каждого фиксированного расхода воздуха.



Рис. 1. Лабораторный стенд с колпачковыми тарелками



Рис. 2. Исследуемая колпачковая тарелка

Для компьютерного моделирования построена 3D модель лабораторного стенда с применением программного обеспечения КОМПАС-3D, приведенная на рис. 3.

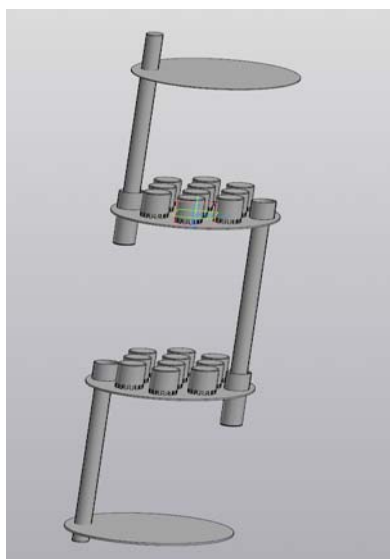


Рис. 3. 3D-модель тарельчатой колонны (стенки корпуса условно не показаны)

Расчеты в программном обеспечении ANSYS CFX проведены для ряда точек с фиксированными расходами воздуха, соответствующими физическому эксперименту. В качестве рабочей среды принят воздух при 25 °С. В ходе моделирования были опробованы разные модели турбулентности: *Shear Stress Transport*, *Generalized $k-\Omega(\omega)$* , *BSL EARSM*¹⁰, доступные в программе ANSYS. В качестве модели турбулентности была выбрана модель $k-\epsilon$, так как она показала наилучшие результаты сходимости с реальными данными, что подтверждается в аналогичных работах по моделиро-

ванию гидродинамики тарельчатых контактных устройств^{11–13}.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований проведены стендовые испытания колпачковой тарелки для случая с незаполненными водой (сухими) приемными карманами тарелок. В процессе проведения экспериментов мощность воздухоудвки фиксировалась на 9 точках. Выполнено CFD-моделирование, проведено сравнение значений перепада давления для стенда и рассчитанного значения в ANSYS CFX. Результаты экспериментов и моделирования приведены в табл. 1. Как видно, погрешность составляет 0.63–2.49 %.

На втором этапе исследований были проведены эксперименты на стенде с заполненными водой приемными карманами тарелок, в результате зафиксировано повышение перепада давления на колонне по сравнению с данными, полученными на первом этапе исследований. Этот эксперимент необходим для более точного определения перепада давления непосредственно на колпачках, исключая байпас воздуха через переливные трубы. Как видно на рис. 4, поток воздуха не попадает в переливную трубу. Полученные на стенде и в результате моделирования значения перепада давления приведены в табл. 2. Отклонение гидравлического сопротивления компьютерной модели от показаний стенда составили 2.47–7.63 %.

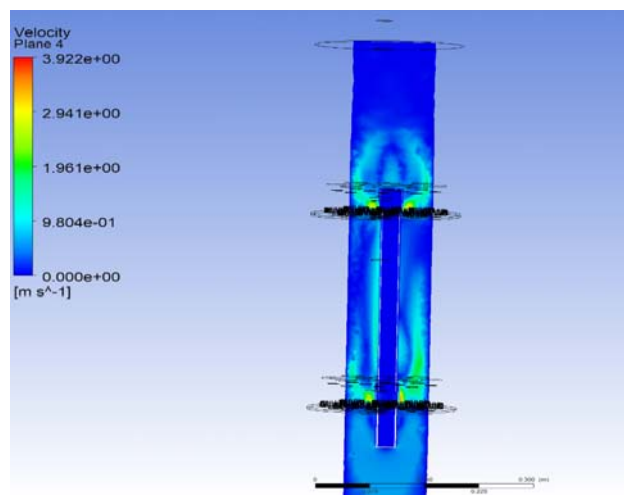


Рис. 4. Распределение скорости воздуха в объеме для варианта с заполненными переливными карманами

Также было проведено сравнение перепада давления, зафиксированного на стенде для случаев с сухими и заполненными водой переливными карманами. Зависимости перепада давления от расхода воздуха для этих случаев показаны на рис. 5.

Таблица 1

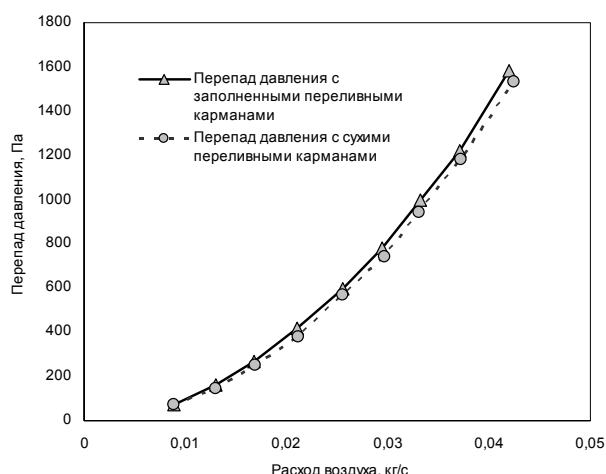
Перепад давления колпачковых тарелок с сухими приемными карманами

№	Расход воздуха, кг/с	Перепад давления, зафиксированный на стенде, Па	Перепад давления, рассчитанный в ANSYS, Па	Погрешность модели, %
1	0.0089	71	71.45	0.63
2	0.0130	145	146.70	1.16
3	0.0169	251	244.90	2.49
4	0.0212	380	383.10	0.81
5	0.0256	567	556.40	1.91
6	0.0297	740	746.80	0.91
7	0.0331	944	926.20	0.92
8	0.0372	1179	1167.00	1.03
9	0.0424	1530	1515.00	0.99

Таблица 2

Перепад давления колпачковых тарелок с заполненными водой приемными карманами

№	Расход воздуха, кг/с	Перепад давления, зафиксированный на стенде, Па	Перепад давления, рассчитанный в ANSYS, Па	Погрешность модели, %
1	0.0089	75	79.5	5.66
2	0.0130	160	166.6	3.96
3	0.0168	269	275.8	2.47
4	0.0211	416	432.4	3.79
5	0.0255	597	629.2	5.12
6	0.0294	781	834.1	6.37
7	0.0332	995	1062.0	6.31
8	0.0371	1223	1324.0	7.63
9	0.0420	1585	1694.0	6.43

**Рис. 5. Зависимость перепада давления от расхода воздуха на стенде с сухими и заполненными водой приемными карманами тарелок**

Гидравлическое сопротивление колонны увеличилось для варианта с заполненными приемными карманами на 3.47–9.38 % по сравнению с вариантом с сухими приемными карманами. Это связано с тем, что в случае отсутствия воды в приемных карманах тарелки часть воздуха движется через переливную трубу мимо колпачков, соответственно, снижается расход воздуха через колпачки и гидравлическое сопротивление тарелки в целом. Для вычисления гидравлического сопротивления и коэффициента местного сопротивления тарелки это может быть важным аспектом, который необ-

ходимо учитывать при разработке моделей тарельчатых контактных устройств.

В результате работы, методами физического и математического (компьютерного) моделирования получены зависимости гидравлического сопротивления неорошаемой колонны, состоящей из двух колпачковых тарелок, от расхода подаваемого воздуха. Гидравлическое сопротивление колонны с заполненными водой переливными карманами выше, чем с незаполненными приемными карманами на 3.47–9.38 %. При исследовании гидродинамики сухих неорошаемых тарелок на стенде важно обеспечивать заполнение приемного кармана тарелок жидкой фазой, для получения корректного значения гидравлического сопротивления перекрестноточных тарельчатых контактных устройств. Для варианта с тарелками с сухими, незаполненными водой, переливными карманами погрешность компьютерной модели относительно данных эксперимента составила 0.63–2.49 %, для варианта с заполненными водой гидрозатворами погрешность составила 2.47–7.63 %.

Таким образом, нами получена математическая (компьютерная) модель исследовательского стенда с колпачковыми тарелками, обладающая высокой сходимостью к результатам физического эксперимента на исследовательском стенде, которая может применяться для выполнения дальнейших исследований гидродинамики колпачковых тарелок.

Литература

1. Чуракова С.К. Классификации контактных устройств с точки зрения организации контакта фаз // Баш. хим. ж. – 2011. – Т.18, №2. – С.39-44.
2. Захарова Д.Н., Вильданов Ф.Ш., Ахметов Р.Ф., Рахимов Т.Х., Чуракова С.К. CFD-анализ ситчатой тарелки // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.121-126.
3. Патент №176822 РФ. Колпачковая тарелка / А.Б. Голованчиков, В.А. Балашов, К.В. Черикова // Б.И. – 2018. – №4.
4. Патент №2481876 РФ. Контактный элемент колпачковой тарелки // Н.М. Ахметзянов, Н.Н. Ахметзянов, М.И. Фарахов, В.А. Кузнецов, Т.М. Фарахов // Б.И. – 2013. – №14.
5. Патент №2602113 РФ. Колпачковая тарелка / Р.Н. Бахтизин, Н.К. Криони, А.Д. Мингажев, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов // Б.И. – 2016. – №31.
6. Taleb Zarei, Ehsan Abedini, Rahbar Rahimi, Jamshid Khorshidi Computational fluid dynamics on the hydrodynamic characteristics of the conical cap tray / Korean J. Chem. Eng. – 2017. – V.34. – Pp.969-976.
7. Галкин П.А., Туманова Е.Ю., Галкина О.Я. Определение зависимости перепада давления на массообменной тарелке колонного аппарата от степени загрязнения полотна тарелки методом CFD-моделирования // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т.17, №3. – С.120-125.
8. Яшин В.Е., Равичев Л.В., Трушин А.М. Моделирование пенного слоя на противоточной тарелке методом вычислительной гидродинамики // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №3. – С.38-45.
9. Электронный ресурс <https://ckpr.ru/katalog/laboratory-setup/kompleksnaya-laboratornaya-ustanovka-dlya-issledovaniya-gidrodinamicheskix-yavlenij-v-tarelchatyix-i-nasadochnyix-apparatax-i-teplo-massobmena-po-ispareniyu-na-kontaktnyix-elementax-kolonnyix.html>. Дата обращения: 21.07.2025
10. Калимуллин Р.Р., Яминова Е.М., Шестерякова Н.В. Выбор модели турбулентности при моделировании вихревого течения жидкости в теплогенераторе // Гидравлика. – 2016. – №1. – С.60-66.
11. Ma Y. et al. CFD gas-liquid simulation of oriented valve tray // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2015. – V.23, №10. – Pp.1603-1609.
12. Jin H. et al. Parameters measurement of hydrodynamics and CFD simulation in multistage bubble columns // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2014. – V.92, №8. – Pp.1444-1454.
13. Shenastaghi F.K. et al. CFD simulation and experimental validation of bubble cap tray hydrodynamics // Separation and Purification Technology. – 2018. – V.192. – Pp.110-122.

References

1. Churakova S.K. *Klassifikatsii kontaktnykh ustroystv s tochki zreniya organizatsii kontakta faz* [Classification of contact devices in terms of phase contact organization]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2011, vol.18, no.2, pp.39-44.
2. Zakharova D.N., Vil'danov F.Sh., Akhmetov R.F., Rakhimov T.Kh., Churakova S.K. CFD-analiz sitchatoy tarelki [CFD analysis of a sieve tray]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.121-126.
3. Golovanchikov A.B., Balashov V.A., Cherkova K.V. *Kolpachkovaya tarelka* [Bubble cup tray]. Patent RF no.176822, 2018.
4. Akhmetzyanov N.M., Akhmetzyanov N.N., Farakhov M.I., Kuznetsov V.A., Farakhov T.M. *Kontaktnyi element kolpachkovoy tarelki* [Contact element of the bubble cap tray]. Patent RF no.2481876, 2013.
5. Bakhtizin R.N., Krioni N.K., Mingazhev A.D., Kuzeev I.R., Bayazitov M.I. *Kolpachkovaya tarelka* [Bubble cup tray]. Patent RF no.2602113, 2016.
6. Taleb Zarei, Ehsan Abedini, Rahbar Rahimi, Jamshid Khorshidi [Computational fluid dynamics on the hydrodynamic characteristics of the conical cap tray]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2017, vol.34, pp. 969-976.
7. Galkin P.A., Tumanova E.Yu., Galkina O.Ya. *Opreделение zavisimosti perepada davleniya na massobmennoy tarelke kolonnogo apparata ot stepeni zagryazneniya polotna tarelki metodom CFD-modelirovaniya* [Determination of the pressure drop on the mass transfer plate of a column apparatus as a function of the degree of plate contamination using CFD modeling]. *Neftgazovoe delo* [Oil and gas business], 2019, vol.17, no.3, pp.120-125.
8. Yashin V.E., Ravichev L.V., Trushin A.M. *Modelirovaniye pennogo sloya na protivotochnoy tarelke metodom vychislitel'noi gidrodinamiki* [CFD-modelling of counterflow sieve trays]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [The chemical industry today], 2023, no.3, pp.38-45.
9. <https://ckpr.ru/katalog/laboratory-setup/kompleksnaya-laboratornaya-ustanovka-dlya-issledovaniya-gidrodinamicheskix-yavlenij-v-tarelchatyix-i-nasadochnyix-apparatax-i-teplo-massobmena-po-ispareniyu-na-kontaktnyix-elementax-kolonnyix.html>.
10. Kalimullin R.R., Yaminova E.M., Shesteryakova N.V. *Vybor modeli turbulentnosti pri modelirovanii vikhrovogo techeniya zhidkosti v teplogeneratore* [Selection of a turbulence model for modeling the vortex flow of liquid in a heat generator]. *Gidravlika* [Hydraulics], 2016, no.1, pp.60-66.
11. Ma Y. et al. [CFD gas-liquid simulation of oriented valve tray]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol.23, no.10, pp.1603-1609.
12. Jin H. et al. [Parameters measurement of hydrodynamics and CFD simulation in multistage bubble columns]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol.92, no.8, pp.1444-1454.
13. Shenastaghi F.K. et al. [CFD simulation and experimental validation of bubble cap tray hydrodynamics]. *Separation and Purification Technology*, 2018, vol.192, pp.110-122.

В. Н. Гусаков (к.х.н., м.н.с.)^а, Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.)^{а,б}

КОНТРОЛЬ СОСТАВА ПРОМЫСЛОВЫХ РЕАГЕНТОВ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а молодежная научная лаборатория,

^б кафедра общей, аналитической и прикладной химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: Graskildina444@mail.ru

V. N. Gusakov, G. Z. Raskildina

CONTROL OF THE COMPOSITION OF INDUSTRIAL REAGENTS BY THE SPECTRAL METHOD: DETERMINATION OF ALCOHOLS

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: Graskildina444@mail.ru

Разработан и апробирован методический подход для определения количественного содержания метанола, изопропанола и 1,2-этандиола в нефтепромысловых химических реагентах методом спектроскопии комбинационного рассеяния. В качестве аналитической выбрана линия валентных колебаний группы С–О в молекулах спиртов, находящаяся в диапазоне рамановского сдвига 820–1033 см^{–1}. Качественное определение марки спирта основано на положении линии валентных колебаний группы С–О и оценке степени совпадения спектра тестовой жидкости и спектра спиртов. Для количественного определения содержания спиртов в товарных формах реагентов построены градуировочные графики и рассчитаны уравнения линейных регрессий. Нижний предел определения содержания спиртов рассчитан по критерию «3-сигма» и составил: для метанола – 0.31% мас.; для изопропанола – 0.10% мас.; для 1,2-этандиола – 0.20% мас. Проверка правильности определения количественного содержания спиртов в товарных формах нефтепромысловых реагентов различных классов проведена методом «введено-найдено» и не превышает 8.4%.

Ключевые слова: контроль состава; нефтепромысловый реагент; определение метанола изопропанола и 1,2-этандиола; спектроскопия комбинационного рассеяния

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2025-0001 «Нефтехимические реагенты, добавки и материалы».

Methodological approach was developed and tested for determining the quantitative content of methanol, isopropanol, 1,2-ethanediol in oilfield chemical reagents using Raman spectroscopy. The line of stretching vibrations of the C–O group in alcohol molecules, located in the Raman shift range of 820–1033 cm^{–1}, was chosen as the analytical one. Determination of the alcohol brand is based on the position of the vibration line of the C–O group and an assessment of the degree of coincidence of the spectrum of the test liquid and the spectrum of alcohols. Determination of the alcohol brand is based on the assessment of the degree of coincidence of the test liquid spectrum and the alcohol spectrum. For quantitative determination of alcohol content in commercial forms of reagents, calibration graphs were constructed and linear regression equations were calculated. The lower detection limit for quantitative alcohol content determination using the 3-sigma criterion was calculated as follows: for methanol – 0.31% by weight; for isopropanol – 0.10% by weight; for ethylene glycol – 0.20% by weight. The correctness of the quantitative content of alcohols in commercial forms of oilfield reagents of various classes was checked using the «introduced-found» method. The result does not exceed 8.4%.

Key words: composition control; methanol, isopropanol, 1,2-ethanediol determination; oil field reagent; Raman spectroscopy.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity, publication number FEUR-2025-0001 «Petrochemical reagents, additives and materials»

Дата поступления 17.06.25

Товарные формы таких нефтепромысловых реагентов, как ингибиторы солеотложений, гидратообразования, коррозии, а также деэмульгаторы, поглотители сероводорода, бактерициды, содержат в своем составе метиловый и другие спирты. Спирты выполняют важную роль универсального инертного растворителя, обеспечивающие фазовую стабильность и однородность растворов реагентов, снижают до требуемых значений температуру замерзания товарных форм, а в случае метанол-формальдегидных нейтрализаторов сероводорода участвуют в химической трансформации действующего вещества альдегида в гемиформаль. Испарение или пониженное содержание метанола в товарной форме приводит к уменьшению растворимости действующих веществ, например, карбоновых кислот талловых масел, в ингибиторах коррозии, расслаиванию и нарушению однородности компонентного состава в тарной упаковке или в емкости хранения.

Известны способы определения метанола и некоторых других спиртов с использованием широкого ряда физико-химических методов анализа.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием обеспечивает высокую чувствительность при определении летучих спиртов. Для определения метанола используют капиллярные колонки с неполярными фазами (DB-1, DB-5, HP-5MS) длиной 30–60 м¹. Данный метод позволяет достичь пределов обнаружения на уровне 0.001–0.01 мг/л для метанола и этанола².

Инфракрасная спектроскопия (ИК) позволяет идентифицировать спирты по характеристическим полосам поглощения³. Метанол характеризуется полосами поглощения при 3350 см⁻¹ (валентные колебания О–Н), 2940 см⁻¹ (валентные колебания С–Н), 1030 см⁻¹ (валентные колебания С–О)⁴. Количественное определение спиртов проводится по интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям С–О связи⁴.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет идентифицировать спирты по характеристическим сигналам протонов. В спектре ¹H-ЯМР метанола наблюдаются сигналы при 3.4 м.д. (синглет, 3H, CH₃) и 4.8 м.д. (синглет, 1H, OH)⁵. Спектр ЯМР ¹³C этанола характеризуется наличием двух сигналов: при 18 м.д. (CH₃-группа) и 58 м.д. (CH₂-группа)⁵. Изопропанол характеризуется сигналами при 1,2 м.д. (дублет, 6H, CH₃), 4.0 м.д. (септет, 1H, CH) и 4.8 м.д. (синглет, 1H, OH)⁵. Этиленгликоль дает сигналы при 3.6 м.д. (синглет, 4H, CH₂) и 4.8 м.д. (синглет, 2H, OH)⁶. Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта с использованием тетраметилсилана (ТМС) или других стандартов⁵.

Масс-спектрометрия предоставляет информацию о молекулярной массе и структурных фрагментах спиртов⁷. Метанол характеризуется молекулярным ионом m/z 32 и фрагментными ионами m/z 31 [CH₂OH⁺], m/z 29 [CHO⁺]. Изопропанол дает молекулярный ион m/z 60 и характеристические фрагменты m/z 45 [C₂H₅O⁺]⁺, m/z 43 [C₃H₇⁺]⁸. Этиленгликоль характеризуется молекулярным ионом m/z 62 и фрагментами m/z 43 [C₂H₃O⁺], m/z 31 [CH₂OH⁺]. При электронной ионизации масс-спектр этанола содержит характеристические пики: молекулярный ион m/z 46 [C₂H₅OH⁺], фрагментные ионы m/z 45 [C₂H₅O⁺], m/z 31 [CH₂OH⁺], m/z 29 [C₂H₅⁺] и m/z 27 [C₂H₃⁺]⁷. Базовый пик соответствует m/z 31. Идентификация этанола проводится по соотношению интенсивностей характеристических пиков.

Амперометрическое определение метанола основано на его окислении на платиновом или модифицированном электроде. Электролитом служит 0.1 М раствор серной кислоты. Потенциал окисления метанола составляет +0.6 В относительно хлорсеребряного электрода⁹. Линейный диапазон определения составляет 0.01–10 ммоль/дм³. Для определения изопропанола используют модифицированные электроды на основе наночастиц платины или палладия, нанесенных на углеродные материалы¹⁰. Потенциал окисления изопропанола составляет +0.7 В. Предел обнаружения достигает 5 мкмоль/дм³.

Амперометрические биосенсоры для определения этанола содержат иммобилизованные ферменты (алкогольдегидрогеназа, алкогольоксидаза) на поверхности электрода. Процедура анализа включает нанесение пробы на рабочую поверхность биосенсора, инкубацию в течение 10–30 с и регистрацию аналитического сигнала¹¹.

Фермент алкогольоксидаза катализирует окисление метанола до формальдегида с образованием пероксида водорода, который детектируют амперометрически при потенциале +0.6 В, линейный диапазон определения – 0.05–5 ммоль/дм³¹¹.

Определение метанола колориметрическим методом основано на его окислении до формальдегида с последующей реакцией с хромотроповой кислотой¹², линейный диапазон определения – 0.5–10 мг/л. Метод характеризуется высокой селективностью к метанолу в присутствии этанола¹³. Для определения изопропанола применяют реакцию с дихроматом калия в кислой среде¹⁴, линейный диапазон определения – 1–50 мг/л.

Ферментативное определение метанола основано на последовательном действии алкогольоксидазы и пероксидазы¹⁵. Алкогольоксидаза катализирует окисление метанола до формальдегида с образованием пероксида водорода, который в

присутствии пероксидазы окисляет хромогенный субстрат (например, 4-аминоантипирин в присутствии фенола) с образованием окрашенного продукта ¹¹.

Диапазон определяемых концентраций для описанных методов на порядок величины отличается от интервала содержания метанола в нефтепромысловых реагентах. Совершенствование методологических подходов для селективного количественного определения метанола в нефтепромысловых реагентах представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-, Раман-спектроскопия) – наиболее перспективный инструментальный метод, характеризующийся высоким уровнем селективности, оперативностью получения результатов и возможностью автоматизации аналитических процедур.

Цель данной работы – разработка и апробирование методологических основ определения количественного содержания метанола, изопропанола, 1,2-этандиола в нефтепромысловых химических реагентах с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) отражают структуру соединения, поэтому подходят для выявления группового состава вещества ^{16, 17}. Как аналитический метод, КР-спектроскопия имеет ряд преимуществ ¹⁸: требуется небольшая или нулевая подготовка образца; вода, пары воды, кислород и углекислый газ не мешают анализу; КР-полосы не уширены, симметричные валентные колебания демонстрируют очень интенсивные КР-полосы. Таким образом, КР-спектроскопия – метод, позволяющий автоматизировать и перевести в цифровой формат сложную и рутинную задачу идентификации и верификации химических веществ.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реагенты: этиловый спирт ректифицированный 1 сорта по ГОСТ 5962, метанол технический по ГОСТ2222, изопропиловый спирт по ТУ 2632-181-44493179 «ХЧ», этиленгликоль по ГОСТ 10164. Нефтепромысловые реагенты функциональных классов ин-

гибитор солейотложений, деэмульгатор, бактерицид, полиэлектролит использованы в товарных формах.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались спектрометром ATR6500 в диапазоне рамановского сдвига 318-4067 см⁻¹ с разрешением не более 12 см⁻¹. Мощность и длина волны лазера возбуждения 100 мВт и 785 нм соответственно. Время интегрирования 2 с. Число единичных спектров для усреднения в результат одного измерения – 7.

Результаты и их обсуждение

КР-спектры спиртов содержат несколько характерных линий: валентных колебаний связи (C–O) при 815–1035 см⁻¹, деформационных колебаний связи (C–H) при 1452 см⁻¹, валентных симметричных и асимметричных колебаний метильной, метиленовой, метиновой групп (рис. 1).

Выбор аналитической линии в спектре проводился по критериям: самые интенсивные; «уникальные», разрешенные от линий других спиртов; не деградирующие при смешении другим спиртом и водой. В качестве аналитической выбрана линия валентных колебаний группы (C–O) (рис. 1).

Градуировочные растворы спиртов приготовлены разбавлением дистиллированной водой с контролем гравиметрическим методом индивидуально для каждого из спиртов: метилового, изопропилового, 1,2-этандиола.

Качественное определение спирта основано на оценке степени совпадения спектров. Количественной мерой степени совпадения спектров является коэффициент корреляции Пирсона ¹⁹.

Определение количественного содержания спирта в товарных формах реагентов проведено методом градуировочного графика. Зависимости концентраций спиртов от высоты пика аналитической линии описываются уравнениями, приведенными в табл. 1.

Нижний предел определения содержания спиртов рассчитан по критерию «3-сигма» ²⁰ и составил: для метанола – 0.31% мас.; для изопропанола – 0.10% мас.; для 1,2-этандиола – 0.20% мас.

Таблица 1

Зависимость концентрации спирта от интенсивности аналитической линии

Марка спирта	Аналитическая линия, см ⁻¹	Диапазон концентраций, % мас.	Уравнение регрессии*	Коэффициент корреляции (R ²)
Метанол	1019–1033	5–85	$C = (11.03 \cdot 10^{-3}) \cdot A - 6.4459$	0.9997
Изопропанол	820	6–85	$C = (3.73 \cdot 10^{-3}) \cdot A + 0.6165$	0.9998
1,2-Этандиол	864	6–89	$C = (7.9 \cdot 10^{-3}) \cdot A + 4.4771$	0.9947

*C – массовая концентрация спирта в образце, % мас.

*A – интенсивность в максимуме аналитической линии спирта

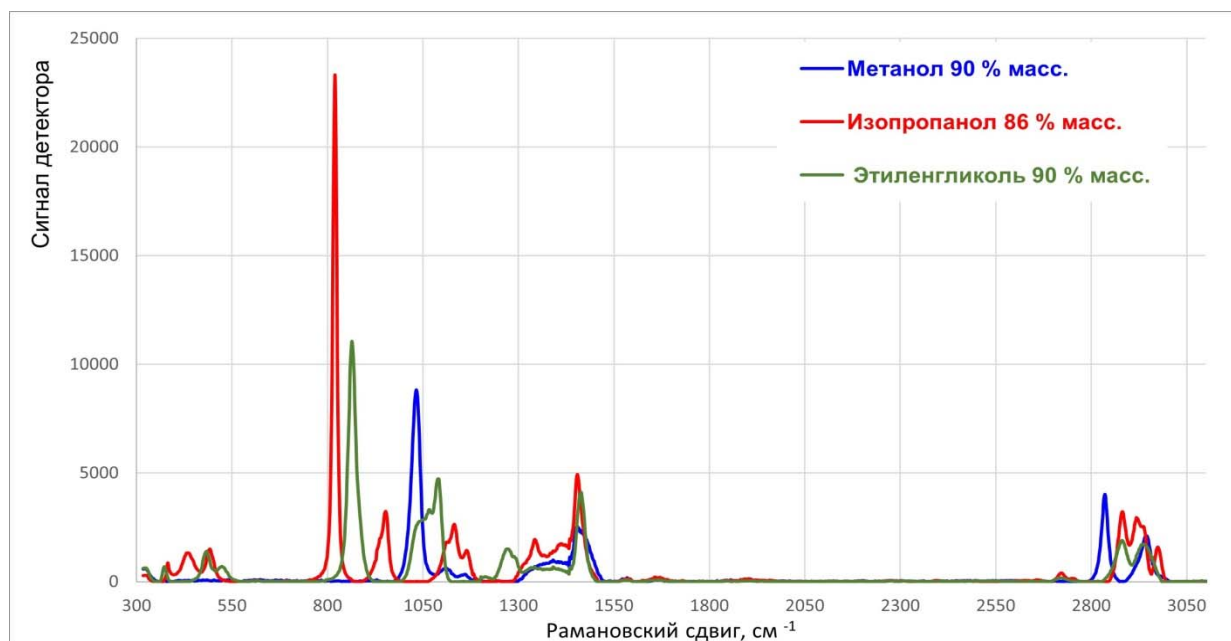


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния растворов спиртов

Таблица 2

Оценка погрешности определения содержания метанола

Класс реагента	Название спирта	Спирт, г		Относительное отклонение, %
		введено	найдено	
Ингибитор солеотложений СОНСОЛ 2003 м.А	Метанол	0.43036	0.42780	-0.6
Бактерицид СНПХ-1517 м.А	Метанол	0.39192	0.39140	-0.1
Ингибитор солеотложений PARASOL PV 16	Метанол	0.39060	0.39989	2.4
Деэмульгатор DEMULSINOR DP 13A	Метанол	0.42340	0.44817	5.9
Ингибитор коррозии Азол 5034 м.А	Метанол	0.52750	0.56056	6.3
Полиэлектролит FKW-0015	Метанол	0.47872	0.43895	-8.3
Полиэлектролит FKW-0015	Метанол	0.39591	0.39445	-0.4
Ингибитор гидратов Сонгид-1803	1,2-Этандиол	0.58180	0.55792	-4.1
Ингибитор гидратов Сонгид-1803	Изопропанол	0.45310	0.41513	-8.4

Таблица 3

Результаты определения содержания метилового спирта в товарных реагентах

Класс реагента	Количество партий, шт.	Содержание метилового спирта, % мас.	
		диапазон	среднее
Деэмульгатор	4	40.2–46.3	43.1
Ингибитор солеотложений марка №1	5	43.8–45.7	44.5
Ингибитор солеотложений марка №2	6	17.8–20.5	18.8
Ингибитор солеотложений марка №3	3	31.3–35.9	33.6
Нейтрализаторы сероводорода	3	6.0–7.6	6.7
Ингибитор коррозии	6	36.3–40.9	38.4

Проверка правильности определения количественного содержания спиртов в товарных формах нефтепромысловых реагентов различных классов проведено методом «введено-найдено»²¹ (табл. 2).

Относительная погрешность определения содержания спиртов методом «введено-найдено» не превышает 8.4%.

В образцах различных партий коммерческих реагентов проведено определение количественно-

го содержания спирта; установлены диапазоны и среднее значение содержания спирта в образцах различных партий четырех функциональных классов промышленных реагентов и трех различных марок нейтрализаторов сероводорода (табл. 3).

Направление развития предлагаемой нами методологии состоит в определении действующих веществ в промышленных реагентах: ингибиторах солеотложений, деэмульгаторах, нейтрализаторах сероводорода и др.

Литература

1. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. – М.: Издательство МГУ, 2007. – 203 с.
2. Горбачук В.В., Нагриманов Р.Н., Седов И.А., Зиганшин М.А. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. – Казань: «Школа», 2023. – 32 с.
3. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2019. – 558 с.
4. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2020. – 440 с.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: Издательство МГУ, 2018. – 240 с.
6. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2019. – 683 с.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2019. – 501 с.
8. Проскурнин М.А., Шеховцова Т.Н. Современная аналитическая спектроскопия. – М.: Интеллект, 2019. – 592 с.
9. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2021. – 592 с.
10. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. – 284 с.
11. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2018. – 336 с.
12. А.с. №735759 А1 СССР. Способ определения метилового спирта в воде / Ахметова Т. И., Галлямова Э. И., Филиппова В. В. // Оpubл. 23.05.1992.
13. Bianchi F., Careri M., Musci M., Mangia A. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis // Food Chemistry. – 2021. – V.115, №4. – Pp.1399-1404.
14. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 2019. – 503 с.
15. Мизгунова У. М., Тескер А.Е., Краснослободцева Е.А., Долманова И.Ф. Ферментативное определение примесей метанола в водно-этанольных растворах с применением алкогольоксидазы // Вестник Московского университета. Химия. – 1998. – Т.39, №6. – С.378-382.
16. Luinge H. J. Automated interpretation of vibrational spectra // Vibrational Spectroscopy. – 1990. – V.1, №1. – Pp.3-18.
17. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation // Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, 2011.
18. Penchev P., Tsoneva S., Krusteva Ts., Nachkova S. Spectral Libraries of Vibrational Spectra // Natural sciences and humanities. – 2013. – V.16. – Pp.79-84.
19. Гусаков В.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Цифровые решения для контроля качества деэмульгаторов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2024. – №3. – С.106-122.

References

1. Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Khromatograficheskie metody analiza* [Chromatographic methods of analysis]. Moscow, MSU Publ., 2007, 203 p.
2. Gorbachuk V.V., Nagrimanov R.N., Sedov I.A., Ziganshin M.A. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po gazovoy khromatografii* [Guide to practical work on gas chromatography]. Kazan', «Shkola» Publ., 2023, 32 p.
3. Sil'verstejn R., Vebster F., Kiml D. *Spektrometriceskaya identifikaciya organicheskikh soedineniy* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2019, 558 p.
4. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. *Opreделение stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir Publ., 2020, 440 p.
5. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, MSU Publ., 2018, 240 p.
6. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. *Fizicheskie metody issledovaniya v khimii* [Physical methods of research in chemistry]. Moscow, Mir Publ., 2019, 683 p.
7. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii* [Mass spectrometry in organic chemistry]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2019, 501 p.
8. Proskurnin M.A., Shehovtsova T.N. *Sovremennaya analiticheskaya spektroskopiya* [Modern analytical spectroscopy]. Moscow, Intellect Publ., 2019, 592 p.
9. Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R. *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of modern electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 2021, 592 p.
10. Khentse G. *Polyarografiya i vol'tamperometriya. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaya praktika* [Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2018, 284 p.
11. Jeggins B. *Khimicheskie i biologicheskie sensory* [Chemical and biological sensors]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2018, 336 p.
12. Akhmetova T. I., Gallyamova E. I., Filippova V. V. *Sposob opredeleniya metilovogo spirta v vode* [Method for determining methyl alcohol in water]. Author's certificate No. 735759 A1 USSR, 1992.
13. Bianchi F., Careri M., Musci M., Mangia A. [Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis]. Food Chem. 2021. vol.115, no.4, pp.1399-1404.
14. Zolotov Yu.A., Dorokhova E.N., Fadeeva V.I. *Osnovy analiticheskoy khimii. Kn. 2. Metody khimicheskogo analiza* [Fundamentals of Analytical Chemistry. Book 2. Methods of Chemical Analysis]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2019, 503 p.
15. Mizgunova U. M., Tesker A. E., Krasnoslobodtseva E. A., Dolmanova I. F. *Fermentatsionnoye opredeleniye primesey metanola v vodno-etanol'nykh rastvorakh s primeneniye alkohol'oksidazy* [Enzymatic determination of methanol impurities in water-ethanol solutions using alcohol oxidase]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Chemistry], 1998, vol.39, no.6, pp.378-382.

20. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т.65, №3. – С.229-234.
21. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартиформ, 2012. – 60 с.
16. Luinge H. J. [Automated interpretation of vibrational spectra]. *Vibrational Spectroscopy*, 1990, vol.1, no.1. pp.3-18.
17. Larkin P. [Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation]. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, 2011.
18. Penchev P., Tsoneva S., Krusteva Ts., Nachkova S. [Spectral Libraries of Vibrational Spectra]. *Natural sciences and humanities*, 2013, vol.16, pp.79-84.
19. Gusakov V.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskiy S.S. *Tsifrovye resheniya dlya kontrolya kachestva deemul'gatorov* [Digital Solutions for Quality Control of Demulsifiers]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoye delo* [The network journal Oil and Gas Business], 2024, no.3, pp.106-122.
20. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. [Once again about determination and detection limits]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol.65, no.3, pp.223-228.
21. *RMG 61-2010 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki* [RMG 61-2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analysis methods. Assessment methods]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 60 p.

А. А. Юлдашева (асп.), К. А. Пупыкина (д.фарм.н., проф.)

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ САПОНИНОВ РЕПЕШКА ОБЫКНОВЕННОГО (*AGRIMONIA EUPATORIA* L.)

Башкирский государственный медицинский университет,
кафедра фармакогнозии и ботаники
450008, г. Уфа, ул. Ленина, д.3; e-mail:pupykinaka@gmail.com

A. A. Yuldasheva, K. A. Pupykina

THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF SAPONINS OF THE *AGRIMONIA EUPATORIA* L.

Bashkir State Medical University
3, Lenina Str., 450008, Ufa, Russia; e-mail:pupykinaka@gmail.com

Анализ результатов исследования качественного и количественного состава сапонинов травы репешка обыкновенного из флоры Башкортостана показал присутствие сапонинов тритерпеновой группы, среди которых обнаружены производные α -амирина – кислота урсоловая и производные β -амирина – кислота олеаноловая и β -эсцин. Спектральная характеристика сапонинов травы репешка обыкновенного позволила установить, что доминирующим компонентом в сумме сапонинов является олеаноловая кислота, максимум поглощения которой находится при длине волны $\lambda_{max}=310\pm 2$ нм. Изучено количественное содержание суммы сапонинов в пересчете на кислоту олеаноловую в траве репешка обыкновенного и установлено, что оно составило 2.34 ± 0.08 %.

Ключевые слова: качественный; состав, количественное содержание; репешок обыкновенный; сапонины; трава

В последнее время отмечается все большее внимание практической медицины к использованию лекарственных растений для профилактики и лечения многих заболеваний. Терапевтическая ценность лекарственных растений зависит от состава биологически активных веществ, которые в них содержатся. Многочисленные исследования отечественных и зарубежных исследований доказывают, что для каждой группы биологически активных веществ характерен свой спектр фармакологической активности^{1–4}. Сапонины представляют собой вещества, обладающие поверхностной активностью, по химической природе соединения гликозидного характера, в составе агликонов ко-

An analysis of the results of a study of the qualitative and quantitative composition of saponins of the grass of the *Agrimonia eupatoria* L. from the flora of Bashkortostan showed the presence of saponins of the triterpene group, among which α -amyrine derivatives ursolic acid and β -amyrine derivatives oleanolic acid and β -escin were found. The spectral characteristic of saponins of the grass of the *Agrimonia eupatoria* L. allowed us to establish that the dominant component in the sum of saponins is oleanolic acid, the maximum absorption of which is at a wavelength of $\lambda_{max} = 310\pm 2$ nm. The quantitative content of the sum of saponins in terms of oleanolic acid in the grass of the *Agrimonia eupatoria* L. was studied and it was found that it amounted to 2.34 ± 0.08 %.

Key words: grass; qualitative composition; quantitative content; saponins; turnip

торых могут содержаться фрагменты тритерпеновой или стероидной структуры. В зависимости от группы сапонины могут обладать различными фармакологическими свойствами: для тритерпеновых соединений характерны мочегонные, противовоспалительные, отхаркивающие, адаптогенные свойства, а для стероидных соединений – гипохолестеринемические, тонизирующие^{5, 6}. Учитывая важность данной группы биологически активных соединений, представляет интерес ее содержание в траве репешка обыкновенного.

Репешок обыкновенный (*Agrimonia eupatoria* L.) представитель семейства *Rosaceae*, многолетнее травянистое растение с хорошо развитой надземной частью, высотой 60–120 см. Растение, как и многие представители данного семейства, имеет

Дата поступления 28.05.25

непарноперистые листья, доли листа эллиптической формы с зубчатыми краями, зеленого цвета, с нижней стороны – серовато-зеленого. Все растение опушено. Цветки желтого цвета собраны в колосовидное соцветие, плоды – щетинистые, цепкие семянки ⁷. Траву репешка заготавливают в фазу цветения, когда накапливается максимальное количество действующих веществ.

Целью настоящей работы было изучение качественного состава и количественного содержания сапонинов в траве репешка обыкновенного из флоры Башкортостана.

Материалы и методы

Для экспериментальной работы использовали траву репешка обыкновенного, заготовленную в 2024–2025 г.г. в Республике Башкортостан. Сырье собирали, высушивали методом естественной сушки до воздушно-сухого состояния и хранили в соответствии с требованиями нормативной документации, в темном помещении с умеренной влажностью и температурой 20–25 °С ⁸. Обнаружение сапонинов в сырье проводили с помощью качественных реакций и используя хроматографический анализ (тонкослойная хроматография). Количественное определение сапонинов проводили спектрофотометрическим методом, основанном на образовании окрашенных продуктов после реакции с концентрированной серной кислотой и измерении показателей оптической плотности в интервале длин волн 250–450 нм для выбора сапонины, преобладающего в сумме ⁹. Статистическую обработку данных химического эксперимента проводили в соответствии с требованиями Государственной Фармакопеи РФ ⁸.

Результаты и обсуждение

Качественные реакции проводили с 10% водным извлечением из травы репешка обыкновенного. Были проведены следующие реакции: 1) реакция пенообразования – брали две пробирки, в одну добавляли определенный объем 0.1 н раствора кислоты хлористоводородной, в другую – 0.1 н раствор гидроксида натрия и в обе пробирки добавляли 10% водный раствор извлечения из исследуемого растения, при встряхивании обеих пробирок наблюдали образование устойчивой пены, равной по объему; 2) реакция с раствором ацетата свинца – наблюдали образование осадка; 3) реакция с раствором концентрированной серной кислоты, спиртом этиловым и 10% раствором сульфата железа (II) – при нагревании наблюдали образование сине-зеленого окрашивания; 4) реакция с 0,5% раствора ванилина и концентриро-

ванной серной кислоты – после нагревания наблюдали красное окрашивание. Все указанные эффекты подтверждали присутствие в траве репешка обыкновенного сапонинов тритерпеновой природы.

Хроматографический анализ спиртового извлечения из травы репешка обыкновенного проводили в тонком слое сорбента на пластинках «Sorbfil ПТСХ-П-А-УФ». Наилучшее разделение сапонинов наблюдалось в системе растворителей *n*-бутанол – спирт этиловый 95% – раствор аммиака 25% (7:2:5). После прохождения фронта растворителя более 10 см пластинку вынимали, высушивали, обрабатывали 20% раствором серной кислоты и нагревали при температуре 100–105 °С в течение 5 мин, затем просматривали хроматограммы в видимом свете при сравнении со стандартными образцами сапонинов: олеаноловой кислотой, урсоловой кислотой, β -эсцином. На хроматограмме наблюдали четыре зоны адсорбции, значения R_f которых сопоставляли со стандартными образцами свидетелей (рис. 1, табл. 1).

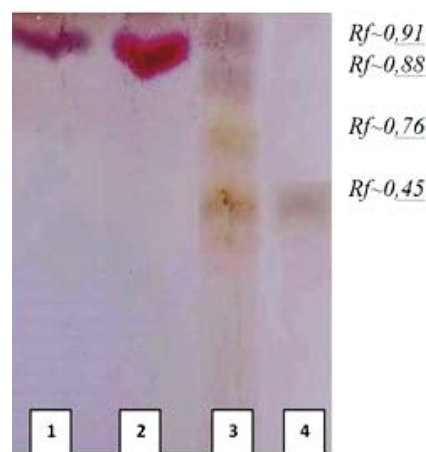
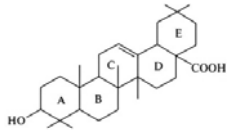
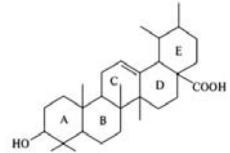
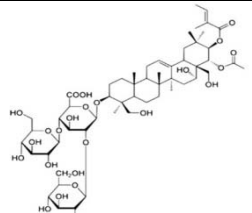


Рис. 1. Хроматограмма сапонинов в системе *n*-бутанол – спирт этиловый 95% – раствор аммиака 25% (7:2:5): 1 – олеаноловая кислота; 2 – урсоловая кислота; 3 – извлечение из травы репешка; 4 – β -эсцин

В результате исследования в траве репешка обыкновенного обнаружены тритерпеновые сапонины: производные α -амирина – кислота урсоловая (R_f ~0.88); производные β -амирина – кислота олеаноловая (R_f ~0.91) и β -эсцин (R_f ~0.45).

Количественное определение сапонинов в траве репешка обыкновенного проводили в несколько этапов: экстракция растительного сырья спиртом этиловым 70% в соотношении 1:100; фильтрация; упаривание спиртового экстракта; обработка сухого экстракта дважды порциями хлороформа; упаривание; добавление к сухому остатку кислоты серной концентрированной при нагревании для проведения реакции окрашивания; определение оптической плотности полученного

Результаты хроматографического анализа сапонинов репешка обыкновенного

№ зоны адсорбции	Окраска пятен в видимом свете после детекции 20% раствором H ₂ SO ₄ и нагревания		Значение R _f	Идентифицированные вещества
	извлечение из травы репешка	стандартные образцы		
1	фиолетовый	фиолетовый	0.90±0.01	 олеаноловая кислота
2	малиновый	малиновый	0.88±0.01	 урсоловая кислота
3	светло-коричневый	-	0.76±0.01	не идентифицировано
4	коричневый	коричневый	0.45±0.01	 β-эсцин

раствора (1:10) на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, используя в качестве раствора сравнения кислоту серную концентрированную в интервале длин волн 250-450 нм. При этом было установлено наличие максимума поглощения извлечения из травы репешка обыкновенного при длине волны $\lambda_{max}=310\pm 2$ нм, которое совпадало со стандартным образцом (СО) кислоты олеаноловой (рис. 2).

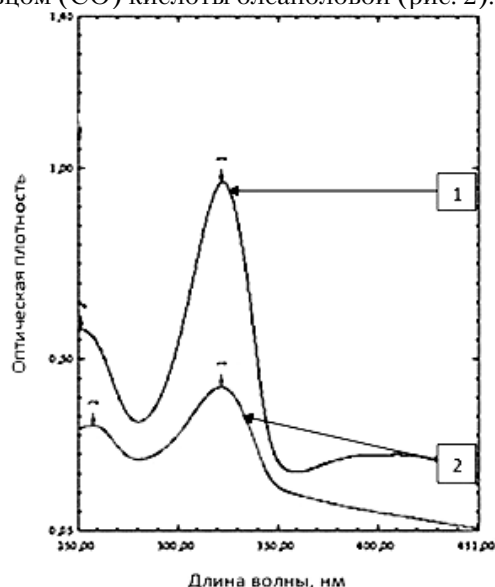


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 – СО олеаноловой кислоты; 2 – извлечения из травы репешка обыкновенного

Расчет содержания суммы тритерпеновых сапонинов в абсолютно сухом сырье в пересчете на кислоту олеаноловую производили по формуле:

$$x = \frac{A \cdot a_0 \cdot 10000}{A_0 \cdot a \cdot (100 - W)},$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора;

A_0 – оптическая плотность СО кислоты олеаноловой;

a_0 – масса СО кислоты олеаноловой, г;

a – масса навески сырья, г;

W – потеря в массе при высушивании, %.

На основании статистической обработки данных параллельных измерений установлено, что содержание тритерпеновых сапонинов в пересчете на кислоту олеаноловую составило 2.34 ± 0.08 %, ошибка опыта при доверительной вероятности 95% составила 3.42%.

Литература

1. Куркин В.А., Правдивцева О.Е., Куркина А.В., Зайцева Е.Н., Цибина А.С. Биологически активные вещества лекарственных растений как источники диуретических препаратов. – Самара: Стандарт, 2024. – 86 с.
2. Jiang Liu, Zhang Jing, Wang Feng, Zou Yuan-feng, Che Xing-fu. Isolation and characterization of new minor triterpenoid saponins from the buds of *Lonicera macranthoides* // *Carbohydr Res.* – 2013. – V.370. – Pp.76-81.
3. Абдуллина Р.Г., Пупыкина К.А., Денисова С.Г., Пупыкина К.А. Биохимический состав плодов некоторых представителей рода *Sorbus* L. коллекции Южно-Уральского ботанического сада // *Химия растительного сырья.* – 2021. – №3. – С. – 235-243.
4. Анищенко И.Е., Пупыкина К.А., Красюк Е.В., Жигунов О.Ю. Компонентный состав эфирных масел некоторых представителей рода *Monarda* L., интродуцированных в Республике Башкортостан // *Известия Уфимского научного центра РАН.* – 2017. – №3. – С.71-76.
5. Пупыкина К.А., Королева Е.Ф. Изучение сапонинов ярутки полевой (*Thlaspi arvense* L.) // *Химия растительного сырья.* – 2024. – №4. – С.224-231.
6. Фаттахова Г.А., Канарский А.В. Сапонины как биологически активные вещества растительного происхождения // *Вестник Казанского технологического университета. Фундаментальная медицина.* – 2014. – Т.17, №3. – С.196-202.
7. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование: Семейства *Hydrangeaceae–Haloragaceae.* – Л.: Наука, 1987. – С.19-21.
8. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XV издание // <http://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/>.
9. Кудашкина Н.В., Хасанова С.Р., Мещерякова С.А. Фитохимический анализ. – Уфа: Изд-во БГМУ, 2007. – 281 с.

References

1. Kurkin V.A., Pravdivtseva O.E., Kurkina A.V., Zaytseva Ye.N., Tsibina A.S. *Biologicheski aktivnyye veshchestva lekarstvennykh rasteniy kak istochniki diureticheskikh preparatov* [Biologically active substances of medicinal plants as sources of diuretic drugs]. Samara, Standard Publ., 2024, 86 p.
2. Jiang Liu, Zhang Jing, Wang Feng, Zou Yuan-feng, Che Xing-fu. [Isolation and characterization of new minor triterpenoid saponins from the buds of *Lonicera macranthoides*]. *Carbohydr Res.*, 2013, vol.370, pp.76-81.
3. Abdullina R.G., Pupykina K.A., Denisova S.G., Pupykina K.A. *Biokhimicheskiy sostav plodov nekotorykh predstaviteley roda Sorbus L. kolleksii Yuzhno-Ural'skogo botanicheskogo sada* [Biochemical composition of fruits of some representatives of the genus *Sorbus* L. collections of the South Ural Botanical Garden]. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2021, no.3, pp.235-243.
4. Anishchenko I.E., Pupykina K.A., Krasnyuk E.V., Zhigunov O.Yu. *Komponentnyi sostav efirnykh masel nekotorykh predstaviteley roda Monarda L., introdutsirovannykh v Respublike Bashkortostan* [Component composition of essential oils of some representatives of the genus *Monarda* L. introduced in the Republic of Bashkortostan]. *Izvestiya Ufinskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Ufa Scientific Center of the RAS], 2017, no.3, pp.71-76.
5. Pupykina K.A., Koroleva E.F. *Izucheniye saponinov yarutki polevoy (Thlaspi arvense L.)* [Study of saponins from field pennycress (*Thlaspi arvense* L.)] *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2024, no.4, pp.224-231.
6. Fattakhova G.A., Kanarskiy A.V. *Saponiny kak biologicheski aktivnyye veshchestva rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Saponins as biologically active substances of plant origin]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Fundamental'naya meditsina* [Bulletin of the Kazan Technological University. Fundamental Medicine]. 2014, vol.17, no.3, pp.196-202.
7. *Rastitel'nyye resursy SSSR: Tsvetkovyye rasteniya, ikh khimicheskiy sostav, ispol'zovaniye: Semeystva Hydrangeaceae–Haloragaceae* [Plant resources of the USSR: Flowering plants, their chemical composition, use: Families *Hydrangeaceae–Haloragaceae*]. Leningrad, Nauka Publ., 1987, pp.19-21.
8. State Pharmacopoeia of the Russian Federation XV edition // http://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15
9. Kudashkina N.V., Khasanova S.R., Meshcheryakova S.A. *Fitokhimicheskiy analiz* [Phytochemical analysis] BSMU Publ., 2007, 281 p.