

**АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ  
«ACADEMY OF NATURAL HISTORY»**

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ  
И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**INTERNATIONAL JOURNAL  
OF APPLIED AND  
FUNDAMENTAL RESEARCH**

**Журнал основан в 2007 году**  
The journal is based in 2007  
ISSN 1996-3955

Двухлетний импакт-фактор  
РИНЦ = 0,564

Пятилетний импакт-фактор  
РИНЦ = 0,312

№ 9 2021

Научный журнал  
Scientific journal

Журнал International Journal of Applied and Fundamental Research (Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований) зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство ПИ № ФС 77-60735.

Подписной индекс по электронному каталогу «Почта России» – ПИ140

Электронная версия размещается на сайте [www.rae.ru](http://www.rae.ru)

The electronic version takes places on a site [www.rae.ru](http://www.rae.ru)

**ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР**

*к.м.н. Н.Ю. Стукова*

**Ответственный секретарь**

*к.м.н. М.Н. Бизенкова*

**EDITOR**

*Natalia Stukova*

**Senior Director and Publisher**

*Maria Bizenkova*

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

д.б.н., проф. Абдуллаев А. (Душанбе); к.б.н. Алиева К.Г. (Махачкала); д.х.н., к.ф.-м.н., проф. Алоев В.З. (Чегем-2); д.б.н., проф. Андреева А.В. (Уфа); к.географ.н., доцент Аничкина Н.В. (Липецк); к.ф.-м.н. Барановский Н.В. (Томск); д.б.н., доцент Белых О.А. (Иркутск); д.т.н., проф. Бурмистрова О.Н. (Ухта); д.т.н., доцент Быстров В.А. (Новокузнецк); д.м.н., проф. Гарбуз И.Ф. (Тирасполь); д.ф.-м.н., проф. Геворкян Э.А. (Москва); д.х.н., проф. Гурбанов Г.Р. (Баку); д.ветеринар.н., доцент Ермолина С.А. (Киров); к.т.н. Есенаманова М.С. (Атырау); к.ф.-м.н., д.п.н., проф. Ефремова Н.Ф. (Ростов-на-Дону); д.м.н. Жураковский И.П. (Новосибирск); д.т.н., доцент Ибраев И.К. (Темиртау); к.т.н., доцент Исмаилов З.И. (Баку); д.б.н., с.н.с. Кавцевич Н.Н. (Североморск); д.т.н., проф. Калмыков И.А. (Ставрополь); д.б.н. Кокорева И.И. (Алматы); д.г.-м.н., доцент Копылов И.С. (Пермь); к.б.н., доцент Коротченко И.С. (Красноярск); к.с.-х.н., доцент Кряжева В.Л. (Нижний Новгород); д.ф.-м.н., доцент Кульков В.Г. (Волжский); д.б.н. Ларионов М.В. (Балашов); д.б.н., к.с.-х.н., доцент Леонтьев Д.Ф. (Иркутск); д.географ.н., к.б.н., проф. Луговской А.М. (Москва); д.г.-м.н., с.н.с. Мельников А.И. (Иркутск); д.т.н., проф. Несветаев Г.В. (Ростов-на-Дону); д.с.-х.н. Никитин С.Н. (п. Тимирязевский); д.фарм.н., доцент Олешко О.А. (Пермь); д.с.-х.н., с.н.с., проф. Партоев К. (Душанбе); к.п.н., доцент Попова И.Н. (Москва); д.т.н., проф. Рогачев А.Ф. (Волгоград); д.м.н., с.н.с., доцент Розыходжаева Г.А. (Ташкент); д.г.-м.н. Сакиев К.С. (Бишкек); д.т.н., проф. Сугак Е.В. (Красноярск); д.ветеринар.н., проф. Трефилов Б.Б. (Санкт-Петербург); д.м.н., проф. Чарышкин А.Л. (Ульяновск); д.географ.н., проф. Чодураев Т.М. (Бишкек); д.б.н., проф. Шалпыков К.Т. (Бишкек); к.х.н. Шарифуллина Л.Р. (Москва); д.п.н., проф. Щирин Д.В. (Санкт-Петербург)

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНЫХ  
И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

---

INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED  
AND FUNDAMENTAL RESEARCH

**Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ.**

Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals directory» в целях информирования мировой научной общественности.

**Журнал представлен в ведущих библиотеках страны и является рецензируемым.**

**Журнал представлен в НАУЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ БИБЛИОТЕКЕ (НЭБ) –**  
головном исполнителе проекта по созданию Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) и имеет импакт-фактор Российского индекса научного цитирования (ИФ РИНЦ).

**Двухлетний импакт-фактор РИНЦ = 0,564.**

**Пятилетний импакт-фактор РИНЦ = 0,312.**

Учредитель, издательство и редакция:  
ООО НИЦ «Академия Естествознания»

Почтовый адрес: 105037, г. Москва, а/я 47

Адрес редакции и издателя: 410056, г. Саратов, ул. им. Чапаева В.И., д. 56

**ISSN 1996-3955**

Тел. редакции – 8-(499)-704-13-41

Факс (845-2)-47-76-77

E-mail: [edition@rae.ru](mailto:edition@rae.ru)

Зав. редакцией Т.В. Шнуровозова

Техническое редактирование и верстка Л.М. Байгузова

Корректор Е.С. Галенкина, Н.А. Дудкина

Подписано в печать – 30.09.2021

Дата выхода номера – 29.10.2021

Формат 60х90 1/8

Типография

ООО НИЦ «Академия Естествознания»

410035, Саратовская область, г. Саратов, ул. Мамонтовой, д. 5

Распространение по свободной цене

Усл. печ. л. 15,25

Тираж 500 экз.

Заказ МЖПиФИ 2021/9

© ООО НИЦ «Академия Естествознания»

## СОДЕРЖАНИЕ

### БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

#### СТАТЬИ

ГЕРОПРОТЕКТОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХРОНОБИОТИКА KL001 В *IN VIVO*  
ЭКСПЕРИМЕНТАХ И ЕГО ВАЛИДАЦИЯ *IN SILICO*

Соловьёв И.А., Шапошников М.В., Москалев А.А. .... 7

#### ОБЗОРЫ

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ  
МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ В АКВАКУЛЬТУРЕ

Чижаева А.В., Олейникова Е.А., Амангелды А.А., Алыбаева А.Ж. .... 12

### МЕДИЦИНСКИЕ НАУКИ

#### СТАТЬИ

КОРОНАВИРУСНАЯ ИНФЕКЦИЯ COVID-19 И ПОРАЖЕНИЕ ПЕЧЕНИ

Ибраева Ж.Б., Айткулугев Н.С., Макембаева Ж.И., Суранбаева Г.С.,  
Мурзакулова А.Б., Анарбаева А.А., Алишерова А.Ш. .... 17

О ЗНАЧЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОФЛОРЫ НЕБНЫХ МИНДАЛИН  
ПРИ ХРОНИЧЕСКОМ ТОНЗИЛЛИТЕ В КОЛЛЕКТИВАХ СТРОИТЕЛЕЙ

Нарматова К.К., Бакиева К.К., Асанова К.К., Мадаминова М.А. .... 22

#### КЛИНИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

ВИРТУАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА РЕДКИХ БОЛЕЗНЕЙ: ИНТЕРАКТИВНЫЙ  
КЛИНИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ ДЕТСКОЙ ФОРМЫ ГИПОФОСФАТАЗИИ

Путинцев А.Н., Воинова В.Ю., Дживаниширян Г.В. .... 26

### ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

#### СТАТЬИ

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ  
ПОДГОТОВКЕ ШВЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Алексеев И.В., Дрожина О.С. .... 32

ОБЗОР УСТАНОВОК И РЕАКТОРОВ ДЛЯ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Иодис В.А. .... 38

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ ОТХОДОВ ПИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
МЕТОДОМ ПАРОВОГО ПИРОЛИЗА

Калтаев А.Ж., Ларионов К.Б., Громов А.А., Губин В.Е. .... 45

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ  
ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМОЙ  
В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ СОЛНЕЧНОГО ВЕТРА В ОТКРЫТОМ КОСМОСЕ

Левин К.Л., Беспалова Е.А., Ванькаев А.С., Клюкина Е.В., Лопатин А.В.,  
Метальников Н.М., Сапрыкин М.Э., Логинов А.Б., Оразов И.В., Логинов Б.А. .... 51

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВАХ

Шматов А.А. .... 56

### ОБЗОРЫ

#### АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДЫ ИЗ ВОЗДУХА

Шатманов О.Т., Исманов Ю.Х., Айдаралиев Ж.К., Изакеева Ф.С. .... 62

## ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ НАУКИ

### СТАТЬИ

#### АНАЛИЗ РЕКЛАМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ И МЕДИЦИНСКИХ РАБОТНИКОВ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ

Эрмекова Д.У., Жумагулова Ж.О., Мурзабаева Э.Б., Сабирова Т.С., Исмаилов И.З. .... 70

## ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

### СТАТЬИ

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ГАЛАКТИК ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛ КОРИОЛИСА НА ЧЕТЫРЁХМЕРНОЙ ГИПЕРСФЕРЕ

Приходовский М.А. .... 76

#### МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВИРТУАЛЬНОСТИ

Селивёрстова И.Ф. .... 89

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

### СТАТЬИ

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ПО УТИЛИЗАЦИИ CO<sub>2</sub> С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е.,  
Курмансеитов М.Б., Аргын А.А., Егизеков М.Г. .... 95

#### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 4-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-БУТИЛАНИЛИНА

Нуртаева А.К., Абуляисова Л.К. .... 100

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г. .... 107

#### ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

Яруллин Р.Н., Супырев А.В., Герцен Г.П., Маренный А.М. .... 113

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

### СТАТЬИ

#### ПРОЕКТИРОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ СОСТАВЛЕНИЯ МАРШРУТОВ МУСОРОУБОРОЧНЫХ МАШИН

Николаева Д.Р., Салова В.В., Николенко Т.А. .... 118

---

## CONTENTS

### BIOLOGICAL SCIENCES

#### ARTICLES

##### GEROPROTECTIVE POTENTIAL OF CHRONOBIOTIC KL001 *IN VIVO* AND *IN SILICO*

*Solovev I.A., Shaposhnikov M.V., Moskalev A.A.* ..... 7

#### REVIEWS

##### ADVANTAGES OF USING PROBIOTICS BASED ON LACTIC ACID BACTERIA IN AQUACULTURE

*Chizhayeva A.V., Oleinikova Ye.A., Amangeldi A.A., Alybaeva A.Zh.* ..... 12

### MEDICAL SCIENCES

#### ARTICLES

##### CORONAVIRUS INFECTION COVID-19 AND LIVER DAMAGE

*Ibraeva Zh.B., Aytkuluev N.S., Makembaeva Zh.I., Suranbaeva G.S.,  
Murzakulova A.B., Anarbaeva A.A., Alisherova A.Sh.* ..... 17

##### ON THE IMPORTANCE OF STUDYING THE MICROFLORA OF THE PALATINE TONSILS IN CHRONIC TONSILLITIS IN CONSTRUCTION TEAMS

*Narmatova K.K., Bakieva K.K., Asanova K.K., Madaminova M.A.* ..... 22

#### CLINICAL CASE

##### VIRTUAL DIAGNOSIS OF RARE DISEASES: INTERACTIVE MEDICAL CASE OF A PEDIATRIC FORM OF HYPOPHOSPHATASIA

*Putintsev A.N., Voinova V.Y., Dzhivanshiryan G.V.* ..... 26

### TECHNICAL SCIENCES

#### ARTICLES

##### APPLICATION OF INFORMATION TECHNOLOGIES IN THE TECHNOLOGICAL PREPARATION OF CLOTHING PRODUCTION

*Alekseenko I.V., Drozhina O.S.* ..... 32

##### OVERVIEW OF INSTALLATIONS AND REACTORS FOR BACTERIAL-CHEMICAL LEACHING OF SULFIDE ORE AND CONCENTRATES

*Iodis V.A.* ..... 38

##### PRODUCTION OF SEMI-COKE FROM BEER INDUSTRY WASTE BY STEAM PYROLYSIS

*Kaltaev A.Zh., Larionov K.B., Gromov A.A., Gubin V.E.* ..... 45

##### MULTILAYERED GRAPHENE STRUCTURES SURFACE CHANGES UNDER PLASMA TREATMENT AS A MODEL OF OUTER SPACE SOLAR WIND

*Levin K.L., Beshalova E.A., Vankaev A.S., Klyukina E.V., Lopatin A.V.,  
Metalnikov N.M., Saprykin M.E., Loginov A.B., Orazov I.V., Loginov B.A.* ..... 51

##### HIGH-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL METHODS FOR OBTAINING SUPERHARD COATINGS ON TOOL ALLOYS

*Shmatov A.A.* ..... 56

**REVIEWS**

## ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF METHODS FOR OBTAINING WATER FROM AIR

*Shatmanov O.T., Ismanov Yu.Kh., Aydaraliev Zh.K., Izakeeva F.S.* ..... 62

**PHARMACEUTICAL SCIENCES****ARTICLES**ANALYSIS OF ADVERTISING MATERIALS ON DRUGS FOR THE POPULATION  
AND HEALTH WORKERS IN THE KYRGYZ REPUBLIC

*Ermekeva D.U., Zhumagulova Zh.O., Murzabaeva E.B., Sabirova T.S., Ismailov I.Z.* ..... 70

**PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES****ARTICLES**MATHEMATICAL MODEL OF THE FORMATION OF THE SPIRAL STRUCTURE OF GALAXIES  
UNDER THE ACTION OF CORIOLIS FORCES ON A FOUR-DIMENSIONAL HYPERSPHERE

*Prikhodovskiy M.A.* ..... 76

## MATHEMATICAL ASPECTS OF VIRTUALITY

*Seliverstova I.F.* ..... 89

**CHEMICAL SCIENCES****ARTICLES**TECHNOLOGICAL EXPERIENCES ON CO<sub>2</sub> UTILIZATION  
WITH RECEIPT OF COMMODITY PRODUCTS

*Dosmukhamedov N.K., Kaplan V.A., Zholdasbay E.E.,  
Kurmanseitov M.B., Argyn A.A., Egizekov M.G.* ..... 95

QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THE EBBA MOLECULAR  
STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA

*Nurtaeva A.K., Abulyaisova L.K.* ..... 100

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE COMPOSITION OF HEAVY  
OIL THERMOLYSIS PRODUCTS

*Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.* ..... 107

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE FORMULATION  
AND MANUFACTURING PROCESS OF NITRATE CELLULOSE FILMS

*Yarullin R.N., Supyrev A.V., Gertsen G.P., Marenniy A.M.* ..... 113

**TECHNICAL SCIENCES****ARTICLES**

## DESIGNING AN AUTOMATED ROUTING SYSTEM FOR GARAGE CARS

*Nikolaeva D.R., Salova V.V., Nikolenko T.A.* ..... 118

СТАТЬИ

УДК 575.162:612.67

**ГЕРОПРОТЕКТОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХРОНОБИОТИКА KL001  
В *IN VIVO* ЭКСПЕРИМЕНТАХ И ЕГО ВАЛИДАЦИЯ *IN SILICO***

<sup>1,2</sup>Соловьёв И.А., <sup>1</sup>Шапошников М.В., <sup>1</sup>Москалев А.А.

<sup>1</sup>ФГБУН Институт биологии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения  
Российской академии наук, Сыктывкар, e-mail: ilyasolovev-ksc@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина», Сыктывкар

В настоящей работе проведено исследование сочетанных эффектов пан-нейрональной конститутивной экспрессии гена *cry* и применения хронобиотика KL001 в геропротекторной концентрации 5 мкМоль/мл на модели *Drosophila melanogaster*. Гипотеза: KL001 стабилизирует криптохром и увеличивает горметический эффект его сверхэкспрессии. Экспериментально установлено, что соединение KL001 нивелирует ранее описанный эффект продления жизни при конститутивной сверхэкспрессии криптохрома в нервной системе, что свидетельствует не об активирующих, а скорее об ингибирующих свойствах препарата при взаимодействии с белком dCRY. Методом компьютерного моделирования при помощи программы AmDock (AutoDock Vina) проведен сравнительный анализ межмолекулярных взаимодействий различных лигандов криптохрома, обнаружено высокое сродство KL001 к криптохрому дрозофилы (в наиболее энергетически выгодной позиции аффинность равна -8.2 ккал/моль), рассчитана константа ингибирования (975.81 нмоль). Полученный результат указывает на то, что описанные ранее эффекты продления жизни дрозофил являются результатом функционирования криптохром-независимых механизмов продления жизни, индуцированных приемом KL001. На основании полученных данных следует признать существование альтернативных механизмов продления жизни, запускаемых препаратом KL001, рассматривавшимся прежде исключительно как лиганд криптохрома.

**Ключевые слова:** хронобиотики, криптохром, старение, дрозофила, молекулярный докинг

**GEROPROTECTIVE POTENTIAL  
OF CHRONOBIOTIC KL001 *IN VIVO* AND *IN SILICO***

<sup>1,2</sup>Solovev I.A., <sup>1</sup>Shaposhnikov M.V., <sup>1</sup>Moskalev A.A.

<sup>1</sup>Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Syktyvkar, e-mail: soloviev@ib.komisc.ru;

<sup>2</sup>Pitirim Sorokin Syktyvkar State University, Syktyvkar

In the present work, we studied the combined effects of pan-neuronal constitutive expression of the *cry* gene and the use of the chronobiotic KL001 in geroprotective ml 5  $\mu$ M on *Drosophila melanogaster* as a model animal. Hypothesis: KL001 stabilizes cryptochrome and increases the hormetic effect of its overexpression. It was experimentally established that the compound KL001 neutralizes the previously described effect of prolonging life during constitutive overexpression of cryptochrome in the nervous system, which indicates not activating, but rather inhibiting properties of the drug when interacting with the dCRY protein. A comparative analysis of the intermolecular interactions of various ligands of cryptochrome was carried out using the method of computer simulation using the AmDock program (AutoDock Vina), a high affinity of KL001 for the cryptochrome of *Drosophila* was found (in the most energetically favorable position, the affinity is -8.2 kcal / mol), an inhibition constant is 975.81 nmol. The obtained result indicates that the previously described effects of prolonging the life of *Drosophila* are induced by cryptochrome-independent mechanisms of life extension, boosted by the intake of KL001.

**Keywords:** chronobiotics, cryptochrome, aging, *Drosophila*, molecular docking

Группа экспериментальных препаратов, называемых хронобиотиками, представляет собой структурно разнородную совокупность малых молекул, показавших в экспериментах высокую эффективность в отношении циркадного ритма экспрессии генов на модельных объектах или в культуре. В список мишеней хронобиотиков главным образом входят именно белки-компоненты молекулярного механизма клеточных часов, поддерживающих осцилляции циркадного ритма. Среди хронобиотиков следует выделить два типа, прямые и опосредованные, и несколько наиболее крупных классов в зависимости от мишени внутри первого типа: лиганды казеин киназ, лиганды криптохро-

мов, лиганды ROR-рецепторов, соединения, связывающие REV-ERB и ингибиторы GSK-3 [1, 2].

Ингибиторы казеин киназ представлены лонгдейзином, DK359, NCC007, PF4800567, эпибластинами A and C (лиганды СК I) [1] и DMAT, TBB, CX-4945, GO289 (лиганды СК II) [1]. GSK-3-специфичные ингибиторы представлены CHIR99021, BRD1652. Инте-ракторы рецепторов RORs представлены в основном соединениями-агонистами: нобилетином, нейрорускогенином, T0901317, SR1001, SR2211, SR1555, SR3335 и SR1078. Подгруппа активаторов криптохрома включает KL001, Compound 50, KL044, GO200, KL101, TH301 и др., в то время как в под-

группу ингибиторов входят KS15-derivаты и неэтоксипропановые производные [2, 3].

Непрямые хронобиотики гораздо более многочисленны и разнородны, отличается их от прямых то, что для них не установлена конкретная мишень (компонент клеточных часов), которая модифицирует циркадный ритм при связывании с молекулой-лигандом. Среди непрямых хронобиотиков можно выделить модуляторы фототрансдукторного каскада (опсинамиды и ингибиторы меланопсина), неспецифичные ингибиторы GSK-3 (литий и производные бензодиазипина), индукторы экспрессии Bmal1 (L-methyl selenocysteine), активаторы Sirt, такие как ресвератрол (спорная подгруппа, поскольку у млекопитающих Sirt вовлечен в осциллятор, как второстепенный элемент механизма; существуют также хронобиотики, для которых мишени вообще не описаны, например «Compound 10/CEM3». Стоит отметить, что геропротекторный потенциал был описан лишь у лития и производных бензодиазепина [4, 5].

Активатор криптохрома был избран в качестве объекта исследования в силу его способности модифицировать экстракулярную фоторецепцию. В качестве гипотезы мы выбрали утверждение, что стабилизация криптохрома дрозофилы dCRY продлевает жизнь плодовой мухи при сверхэкспрессии гена *cry*. Чтобы проверить гипотезу, решено было использовать KL001, активатор криптохрома [5]. Дрозофилиный криптохром dCRY был избран в качестве мишени из-за существования экспериментальных доказательств наличия геропротекторного эффекта генетических вмешательств в экспрессию гена *cry* [6].

Цель исследования: проверить способность KL001 модифицировать эффект продления жизни, вызванный пан-нейрональной конститутивной экспрессией гена *cry* у самцов дрозофил; провести компьютерное моделирование взаимодействия белка-мишени dCRY с лигандом KL001.

#### Материалы и методы исследования

Линия *y, w; UAS-cry24/CyO* (трансген располагается на 2 хромосоме, присутствуют две копии) – обе конструкции являются несущими дополнительные копии гена *cry* (криптохром) в сопровождении промоторной последовательности *UAS* (*upstream activating sequence*). В эксперименте использовались линии дрозофил с выровненным в течение шести поколений генетическим фоном: линия *UAS-cry24* и линия *tim-GAL4-64* (генотип: *w; tim-GAL4-64/+*). Для выравнивания генетического фона ис-

пользовали линию *w<sup>1118</sup>*. Самцов драйверной линии *tim-GAL4* скрещивали с виргинными самками *UAS-cry24* для получения особей, сверхэкспрессирующих ген *cry* в нервной системе. В качестве генетического контроля использовали особей родительских линий *tim-GAL4* и *UAS-cry24*.

Климатические установки Binder KBF720-ICH (Binder, Германия) использовались для содержания экспериментальных животных. Температура поддерживалась постоянно на уровне 25 °C, относительная влажность воздуха составляла 60%. В зависимости от варианта эксперимента использовалось два режима освещения: 12 ч свет и 12 ч темнота (нормальный), 24 ч темнота.

Особи из контрольной и опытных групп перемещались на свежую питательную среду одновременно, дважды за неделю до конца жизни. Навеска сухих компонентов питательной среды в расчете на 1 л воды: 30 г – сахарный песок, 30 г – манная крупа, 8 г – сухие дрожжи, 7 г – агар-агар по 8 мл – 50% пропионовая кислота (водный раствор) и 10% раствор нипагина в 96%-ном этаноле.

Статистическая обработка результатов экспериментов по оценке выживаемости проводилась в приложении OASIS 2 [7].

Для изучения эффектов активатора криптохрома наносили 30 мкл раствора KL001 (Sigma-Aldrich, USA) в дистиллированной воде и 0,1% DMSO в концентрациях 5 мкмоль/мл на поверхность питательной среды дрозофил. На среду контрольной группы животных наносили 30 мкл 0,1% DMSO, в отрицательном контроле использовалась дистиллированная вода.

Анализ взаимодействий молекул рибофлавина, ФАД, KL001 и KS15 с криптохромом и ионом  $Mg^{2+}$  (pH = 7,4) проводили в графическом интерфейсе AmDock [8] на базе программ AutoDock Vina. Файл с координатами атомов криптохрома дрозофилы и иона  $Mg^{2+}$  был загружен из базы данных PDB под кодовым номером 4gu5.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Данные, полученные при проведении эксперимента по подсчету продолжительности жизни самцов дрозофил, получавших KL001 в дозе 5 мкмоль/мл и одновременно экспрессирующих конструкт *UAS-cry24/CyO / tim-GAL4-64* (пан-нейрональная конститутивная экспрессия криптохрома), показали, что препарат KL001 в сочетании с растворителем 0,1% DMSO нивелирует геропротекторный эффект <sup>водн</sup>сверхэкспрессии криптохрома. В значительной степени в отрицательном контроле выражен эффект самой сверхэкспрессии, который воспроиз-

водится относительно более ранних исследований, однако в опытной группе, которая получала все воздействия (препарат, растворитель, воду, сверхэкспрессию), статистически значимых различий с контролем, не сверхэкспрессировавшим криптохром, не обнаружено. Однако следует отметить, что KL001 в некоторой степени нивелирует отрицательное воздействие растворителя. Особи гибридного генотипа (*UAS-cry24/CyO / tim-GAL4-64*), получавшие препарат, по сравнению с особями контрольной группы, имевшими тот же генотип и получавшими DMSO, обнаруживают геропротекторный эффект (увеличение медианной продолжительности жизни на 34 %,  $p < 0,0001$ ). Обнаруженный эффект стоит признать несущественным, поскольку при сравнении подопытной группы с отрицательным контролем (вода) по тому же генотипу *UAS-cry24/tim-GAL4-64*, наблюдается снижение медианной продолжительности жизни на 17%. Таким образом, KL001 в присутствии растворителя, 0,1% раствора DMSO<sub>водн</sub>, способен полностью отключать механизм продления жизни, опосредованный сверхэкспрессией криптохро-

ма у дрозофил (табл. 1). Следует признать, что геропротекторный эффект KL001, показанный ранее на диком типе линии *Canton-S*, является следствием криптохром-независимых механизмов, так как KL001, вероятно, выступает ингибитором дрозифилинового криптохрома и инактивирует его [9]. Последнее утверждение мы попытались доказать методом молекулярного докинга *in silico* (табл. 2).

Следует заключить, что наивысшей аффинностью при учете минимальной эффективной концентрации по отношению к дрозифилиному криптохрому обладает молекула KL001 (рис. 1), в силу максимального сходства с нативным (референсным) лигандом ФАД (рис. 2), второе место занимает соединение KS15 (рис. 3), ингибирующее криптохром дрозифилы в микромолярных концентрациях.

Низкая константа ингибирования и высокая аффинность KL001 (табл. 2) обнаруживают высокий ингибиторный потенциал соединения, что указывает на криптохром-независимые механизмы в качестве основной причины продления жизни самцов в более ранней работе [9].

Таблица 1

Параметры продолжительности жизни самцов дрозофилы, сверхэкспрессировавших криптохром и получавших KL001 с пищей

| № варианта | Генотип и воздействие, самцы                                    | N   | Параметры средней |                 | Процентили смертности |                 |     |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----|-----|
|            |                                                                 |     | Средняя ПДЖ       | Ст. ош. средней | 25%                   | 50%             | 75% | 90% |
| 1.         | <i>tim-GAL4-64 / tim-GAL4-64 + KL001 5 мкМоль/мл</i>            | 181 | 39,60             | 0,60            | 34                    | 41              | 48  | —   |
| 2.         | <i>UAS-cry24/CyO / tim-GAL4-64 + KL001 5 мкМоль/мл</i>          | 155 | 55,75             | 0,70            | 55                    | 55*+            | 62  | 64  |
| 3.         | <i>UAS-cry24/CyO / UAS-cry24/CyO + KL001 5 мкМоль/мл</i>        | 166 | 56,66             | 0,89            | 48                    | 58              | 68  | 69  |
| 4.         | <i>tim-GAL4-64 / tim-GAL4-64 + 0.1% DMSO<sub>водн</sub></i>     | 151 | 22,61             | 0,61            | 15                    | 22              | 29  | 32  |
| 5.         | <i>UAS-cry24/CyO / tim-GAL4-64 + 0.1% DMSO<sub>водн</sub></i>   | 163 | 39,64             | 0,78            | 34                    | 41*#            | 48  | 52  |
| 6.         | <i>UAS-cry24/CyO / UAS-cry24/CyO + 0.1% DMSO<sub>водн</sub></i> | 153 | 32,06             | 0,88            | 24                    | 31              | 41  | 45  |
| 7.         | <i>tim-GAL4-64 / tim-GAL4-64 + H<sub>2</sub>O</i>               | 190 | 40,66             | 0,93            | 39                    | 45              | 48  | 51  |
| 8.         | <i>UAS-cry24/CyO / tim-GAL4-64 + H<sub>2</sub>O</i>             | 171 | 66,57             | 1,30            | 55                    | 66 <sup>s</sup> | 79  | 92  |
| 9.         | <i>UAS-cry24/CyO / UAS-cry24/CyO + H<sub>2</sub>O</i>           | 214 | 58,07             | 1,02            | 50                    | 60              | 67  | 78  |

Примечания: \* –  $p < 0,0001$  (сравнение вариантов 2 и 5; 2 и 8; согласно критерию Гехана – Бреслоу – Уилкоксона с поправкой Бонферрони); + –  $p < 0,001$  (сравнение вариантов 2 и 1; 5 и 4; 5 и 6; согласно критерию Гехана – Бреслоу – Уилкоксона с поправкой Бонферрони); <sup>s</sup> –  $p < 0,001$  (сравнение вариантов 8 и 7; 8 и 9; согласно критерию Гехана – Бреслоу – Уилкоксона с поправкой Бонферрони); # –  $p < 0,0001$  согласно критерию Гехана – Бреслоу – Уилкоксона с поправкой Бонферрони, сравниваются варианты 5 и 8.

Таблица 2

Сравнение результатов молекулярного докинга ФАД и хронобиотиков KL001 и KS15 с молекулой белка dCRY

| № | ФАД (Референсный нативный лиганд-кофактор) |     |                   |                       | KL001      |        |                   |                       | KS15       |       |                   |                       |
|---|--------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------------|------------|--------|-------------------|-----------------------|------------|-------|-------------------|-----------------------|
|   | Аффинность                                 | Ki  | Единицы измерения | Эффективность лиганда | Аффинность | Ki     | Единицы измерения | Эффективность лиганда | Аффинность | Ki    | Единицы измерения | Эффективность лиганда |
| 1 | -16,4                                      | 0,0 | нмоль             | -0,31                 | -8,2       | 975,81 | нмоль             | -0,29                 | -7,3       | 4,46  | мкмоль            | -0,28                 |
| 2 | -16,4                                      | 0,0 | нмоль             | -0,31                 | -8,1       | 1,16   | мкмоль            | -0,29                 | -7,1       | 6,25  | мкмоль            | -0,27                 |
| 3 | -16,2                                      | 0,0 | нмоль             | -0,3                  | -7,9       | 1,62   | мкмоль            | -0,28                 | -7,1       | 6,25  | мкмоль            | -0,27                 |
| 4 | -16,2                                      | 0,0 | нмоль             | -0,31                 | -7,9       | 1,62   | мкмоль            | -0,28                 | -7,1       | 6,25  | мкмоль            | -0,27                 |
| 5 | -16,0                                      | 0,0 | нмоль             | -0,3                  | -7,8       | 1,92   | мкмоль            | -0,28                 | -6,8       | 10,37 | мкмоль            | -0,26                 |

Примечание. Ki – константа ингибирования.

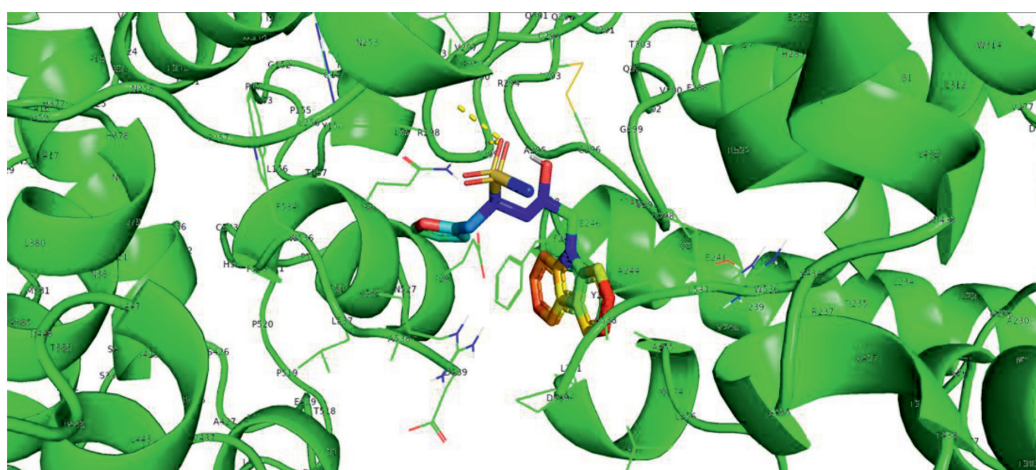


Рис. 1. KL001 взаимодействует с dCRY в кратере, связывающем ФАД

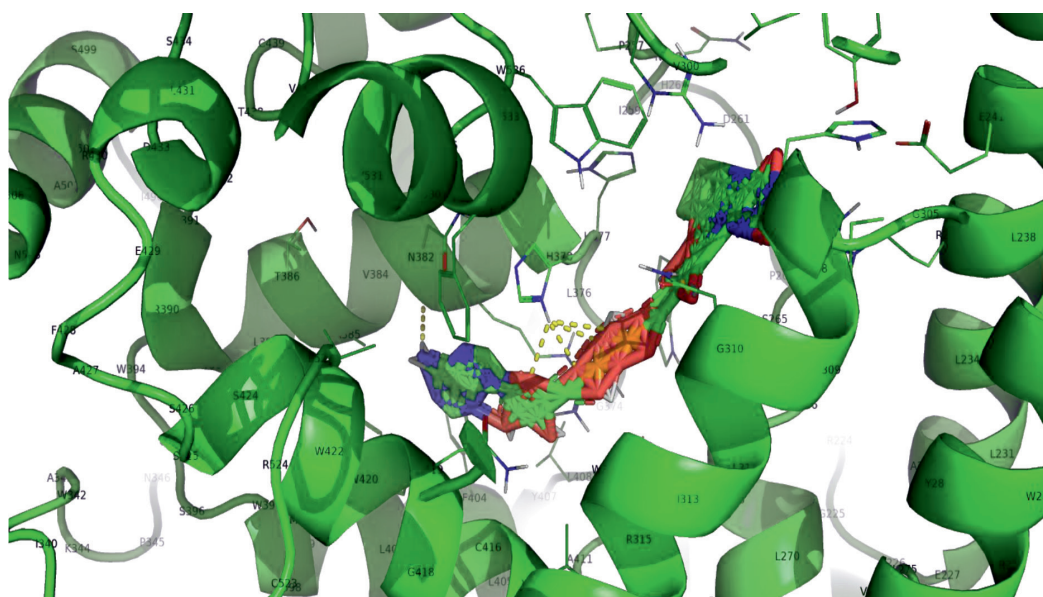
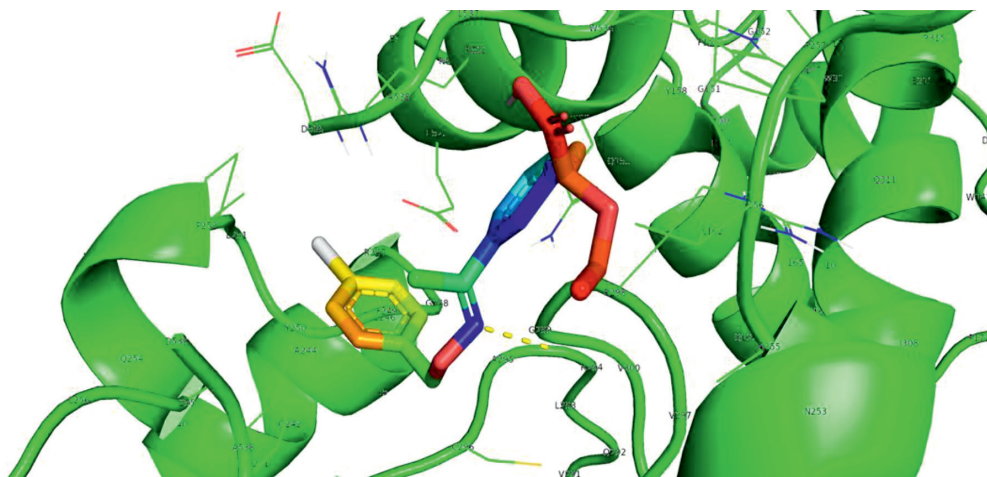


Рис. 2. Модель взаимодействия молекул ФАД с dCRY в энергетически наиболее выгодных позициях



Описано множество вариантов докинга ФАД, имеющих практически равную свободную энергию взаимодействия (от -16.0 до -16.4 ккал на рис. 3 представлены первые пять позиций из табл. 2).

Эффект продления жизни в условиях сверхэкспрессии гена, кодирующего мишень KL001, белок dCRY не сохраняется относительно отрицательного контроля (тот же генотип, особи получали воду с пищей), хотя в опыте относительно группы с тем же генотипом, подвергавшейся воздействию растворителя (0,1% ДМСО) увеличение медианной продолжительности жизни наблюдалось существенное (+34%,  $p < 0,0001$ ).

1. Результаты моделирования взаимодействий белка dCRY с различными лигандами указывают на KL001 как на препарат, имеющий максимальное сродство с криптохромом дрозофилы (в сравнении с нативным кофактором ФАД), аффинность -8,2 ккал/моль, эффективная концентрация ингибирования 975,81 нмоль, эффективность лиганда - 0,29 (следует считать приемлемой).

2. Высокий ингибирующий потенциал KL001 свидетельствует о существовании криптохром-независимых механизмов продления жизни, индуцированных KL001 в более ранних экспериментах, так в настоящем исследовании эффект продления жизни самцов сверхэкспрессией криптохрома нивелируется употреблением экспериментальными животными в пищу KL001 в концентрации 5 мкМоль/мл (дозе, имеющей геропротекторные свойства).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-34-90058 «Аспиранты»: «Исследование геропротекторных свойств

стабилизатора и ингибитора кринтохрома, KL001 и KS15, на модели *Drosophila melanogaster*». Исследования выполнены в рамках государственного задания по теме «Разработка геронпротекторных и радиопротекторных препаратов», № АААА-А19-119021590022-2.

1. Miller S., Hirota T. Pharmacological interventions to circadian clocks and their molecular bases. *Journal of molecular biology*. 2020. Vol. 432. No. 12. P. 3498–3514. DOI: 10.1016/j.jmb.2020.01.003.

2. Ribeiro R.F., Cavadas C., Silva M.M.C. Small-molecule modulators of the circadian clock: pharmacological potentials in circadian-related diseases. *Drug Discovery Today*. 2021. DOI: 10.1016/j.drudis.2021.03.015.
3. Jeong Y.U., Jin H.E., Lim H.Y., Choi G., Joo H., Kang B., Lee G.H., Liu K.H., Maeng H.J., Chung S., Son G.H. Development of Non-Ethoxypropanoic Acid Type Cryptochrome Inhibitors with Circadian Molecular Clock-Enhancing Activity by Bioisosteric Replacement. *Pharmaceuticals*. 2021. Vol. 14. No. 6. P. 496. DOI: 10.3390/ph14060496.
4. Castillo-Quan J.I., Tain L.S., Kinghorn K.J., Li L., Grönke S., Hinz Y., Blackwell T.K., Bjedov I., Partridge L. A triple drug combination targeting components of the nutrient-sensing network maximizes longevity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2019. Vol. 116. No. 42. P. 20817–20819. DOI: 10.1073/pnas.1913212116.
5. Chen Z., Yoo S.H., Takahashi J.S. Small molecule modifiers of circadian clocks. *Cellular and molecular life sciences*. 2013. Vol. 70. No. 16. P. 2985–2998. DOI: 10.1007/s00018-012-1207-y.
6. Solovev I., Dobrovolskaya E., Shaposhnikov M., Sheptyakov M., Moskalev A. 2019. Neuron-specific overexpression of core clock gene improves stress-resistance and extends lifespan of *Drosophila melanogaster*. *Experimental gerontology*. 2019. Vol. 117. P. 61–71. DOI: 10.1016/j.exger.2018.11.005.
7. Han S.K., Lee D., Lee H., Kim D., Son H.G., Yang J.S., Lee S.J.V., Kim S. OASIS 2: online application for survival analysis 2 with features for the analysis of maximal lifespan and healthspan in aging research. *Oncotarget*. 2016. Vol. 7. No. 35. P. 56147. DOI: 10.18632/oncotarget.11269.
8. Valdés-Tresanco M.S., Valdés-Tresanco M.E., Valiente P.A., Moreno E., 2020. AMDock: a versatile graphical tool for assisting molecular docking with Autodock Vina and Autodock 4. *Biology direct*. 2020. Vol. 15. No. 1. P. 1–12. DOI: 10.1186/s13062-020-00267-2.
9. Solovev I.A., Shaposhnikov M.V., Moskalev A.A. Chronobiotics KL001 and KS15 extend lifespan and modify circadian rhythms of *Drosophila melanogaster*. *Clocks & Sleep*. 2021. Vol. 3. No. 3. P. 429–441. DOI: 10.3390/clocksleep3030030.

УДК 579.66:639.3

## ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОБИОТИКОВ НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ В АКВАКУЛЬТУРЕ

Чижаева А.В., Олейникова Е.А., Амангелды А.А., Алыбаева А.Ж.

ТОО «Научно-производственный центр микробиологии и вирусологии»,  
Алматы, e-mail: anna\_chizhaeva@mail.ru

Индустриальная аквакультура является динамично развивающимся направлением продовольственного сектора, способным решить проблемы здорового питания и продовольственной безопасности. Однако серьезными проблемами индустриального выращивания рыб представляются увеличение уровня органического загрязнения, числа условно-патогенных микроорганизмов в водной среде рыбоводных хозяйств и глобальное загрязнение кормового сырья и кормов микотоксигенными грибами. При этом происходят ослабление общего состояния рыб, возникновение различных заболеваний, осложненных лекарственной сопротивляемостью, накоплением антибиотиков, химических соединений в тканях и иммуносупрессией. Одним из биологических методов поддержания и восстановления нормального физиологического состояния рыб, повышения их продуктивности является применение пробиотических препаратов. Цель данного обзора – научное обоснование применения молочнокислых бактерий в разработке пробиотиков как наиболее успешных и безопасных микроорганизмов для аквакультуры. Молочнокислые бактерии являются представителями микробиоты рыб и человека, они проявляют антагонистическую активность в отношении условно-патогенных бактерий, грибов и вирусов, возбуждающих микробиологическую порчу кормов, загрязняющих водоемы, а также вызывающих заболевания рыб. Многочисленные научные исследования доказывают ценность этой обширной группы микроорганизмов для предотвращения и лечения заболеваний рыб и других водных организмов. Живые клетки молочнокислых бактерий, их ферменты и метаболиты положительно влияют на резистентность к инфекционным заболеваниям, выживаемость и продуктивность рыб. Предварительная тщательная оценка свойств молочнокислых бактерий и их безопасности в условиях *in vitro* и *in vivo* позволяет использовать их для всей системы рыбоводства в качестве пробиотиков и как весьма эффективную и экологичную альтернативу антибиотикам, способствующую устойчивому развитию аквакультуры и получению безопасной рыбной продукции.

**Ключевые слова:** пробиотик, молочнокислые бактерии, рыба, аквакультура, безопасность производства

## ADVANTAGES OF USING PROBIOTICS BASED ON LACTIC ACID BACTERIA IN AQUACULTURE

Chizhayeva A.V., Oleinikova Ye.A., Amangeldi A.A., Alybaeva A.Zh.

LLP «Scientific and Production Center of Microbiology and Virology»,  
Almaty, e-mail: anna\_chizhaeva@mail.ru

Industrial aquaculture is a dynamic area capable of solving problems of healthy nutrition and food security. Increase of organic pollution, number of opportunistic microorganisms in the aquatic environment of fish farms and the global pollution of feed by mycotoxigenic fungi are serious problems of industrial fish cultivation. In this case, there is a weakening of general condition of fish, the occurrence of various diseases complicated by drug resistance, the accumulation of antibiotics, chemical compounds in tissues and immunosuppression. One of the biological methods of maintaining and restoring normal physiological state of fish, increasing their productivity is the use of probiotic. The aim of this review is the scientific justification use of lactic acid bacteria in the development of probiotics as the most valuable and safest microorganisms for aquaculture. Lactic acid bacteria are representatives of the fish and humans microbiota, they have antagonistic activity to opportunistic bacteria, fungi and viruses that excite microbiological spoilage of feed, contaminate reservoirs, and cause various fish diseases. Numerous scientific studies prove the value of this vast group of microorganisms for the prevention and treatment of diseases of fish and other aquatic organisms. Living cells of lactic acid bacteria, their enzymes and metabolites positively affect the resistance to infectious diseases, survival and productivity of fish. A preliminary careful assessment of the properties of lactic acid bacteria and their safety *in vitro* and *in vivo* allows to using them for the entire fish farming system as probiotics and as a very effective and environmentally friendly alternative to antibiotics, contributing to the sustainable development of aquaculture and the production of safe fish products.

**Keywords:** probiotic, lactic acid bacteria, fish, aquaculture, production safety

Ожидается, что в ближайшие несколько лет в результате роста численности населения, развития стран с низким средним уровнем дохода и меняющихся предпочтений в пище потребление рыбы и морепродуктов увеличится почти на одну треть. В удовлетворении спроса на безопасные рыбные продукты глобальная аквакультура будет играть все более важную роль среди рыбо-

го промысла. Аквакультура – это один из самых быстрорастущих продовольственных секторов в мире, ее производство стабильно растет на 7,5 % в год начиная с 1970 г.; ожидается, что к 2030 г. производство аквакультуры достигнет 109 млн т [1].

Однако, по прогнозам FAO, при достижении такого роста этот сектор столкнется с огромными экологическими проблемами,

требуемыми новой стратегией устойчивого развития аквакультуры [2]. Глобальный тренд в аквакультуре – это возникновение новых возбудителей, вызывающих новые и неизвестные заболевания, которые будут быстро распространяться, в том числе по национальным границам, и вызывать крупные производственные убытки примерно каждые 3–5 лет. Быстрое расширение интенсивной аквакультуры во всем мире уже привело к увеличению распространенности трансграничных вирусных, бактериальных, паразитарных и грибковых инфекций у культивируемых водных организмов, что повлияло на устойчивость производства аквакультуры во многих странах [1].

В связи с этим возникла необходимость смены парадигмы в работе с рисками биобезопасности аквакультуры. Новая глобальная программа прогрессивного управления предусматривает инновационные технические разработки, касающиеся кормов, генетического отбора, биозащиты и контроля болезней, цифровых инноваций и т.д. Важно, что первым пунктом этой программы значится «усиление профилактики заболеваний в аквакультуре за счет ответственного рыбоводства (включая снижение устойчивости к противомикробным препаратам в аквакультуре и применение подходящих альтернатив противомикробным препаратам) и использования других научно обоснованных и проверенных технологиями мер» [1].

Цель исследования – научное обоснование применения пробиотиков на основе молочнокислых бактерий как наиболее успешных и безопасных противомикробных средств для аквакультуры.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Успешный кандидат в пробиотики должен обладать несколькими важными критериями: не должен быть патогенным для рыб; не должен содержать генов устойчивости к антибиотикам, кодируемых плазмидой; должен обладать способностью переносить широкий диапазон pH (от слабнокислого до сильнощелочного) и высокую концентрацию (2,5%) солей желчных кислот; иметь высокую колонизационную способность; антагонистическую или ингибирующую активность против разнообразных возбудителей болезней рыб; производить внеклеточные ферменты (протеазу, амилазу, целлюлозу, фитазу, хитиназу, липазу, и др.); иметь местное происхождение [3]. Молочнокислые бактерии (МКБ), обладающие ценными свойствами, необходимыми для кандидата в пробиотики, могут быть

весьма перспективными микроорганизмами для использования их в аквакультуре [4].

МКБ являются представителями нормофлоры как человека, так и рыб, обладают антагонистической активностью против условно-патогенных бактерий, вирусов и грибов, вызывающих заболевания рыб и моллюсков [5–7].

Молочнокислые бактерии являются безопасными микроорганизмами. Они имеют статус GRAS, объявленный FDA, а также статус QPS, присвоенный им EFSA, и могут служить биологическими пищевыми консервантами благодаря антимикробной активности их метаболитов, таких как органические кислоты (главным образом молочная кислота и уксусная кислота), диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), перекись водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), лизоцим, фенилмолочная кислота, жирные кислоты, антибиотики (Реутерин) и бактериоцины [8–10].

Основной продукт жизнедеятельности гомоферментативных МКБ – молочная кислота. Гетероферментативные молочнокислые бактерии в процессе ферментации гексоз образуют эксимоларные количества молочной кислоты, уксусной кислоты/этанола и диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ). Антимикробная активность молочной кислоты при низких концентрациях невысока, особенно при нейтральном pH. Уксусная кислота – более сильный ингибитор по сравнению с молочной кислотой в отношении бактерий, плесеней и дрожжей, тогда как пропионовая кислота обладает высокой антимикробной активностью. Из смеси кислот, производимых МКБ, молочная кислота, в основном, снижает кислотность, в то время как остальные кислоты (уксусная кислота и пропионовая кислота) работают как противомикробные средства путем воздействия на клеточную мембрану патогенов [11]. Недиссоциированные формы кислот диффундируют через стенку микробной клетки из-за их гидрофобного характера и затем диссоциируют внутри клетки. Это явление приводит к ингибированию метаболической активности патогенов и разрушению протонной движущей силы. Этот механизм, вероятно, также влияет на некоторые виды грибов.

Углекислый газ может выступать в качестве потенциального антимикробного средства в отношении других микроорганизмов в окружающей среде. Низшая концентрация  $\text{CO}_2$  способна стимулировать рост некоторых организмов, но наличие более высокой концентрации углекислого газа ингибирует его. Грамотрицательные бактерии более чувствительны к диоксиду углерода по сравнению с грамположительными бактериями [11].

Некоторые из МКБ (*Lactobacillus johnsonii* NCC 533, *Lactocaseibacillus paracasei* subsp. *paracasei*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* и др.) производят пероксид водорода  $H_2O_2$  в присутствии кислорода под действием флавопротеинсодержащих оксидаз, супероксиддисмутазы и NADH-оксидазы [12]. Бактерицидное влияние  $H_2O_2$  объясняется его сильным окислительным воздействием на бактериальную клетку. Некоторые  $H_2O_2$  образующие реакции поглощают кислород, тем самым создается анаэробная окружающая среда, которая не подходит для определенных организмов.

Молочнокислые бактерии продуцируют вещества с антимикробной активностью, такие как реутерин, бактериоцины, антифунгальные пептиды и иные, активные в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [9, 13]. Спектр ингибирования антимикробными соединениями МКБ включает такие микроорганизмы, вызывающие болезни рыб и моллюсков, как *Aeromonas salmonicida*, *A. hydrophila*, *Edwardsiella tarda*, *Pasteurella piscicida*, *Vibrio anguillarum*, *V. salmonicida*, *V. harveyi*, *V. parahaemolyticus* and *Yersinia ruckeri*, *Lc. garvieae*, *S. iniae*, патогенная *E.coli*, грибы рода *Candida*, плесневые грибы и др. [4–6].

Самыми изученными бактериоцинами молочнокислых бактерий в настоящее время являются Низин, Lactacin B, Lactocin 27, Plantaricin A, Plantacin B и Helveticin, Лейкоцин, Сакацин, Педиоцин PAI/AcH, Энтероцины AS-48, A, B и др. [9, 13, 14]. Они могут влиять на бактерии, ингибируя синтез клеточной стенки, увеличивая клеточную проницаемость мембран клеток-мишеней или ингибируя активности РНАзы или ДНАзы. Бактериоцины молочнокислых бактерий нетоксичны для животных и человека, не меняют питательных свойств пищевых продуктов, эффективны при низкой концентрации, не теряют активности при охлаждении или нагревании и у патогенов не вырабатывается устойчивость к ним.

Антифунгальные пептиды молочнокислых бактерий демонстрируют потенциальные противогрибковые признаки в отношении микотоксигенных грибов родов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium* и *Rhizopus*, а также ингибирование синтеза микотоксинов и детоксикацию микотоксинов в растительном сырье, являющемся компонентом рыбных кормов, что немаловажно для рыбобоводного сектора [15]. Gourama и Buller-  
man [16] сообщили о противогрибковых и антиафлатоксиновых свойствах молочной кислоты и других активных метаболитов МКБ. Известно о антифунгальной актив-

ности фенолмолочной кислоты и 4-гидрокси-фенилмолочной кислоты, выделенных из *Lactiplantibacillus plantarum* [17]. Точно так же Dalie и иные [18] наблюдали ингибирование роста *F. proliferatum* и *F. verticillioides* молочнокислыми бактериями *P. pentosaceus* L006, выделенными из листа кукурузы. Считается, что штаммы МКБ обладают способностью детоксикации микотоксинов посредством механизма связывания с компонентами бактериальной клеточной стенки, такими как полисахариды и белки [19]. Некоторые ученые доказали детоксикацию молочнокислыми бактериями и бифидобактериями B1 афлатоксина, а также патулина и охратоксина А в водном растворе *L. acidophilus* BM 20 и *B. animalis* BM 12 [20]. Определены антифунгальная активность *Pediococcus acidilactici* и *Pediococcus pentosaceus*, а также их способность ингибировать образование зераленона [21].

Молочнокислые бактерии в многочисленных исследованиях *in vitro* и *in vivo* демонстрируют потенциальную противовирусную активность в отношении респираторных и желудочно-кишечных вирусов, таких как ротавирусы, норовирусы и энтеровирусы, сальмонидные вирусы [22]. Многие исследователи объясняют механизм противовирусной активности молочнокислых бактерий прямым контактом с вирусом, подавлением регуляции репликации вируса путем индукции экспрессии противовирусных генов или стимуляцией функций иммунной системы хозяина [23]. В исследованиях команды Y. Jung показано, что введение высоких доз *Lactocaseibacillus casei* способствует быстрой индукции антител IgG1 и IgG2a, врожденных иммунных клеток и цитокинов [24]. Лактобактерии поддерживают гуморальный и клеточный иммунитет, стимулируют выделение лизоцима, активируют фагоцитоз, что повышает общий уровень защиты организма от инфекций. Помимо этого, они обладают способностью сорбировать вещества, вызывающие аллергические реакции и гиперчувствительность к компонентам корма. Они участвуют в формировании феномена «оральной толерантности» к пищевым антигенам, т.е. помогают организму при пищевых аллергиях.

Производство и доступность внеклеточных ферментов, таких как протеазы, карбогидразы, амилазы, липазы и фитазы у молочнокислых бактерий, способствуют тому, что пробиотики на их основе положительно влияют на темпы роста хозяина, улучшая усвояемость корма.

Репродуктивное здоровье и качество гамет рыб является очень важным вопросом

для рыбоводства, особенно для интенсивно размножающихся видов, поскольку большинство из них демонстрируют низкое качество гамет. Некоторые пробиотики на основе молочнокислых бактерий способствуют овуляции и плодовитости, а также положительно влияют на качество спермы и яйцеклеток, способствуют вылуплению и выживанию эмбрионов и личинок [25].

Молочнокислые бактерии, как мы уже указывали выше, считаются безопасными как для животных, так и для людей. Однако исследователи отмечают, что некоторые бактерии этой большой группы (*Lactococcus lactis*, *Lc. garvieae*, *Enterococcus sp.*, *Lacticaseibacillus casei* и *Lacticaseibacillus rhamnosus*) могут быть причинами бактериальных инфекций [26]. Поэтому перед введением штаммов молочнокислых бактерий в кормовые пробиотики, добавкой к воде или пробиотики для борьбы с болезнями необходимо не пренебрегать тщательной оценкой их безопасности (патогенности, вирулентности, инвазивных свойств и т.д.). В целом же эта группа пробиотических микроорганизмов является наиболее безопасной и ценной для применения в аквакультуре, тем более что конечной инстанцией этой пищевой цепи является человек.

### Заключение

Аквакультура – одно из самых динамично развивающихся направлений рыбного хозяйства, призванное восполнить потребности растущего населения в белке. Однако инфекционные болезни рыб и моллюсков являются серьезной проблемой, сдерживающей рост производства этого сектора рыбоводства. И важной проблемой в усилении профилактики и борьбы с заболеваниями водных животных представляется поиск новых экологичных, эффективных антимикробных средств, альтернативных антибиотикам и химическим препаратам, которые создают избирательные условия для появления устойчивых к лекарствам бактерий.

Пробиотики – это живые микроорганизмы, которые производят несколько полезных эффектов на водных животных – рыб, моллюсков и прочих (повышают иммунитет, помогают пищеварению, защищают от патогенов, улучшают качество воды, способствуют росту и размножению) и могут быть использованы в качестве альтернативы антибиотикам. Наиболее привлекательными потенциальными кандидатами в пробиотики для сектора промышленного рыбоводства являются молочнокислые бактерии из-за их высокой антагонистической активности, выработки и доступности вне-

клеточных ферментов. Используя пробиотики на основе молочнокислых бактерий в качестве добавок к воде, можно увеличить количество полезной микробиоты хозяина и активность иммунных ферментов в иммунных тканях слизистой оболочки рыбы, улучшить качество воды, воздействуя на микробные сообщества окружающей среды и уменьшая метаболические отходы в водной системе.

Пробиотики для аквакультуры на основе молочнокислых бактерий, прошедших тщательную оценку их пробиотических свойств и безопасности в условиях *in vitro* и *in vivo*, весьма эффективны и экологичны, могут обеспечить более быструю защиту рыб, чем пероральные вакцины, более безопасную защиту, чем антибиотики, при этом оказывая положительное влияние на здоровье рыб, их питание, иммунитет, воспроизводство и качество воды.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP09258412).

### Список литературы

1. FAO. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome, 2020. 224 p. DOI: 10.4060/ca9229en.
2. Stentiford G.D., Sritunyalucksana K., Flegel T.W., Williams B.A., Withyachumnarnkul B., Itsathiphaissarn O., Bass D. New paradigms to help solve the global aquaculture disease crisis. PLoS Pathog. 2017. No. 13. e1006160.
3. Ringø E., Doan H.V., Lee S.O., Soltani M., Hoseinifar S.H., Harikrishnan R., Song S.K. Probiotics, lactic acid bacteria and bacilli: interesting supplementation for aquaculture. J. Appl. Microbiol. 2020. Vol. 129. is. 1. P. 116–136. DOI: 10.1111/jam.14628.
4. Doan H.V., Soltani M., Ring E. *In vitro* antagonistic effect and *in vivo* protective efficacy of Gram-positive probiotics versus Gram-negative bacterial pathogens in finfish and shellfish. Aquaculture. 2021. Vol. 540. P.736581. DOI: 10.1016/j.aquaculture.2021.736581.
5. Ringø E., Hoseinifar S.H., Ghosh K., Doan H.V., Beck B.R., Song S.K. Lactic acid bacteria in finfish-Aquaculture. Front. Microbiol. 2018. No. 9. P. 1818. DOI: 10.3389/fmicb.2018.01818.
6. Ringø E. Probiotics in shellfish aquaculture. Aquac. Fish. 2020. Vol. 5. No. 2. P. 1–27. DOI: 10.1016/j.aaf.2019.12.001.
7. Сергалиев Н.Х., Андронов Е.Е., Пинаев А.Г. Изучение микрофлоры осетровых видов рыб, разводимых в УЗВ с применением методов метагеномики // Сборник научных трудов КНЦЗВ. 2019. Т. 8. № 1. С. 63–68.
8. Garc'és M.E., Olivera N.L., Fernández M., Rossi C.R., Sequeiros C. Antimicrobial activity of bacteriocin-producing *Carnobacterium* spp. isolated from healthy Patagonian trout and their potential for use in aquaculture. Aquac. Res. 2020. 00. P. 1–11. DOI: 10.1111/are.14806.
9. Kaktcham P.M., Temgoua J.B., Zambou M.N., Diaz-Ruiz G., Wache, C., P'erez-Chabela M.L. *In Vitro* evaluation of the probiotic and safety properties of bacteriocinogenic and non-bacteriocinogenic lactic acid bacteria from the intestines of Nile Tilapia and common carp for their use as probiotics in aquaculture. Probiotics Antimicrob. Prot. 2018. Vol. 10. No. 1. P. 98–109.

10. Gong L., He H., Li D., Cao L., Ali Khan T., L. Y., Pan L., Yan L., Ding X., Sun Y., Zhang Y., Yi G., Hu S., Xia L. A new isolate of *Pediococcus pentosaceus* (SL001) with antibacterial activity against fish pathogens and potency in facilitating the immunity and growth performance of grass carps. *Front. Microbiol.* 2019. Vol. 10. P. 1384. DOI: 10.3389/fmicb.2019.01384.
11. Akbar A., Anal A.K. Food safety concerns and food-borne pathogens, *Salmonella*, *Escherichia coli* and *Campylobacter*. *FUUAJST. J. Biol.* 2011. vol.1. No. 1. P. 5–17.
12. Pridmore R.D., Pittet A.C., Praplan F., Cavadini C. Hydrogen peroxide production by *Lactobacillus johnsonii* NCC 533 and its role in anti-*Salmonella* activity. *FEMS. Microbiol. Lett.* 2008. Vol. 283. P. 210–215.
13. Похиленко В. Д., Перельгин В. В. Бактериоцины: их биологическая роль и тенденции применения // Исследовано в России. 2011. [Электронный ресурс]. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/016.pdf> (дата обращения: 18.09.2021).
14. Balcazar J.L., Vendrell D., de Blas I., Ruiz-Zarzuela I., Girones O., Múzquiz J.L. In vitro competitive adhesion and production of antagonistic compounds by lactic acid bacteria against fish pathogens. *Vet. Microbiol.* 2007a. Vol. 122. P. 373–380.
15. Muhialdin B.J., Algboory H.L., Kadum H., Mohammed N.K., Saari N., Hassan Z., Hussin A.S.M. Antifungal activity determination for the peptides generated by *Lactobacillus plantarum* TE10 against *Aspergillus flavus* in maize seeds. *Food Control.* 2020b. Vol. 109. P. 106898.
16. Gourama H., Bullerman L.B. Inhibition of growth and aflatoxin production of *Aspergillus flavus* by *Lactobacillus* species. *J. Food Prot.* 1995. Vol. 58. P. 1249–1256.
17. Lavermicocca P., Valerio F., Visconti A. Antifungal activity of phenyllactic acid against molds isolated from bakery products. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003. Vol. 69. P. 634–640.
18. Dalie D.K.D., Deschamps A.M., Atanasova-Penichon V. and Richard-Forget F. Potential of *Pediococcus pentosaceus* (L006) isolated from maize leaf to fumonisins-producing suppress fungal growth. *J. Food Prot.* 2010. Vol. 73. P. 1129–1137.
19. Wang L., Yue T., Yuan Y., Wang Z., Ye M., Cai R. A new insight in to the adsorption mechanism of patulin by the heat-inactive lactic acid bacteria cells. *Food Control.* 2015. Vol. 50. P. 104–110. DOI: 10.1016/j.foodcont.2014. 08.041.
20. Fuchs S., Sontag G., Stidl R., Ehrlich V., Kundi M. and Knasmüller S. Detoxification of patulin and ochratoxin A, two abundant mycotoxins, by lactic acid bacteria. *Food Chem. Toxicol.* 2008. Vol. 46. P. 1398–1407. DOI: 10.1016/j.fct.2007.10.008.
21. Muthulakshmi S., Naveen K.K., Chandranayaka S., Venkataramana M., Kadirvelu K., Gopalan N., Venkata L.R.P. Antifungal and Zearalenone Inhibitory Activity of *Pediococcus pentosaceus* Isolated from Dairy Products on *Fusarium graminearum*. *Frontiers in Microbiology.* 2016. Vol. 7. P. 890. DOI: 10.3389/fmicb.2016.00890.
22. Muhialdin B.J., Zawawi N., Razis A.F.A., Bakar J., Zarei M. Antiviral activity of fermented foods and their probiotics bacteria towards respiratory and alimentary tracts viruses. *Food Control.* 2021. Vol. 127. P. 108140. DOI: 10.1016/j.foodcont.2021.108140.
23. Seo D. J., Jung D., Jung S., Yeo D., Choi C. Inhibitory effect of lactic acid bacteria isolated from kimchi against murine norovirus. *Food Control.* 2020. Vol. 109. P. 106881.
24. Jung Y.J., Lee Y.T., Le Ngo V., Cho Y.H., Ko E.J., Hong S.M. et al. Heat-killed *Lactobacillus casei* confers broad protection against influenza A virus primary infection and develops heterosubtypic immunity against future secondary infection. *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7. No. 1. P. 1–12.
25. Fatmagün Aydın, Şehriban Çek-Yalınz. Effect of Probiotics on Reproductive Performance of Fish. *NE Sciences.* 2019. Vol. 4. No. 2. P. 153–162. DOI: 10.28978/nesciences.567113.
26. Brazaca S.G., Bicalho R.C. The *Lactococcus* genus as a potential emerging mastitis pathogen group: A report on an outbreak investigation. *J. Dairy Sci.* 2016. Vol. 99. No. 12. P. 9864–9874.

## СТАТЬИ

УДК 616.98-036-07-08:616.36-008.6

**КОРОНАВИРУСНАЯ ИНФЕКЦИЯ COVID-19 И ПОРАЖЕНИЕ ПЕЧЕНИ****<sup>1</sup>Ибраева Ж.Б., <sup>2</sup>Айткулуев Н.С., <sup>1</sup>Макембаева Ж.И., <sup>1,3</sup>Суранбаева Г.С.,  
<sup>4</sup>Мурзакулова А.Б., <sup>5</sup>Анарбаева А.А., <sup>1</sup>Алишерова А.Ш.**<sup>1</sup>*Кыргызская государственная медицинская академия им. И.К. Ахунбаева,  
Бишкек, e-mail: gul1967@inbox.ru;*<sup>2</sup>*Кыргызско-Российский Славянский университет им. Б.Н. Ельцина, Бишкек;*<sup>3</sup>*Научно-производственное объединение «Профилактическая медицина» МЗ КР,  
Республиканский научно-практический центр по контролю вирусных инфекций, Бишкек;*<sup>4</sup>*Ошская областная объединенная клиническая больница, Ош;*<sup>5</sup>*Ошский государственный университет, Ош*

В работе приведены результаты исследования поражений печени при коронавирусной инфекции COVID-19 в целях принятия соответствующих лечебно-профилактических мероприятий. В качестве материала для исследования использованы истории болезни 79 пациентов, умерших от COVID-19, вызванной SARS-CoV-2. Из них было выбрано для анализа 28 больных, имеющих поражение печени. Критерием включения в исследование было наличие поражения печени больных, имеющих характерные симптомы коронавирусной инфекции и наличие SARS CoV-2. Патологические изменения при неблагоприятном исходе от COVID-19 в печени встречались в нашем исследовании у 35,4% больных. Среди пациентов с инфекцией COVID-19 больше всего больных с жировой дистрофией печени – жировым гепатозом (53,6%). Хронический гепатит наблюдается у 32,1%, цирроз печени в 14,3% от общего числа случаев. К основным изменениям клинико-биохимических показателей можно отнести незначительное увеличение уровня ферментов печени (АЛТ, АСТ). Показатели активности трансаминаз АЛТ и АСТ, превышающих норму в 4 раза, в нашем исследовании наблюдались у 28% и 16% соответственно. Такие группы, у которых показатели превышают норму в 4 и более раз (81–194 Ед/л для АЛТ и 81–165 Ед/л для АСТ), можно отнести к группам повышенного риска, может свидетельствовать о наличии у пациентов острой вирусной инфекции, усугубляющей тяжесть поражения печени. Уровень общего билирубина у 96,0% пациентов оставался в пределах нормы. Также у больных COVID-19 с поражением печени было зарегистрировано снижение общего белка, альбумина, тромбоцитов и протромбинового индекса. Характер повреждений в печени непосредственно при COVID-19 изучен недостаточно и требует дальнейшего уточнения.

**Ключевые слова:** COVID-19, гепатит, жировой гепатоз, цирроз печени, АСТ, АЛТ, общий билирубин**CORONAVIRUS INFECTION COVID-19 AND LIVER DAMAGE****<sup>1</sup>Ibraeva Zh.B., <sup>2</sup>Aitkuluev N.S., <sup>1</sup>Makembaeva Zh.I., <sup>1,3</sup>Suranbaeva G.S.,  
<sup>4</sup>Murzakulova A.B., <sup>5</sup>Anarbaeva A.A., <sup>1</sup>Alisherova A.Sh.**<sup>1</sup>*I.K. Akhunbaev Kyrgyz State Medical Academy, Bishkek, e-mail: gul1967@inbox.ru;*<sup>2</sup>*Kyrgyz-Russian Slavic University named after B.N. Eltsin, Bishkek;*<sup>3</sup>*Scientific and Production Centre for Preventive Medicine, Bishkek;*<sup>4</sup>*Osh Regional Amalgamated Clinical Hospital, Osh;*<sup>5</sup>*Osh State University, Osh*

The paper presents the results of a study of liver lesions in coronavirus infection COVID-19 in order to take appropriate therapeutic and preventive measures. The case histories of 79 patients who died from COVID-19 caused by SARS-CoV-2 were used as the material for the study. 28 patients with liver damage of these were selected for analysis. The criterion for inclusion in the study was the presence of liver damage in patients with characteristic symptoms of coronavirus infection and the presence of SARS CoV-2. In our study 35.4% of patients were with pathological changes with an unfavorable outcome from COVID-19 in the liver. The largest number of patients with COVID 19 infection is occupied by patients with adipose degeneration – fatty liver (53.6%). Chronic hepatitis is observed in 32.1%, cirrhosis of the liver in 14.3% of the total number of cases. The main changes in clinical and biochemical parameters include a slight increase in the level of liver enzymes (ATL, AST). The activity of ATL and AST transaminases exceeding the norm by 4 times in our study was observed in 28% and 16%, respectively. Such groups whose indicators exceed the norm by 4 or more times (81-194 units/l for ATL and 81 165 units/l for AST) can be attributed to high-risk groups and may indicate the presence of acute viral infection in patients, exacerbating the severity of liver damage. The level of total bilirubin in 96.0% of patients remained within the normal range. Also, in patients with COVID-19 with liver damage, there is a decrease in total protein, albumin, platelets and prothrombin index was recorded. The nature of damage in the liver, directly in COVID-19, has not been sufficiently studied and requires further clarification.

**Keywords:** COVID-19, hepatitis, fatty liver, cirrhosis of the liver, AST, ATL, total bilirubin

Новый коронавирус, вызывающий острый респираторный синдром (SARS-CoV-2), в настоящее время, по оценкам специалистов, заразил более 200 млн чел.

во всем мире. В клинической картине наряду с острым респираторным дистресс-синдромом отмечается также поражение печени у больных с COVID-19, обуславли-

ваемое прямым действием SARS-CoV-2. На современном этапе проводятся научные исследования возможных механизмов поражения печени. Предварительное исследование показало, что SARS-CoV-2 может напрямую связываться с АПФ2-позитивными холангиоцитами и может вызывать нарушение функции печени [1]. Сходные данные приводят G. Feng и соавт. в своей работе [2]. Также иммуноопосредованное воспаление при тяжелых формах COVID-19 сопровождается высоким уровнем СРБ, D-димера, интерлейкина-6, ферритина, что способствует повреждению печени [3]. Гипоксия, связанная с пневмонией, также может обуславливать повреждение гепатоцитов и может способствовать развитию печеночной недостаточности у пациентов с тяжелым течением COVID-19 [4]. Лекарственное поражение печени в свою очередь является фактором, способствующим повышению уровня биохимических показателей в крови у многих пациентов с COVID-19 [5]. Во время клинического течения болезни, связанной с COVID-19, было замечено, что повреждение печени обнаруживается у значительной части пациентов, и особенно у тех, кто находится в тяжелом или критическом состоянии [6, 7]. Замечено, что имеющиеся у больных хронические заболевания печени усугубляют течение COVID-19. Более высокая частота повреждения печени отмечается у тяжелых пациентов с инфекцией SARS-CoV-2. Имеется мнение, что крайне тяжелый COVID-19 служит независимым фактором риска повреждения печени. В случаях COVID-19 с летальным исходом частота поражений печени может достигать 58,1–78% [8]. С момента госпитализации больных коронавирусной инфекцией лечащие врачи обращают внимание на повышение уровня биохимических показателей (АЛТ, АСТ, общий билирубин), характеризующих повреждение печени [9]. Нарушение функции печени сопровождается умеренным повышением уровня общего билирубина. Как правило, повышение aminотрансфераз отмечается в 1–3 раза от верхней границы нормы. В исследовании Q. Cai и соавт. нормальный уровень АЛТ отмечен у 49,79%, а АСТ – у 63,09% пациентов [10, 11].

В настоящее время еще не до конца понятно, относятся ли изменения клинико-биохимических показателей печени у пациентов с COVID-19 к диагностированным ранее заболеваниям печени или же они отражают повреждение печени непосредственно при COVID-19. В последнее время частота повреждений печени у пациентов с COVID-19, согласно дан-

ным различных исследований, варьируется от 14 до 53% [4]. На наш взгляд, особое внимание следует уделять пациентам с COVID-19, относящимся к группам риска, таким как перенесшие трансплантацию печени, получающие иммуносупрессанты, а также больным, страдающим циррозом печени, хроническими гепатитами, гепатоцеллюлярной карциномой, либо при проведении противовирусной терапии [12–14].

Цель исследования: изучение клинико-биохимических изменений и поражения печени у больных с COVID-19 при неблагоприятном исходе болезни.

#### Материалы и методы исследования

В качестве материала для исследования использованы истории болезни 79 пациентов, умерших от COVID-19, вызванной SARS-CoV-2. Из них было выбрано для анализа 28 больных, имеющих поражение печени. У всех пациентов была достоверно идентифицирована с помощью полимеразной цепной реакции (ПЦР) инфекция SARS-CoV-2. Критерием включения в исследование было наличие поражения печени больных, имеющих характерные симптомы коронавирусной инфекции и наличие SARS-CoV-2, определенные с помощью ПЦР.

#### Результаты исследования и их обсуждение

В ходе исследования нами было выявлено, что при неблагоприятном исходе болезни от COVID-19 у 35,4% от общего числа пациентов имелись поражения печени. При этом количество мужчин среди заболевших с поражением печени составляло 57,1%. Возрастная структура больных представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что основную группу больных в возрасте от 41 до 70 лет составляют пациенты мужского пола. У женщин в выборке максимальные значения показателей преобладали в возрастной группе от 70 лет и выше (33,3–33,4%).

Интересно отметить отсутствие заболеваний печени у женщин в возрастной группе 51–60 лет. Можно заметить также, что тенденции у мужчин и женщин, связанные с заболеванием печени, прямо противоположны. Так, у мужчин показатель сначала возрастает (25,0–31,3%), затем убывает (12,5% в интервале 71–80 лет) и далее до 6,3% – свыше 80 лет. У женщин, наоборот, в возрастной динамике показатель все время возрастает (8,3–25,0%, в интервале 41–70 лет), затем стабилизируется в интервале 71–80 лет и выше.

Пациенты с хроническими заболеваниями печени (ХЗП) могут быть более предрасположены к тяжелым клиническим последствиям COVID-19, включая гипоксию и гипоксемию, возникающие при тяжелой пневмонии и цитокиновом шторме [15, 16]. Неалкогольная жировая болезнь печени, при метаболическом синдроме (сахарный диабет, ожирение), хронические гепатиты, цирроз печени, возникающий при хронических вирусных гепатитах В, С и D – все эти заболевания могут быть основными причинами повреждения печени у пациентов с COVID-19. Не исключено также, что пациенты с ХЗП являются более восприимчивыми к инфицированию SARS-CoV-2, что приводит к еще более тяжелым повреждениям печени.

Выявленные нами заболевания печени у пациентов при COVID-19 представлены на рис. 2. Обращает на себя внимание, что наибольшее количество среди пациентов

с COVID-19 занимают больные с жировой дистрофией печени – жировым гепатозом (53,6%). Хронический гепатит наблюдается у 32,1%, цирроз печени в 14,3% от общего числа случаев. Все эти заболевания печени в основном встречались на фоне сердечно-сосудистых патологий и сахарного диабета.

В ранее проведенных исследованиях ситуации с коронавирусом различными авторами было установлено, что SARS-CoV и MERS-CoV вызывают непосредственное повреждение печени у инфицированных пациентов. При COVID-19 также были обнаружены существенные отклонения в функциональном состоянии печени, которые коррелировали с прогрессированием и тяжестью инфекционного процесса [12]. Наши исследования также подтверждают наличие отклонений в функциональном состоянии печени и закономерности в прогрессировании заболевания ее с тяжестью инфекционного процесса.

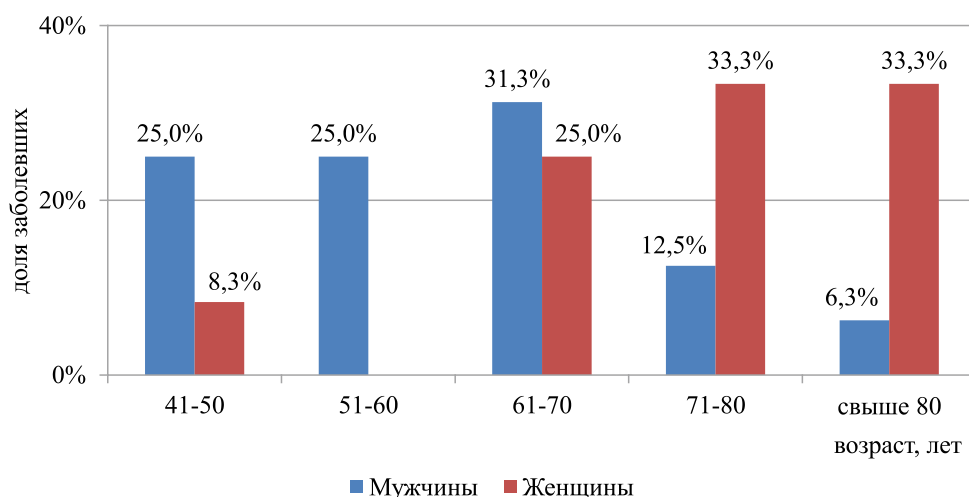


Рис. 1. Возрастная структура больных с поражением печени при COVID-19, n = 28

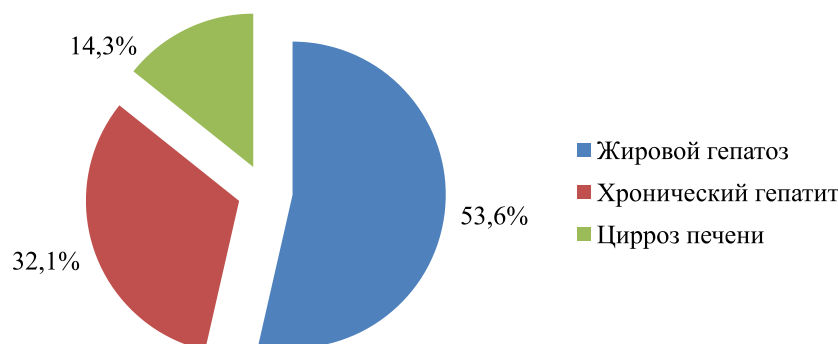


Рис. 2. Структура заболеваний печени при COVID-19, n = 28

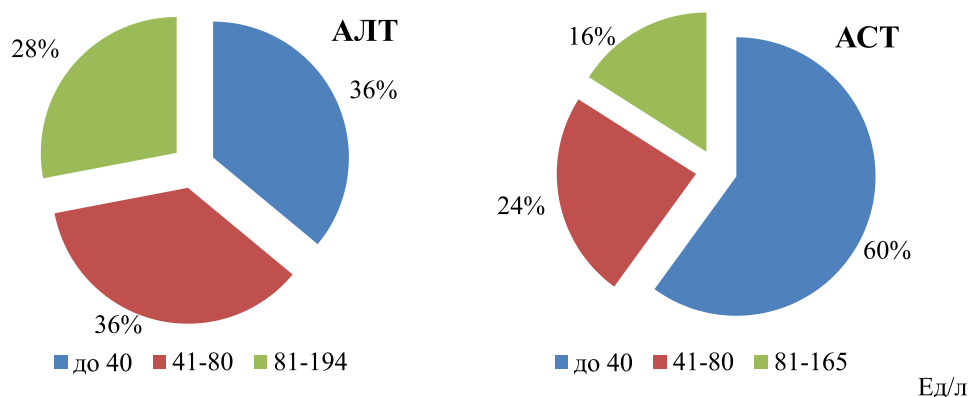


Рис. 3. Показатели АЛТ и АСТ в крови при COVID-19, n = 25

В опубликованных статьях, анализирующих состояние печени у китайских пациентов с COVID-19 из Уханя (Китайская Народная Республика), было показано, что у 14–53 % из них регистрировались изменения биохимических показателей. А в 2–11 % от общего числа случаев инфекция развивалась на фоне хронических заболеваний печени. Повышение активности АЛТ/АСТ (аланиновая и аспарагиновая аминотрансферазы), как правило, не превышало 1,5–2 норм от верхней границы нормы и сопровождалось незначительным увеличением концентрации в крови общего билирубина [7]. Повышение уровня трансаминаз, снижение концентрации тромбоцитов, а также низкий уровень альбумина в крови, в момент поступления в стационар коррелируют с более высокими показателями летальности больных.

В ходе ретроспективного исследования больных, имеющих поражения печени, нами показано, что у большинства пациентов с COVID-19 имелись отклонения лабораторных показателей печеночного статуса от нормы, связанные с цитолитическим ее повреждением. Отмечается также незначительное повышение уровня активности АЛТ и АСТ (рис. 3).

В норме АЛТ для мужчин старше 18 лет составляет менее 41 Ед/л, у женщин менее 33 Ед/л. При хроническом гепатите для активности АЛТ характерно обычное превышение нормы более 4 раз. На рис. 3 такой показатель отмечен в 28 % случаев (81–194 Ед/л), т.е. несколько выше, чем 4 раза. Для АСТ – норма для мужчин старше 18 лет менее 40 Ед/л, женщин – менее 32 Ед/л. Превышение нормы АСТ в 4 раза наблюдается в группе, состоящей из 16 % пациентов. Такие показатели выше, чем отмечены в работе Шу-Юань Сяо [7]. Такие группы,

у которых показатели превышают норму в 4 и более раз (81–194 Ед/л для АЛТ и 81–165 Ед/л для АСТ), можно отнести к группам повышенного риска. Четырехкратное и более превышение показателей от нормы свидетельствует о наличии у пациентов острой вирусной инфекции, усугубляющей тяжесть поражения печени.

Показатели, в пределах нормы, активности АЛТ и АСТ отмечаются у 36 % и 60 % соответственно. Показатели до 1,5–2 раз выше нормы (41–80 Ед/л) отмечаются в 36 % и 24 % соответственно, для АЛТ и АСТ.

Желтушное окрашивание тканей (склеры, кожи) и тканевой жидкости, происходящее вследствие повышения общего уровня билирубина в сыворотке крови, у значительной части больных не наблюдалось. Лишь у 4 % пациентов отмечалось незначительное превышение уровня общего билирубина (21–35 мкмоль/л), в норме от 0,5 до 20,5 мкмоль/л. Также наблюдалось одновременное снижение концентрации в крови общего белка, у 54,2 % пациентов (44–63 г/л) и альбумина – у 60 % (22–34 г/л). Исследование функции почек показало, что уровни креатинина и мочевины были выше нормы у 20 % пациентов с COVID-19. Также обращает на себя внимание снижение количества тромбоцитов у 33,3 % пациентов (ниже  $180 \times 10^9/\text{л}$ ), при норме  $180\text{--}320 \times 10^9/\text{л}$ .

Уровень протромбинового индекса у 96,4 % пациентов оставался в пределах нормы, и только у одного больного отмечалось снижение данного показателя ниже нормы.

### Заключение

Патологические изменения при неблагоприятном исходе от COVID-19 в печени встречались в нашем исследовании у 35,4 % больных. Наибольшее количество среди па-

циентов с инфекцией COVID-19 занимают больные с жировой дистрофией печени – жировым гепатозом (53,6%). Хронический гепатит наблюдается у 32,1%, цирроз печени в 14,3% от общего числа случаев. К основным клинико-биохимическим показателям этих изменений можно отнести незначительное увеличение уровня ферментов печени (АЛТ, АСТ). Показатели активности трансаминаз АЛТ и АСТ, превышающих норму в 4 раза, в нашем исследовании наблюдались у 28% и 16% соответственно. Уровень общего билирубина у 96,0% пациентов оставался в пределах нормы. Также у больных COVID-19 с поражением печени было зарегистрировано снижение общего белка, альбумина, тромбоцитов и протромбинового индекса. Все больные, имеющие патологию печени, инфицированные COVID-19, на наш взгляд, нуждаются в дальнейшем тщательном наблюдении для своевременной оценки возможных последствий и улучшения качества лечения. Характер повреждений в печени непосредственно при COVID-19 изучен недостаточно и требует дальнейшего уточнения.

#### Список литературы

1. Chai X., Hu L., Zhang Y., Han W., Lu Z., Ke A., Zhou J., Shi G., Fang N., Fan Jia, Cai J., Fan Jue and Lan F. Specific ACE2 expression in cholangiocytes may cause liver damage after 2019-nCoV infection. *bioRxiv*. 2020. Published online Feb 4. (preprint). DOI: 10.1101/2020.02.03.931766.
2. Feng G., Zheng K.I., Yan Q.-Q., Rios R.S., Targher G., Byrne C.D., Poucke S.V., Liu W.-Y. and Zheng M.-H. COVID-19 and Liver dysfunction: current insights and emergent therapeutic strategies. *J Clin Transl Hepatol*. 2020. Vol. 8. P. 18–24.
3. Sun J., Aghemo A., Forner A., Valenti L. COVID-19 and liver disease. *Liver International*. 2020. Vol. 40. № 6. P. 1278–1281.
4. Zhang C., Shi L., Wang F.-S. Liver injury in COVID-19: management and challenges. *Lancet Gastroenterol Hepatol*. 2020. Vol. 5. № 5. P. 428–430. DOI: 10.1016/S2468-1253(20)30057-1.
5. Bangash M.N., Patel J., Parekh D. COVID-19 and the liver: little cause for concern. *Lancet Gastroenterol. Hepatol*. 2020. Vol. 5. № 6. P. 529–530. DOI: 10.1016/S2468-1253(20)30084-4.
6. Сандлер Ю.Г., Винницкая Е.В., Хайменова Т.Ю., Бордин Д.С. Клинические аспекты повреждения печени при COVID-19 // Эффективная фармакотерапия. 2020. Т. 16. № 15. С. 18–23.
7. Шу-Юань Сяо. Поражение печени у больных COVID-19: патология, патогенез и клинические значения [обзор]. 2020. 9 с. DOI:10.1002/jmv.25973.
8. Li J., Fan J.G. Characteristics and mechanism of liver injury in 2019 coronavirus disease. *J. Clin. Transl. Hepatol*. 2020. Vol. 8. № 1. P. 13.
9. Винокуров А.С., Никифорова М.В., Оганесян А.А., Винокурова О.О., Юдин А.Л., Юматова Е.А. COVID-19. Поражение печени – особенности визуализации и возможные причины // Медицинская визуализация. 2020. Т. 24. № 3. С. 26–36. DOI: 10.24835/1607-0763-2020-3-26-36.
10. Cai Q., Huang D., Yu H., Zhu Z., Xia Z., Su Y., Li Z., Zhou G., Gou J., Qu J., Sun Y., Liu Y., He Q., Chen J., Liu L., Xu L. COVID-19: Abnormal liver function tests. *J. Hepatol*. 2020. Vol. 73. № 3. P. 566–574. DOI: 10.1016/j.jhep.2020.04.006.
11. Garrido I., Liberal R., Macedo G. Review article: COVID-19 and liver disease – what we know on 1st May 2020. *Aliment Pharmacol. Ther.* 2020. Vol. 52. № 2. P. 267–275. DOI: 10.1111/apt.15813.
12. Ильченко Л.Ю., Никитин И.Г., Федоров И.Г. COVID-19 и поражение печени // The Russian Archives of Internal Medicine. 2020. № 3. С. 188–197.
13. Lee I.C., Huo T.I., Huang Y.H. Gastrointestinal and Liver Manifestations in Patients with COVID-19. *J. Chin. Med. Assoc.* 2020. Vol. 83. № 6. P. 521–523. DOI: 10.1097/JCMA.0000000000000319.
14. Мнацаканян М.Г., Погромов А.П., Лишута А.С., Фомин В.В., Волкова О.С., Ташян О.В., Куприна И.В., Шумская Ю.Ф. Механизмы повреждения печени при COVID-19 // Терапевтический архив. 2021. Т. 93. № 4. С. 427–430. DOI: 10.26442/00403660.2021.04.200733.
15. Chen G., Wu D., Guo W. Clinical and immunologic features in severe and moderate coronavirus disease 2019. *J. Clin. Invest.* 2020. Vol. 130. № 5. P. 2620–2629. DOI: 10.1172/JCI137244.
16. Qin C., Zhou L., Hu Z., Zhang S., Yang S., Tao Y., Xie C., Ma K., Shang K., Wang W., Tian D.S. Dysregulation of Immune Response in Patients With Coronavirus 2019 (COVID-19) in Wuhan, China. *Clin Infect Dis*. 2020. Vol. 28. № 71. P. 762–768. DOI: 10.1093/cid/ciaa248.

УДК 616.322-022-036.12-078:579.61

**О ЗНАЧЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОФЛОРЫ НЕБНЫХ МИНДАЛИН ПРИ ХРОНИЧЕСКОМ ТОНЗИЛЛИТЕ В КОЛЛЕКТИВАХ СТРОИТЕЛЕЙ****<sup>1</sup>Нарматова К.К., <sup>2</sup>Бакиева К.К., <sup>1</sup>Асанова К.К., <sup>3</sup>Мадаминова М.А.**<sup>1</sup>*Жалал-Абадский государственный университет им. Б. Осмонова, Жалал-Абад,  
e-mail: nkaniza@mail.ru, Karachach.asanova@bk.ru;*<sup>2</sup>*Кыргызская государственная медицинская академия им. И.К. Ахунбаева,  
Бишкек, e-mail: kalyska\_92@mail.ru;*<sup>3</sup>*Кыргызско-Российский Славянский университет им. Б.Н. Ельцина,  
Бишкек, e-mail: m.munira.a@mail.ru*

Микробный пейзаж криптозной системы небных миндалин имеет свои особенности, обусловленные климато-географическими условиями внешней среды, привычками, образом жизни, состоянием локального и системного иммунитета, микробиологическими особенностями вегетирующей флоры. В большинстве случаев патогенез воспалительных явлений характеризуется персистенцией вирусно-бактериальных инфекций в области тонзиллярной зоны. Вследствие этого флора имеет полимикробный состав, и, как правило, анализы, которые берутся из глубинных структур дихотомически разветвлённой системы и с поверхности небных миндалин, значительно отличаются друг от друга по степени титра, патогенности, устойчивости, вирулентности. Основной причиной хронизации инфекции в регионе тонзиллярных ниш могут быть различные микроорганизмы: бактерии, вирусы и грибы, а также аллергические заболевания. Дисбиоз слизисто-ассоциированной лимфоидной ткани и ее морфологическая перестройка в результате подавления дренажной функции приводят к активизации микроорганизмов и развитию пролонгированного воспалительного процесса. В данной статье изложена проблема хронического тонзиллита у строителей с некоторыми клиническими особенностями течения, а также предопределёнными экзогенными факторами. В связи с частыми ангинами определение микробной культуры небных миндалин имеет важное значение при условиях дальнейшего определения чувствительности микрофлоры к различным антибактериальным препаратам.

**Ключевые слова:** микрофлора, хронический тонзиллит, небные миндалины, микрофлора, антибиотикорезистентность

**ON THE IMPORTANCE OF STUDYING THE MICROFLORA OF THE PALATINE TONSILS IN CHRONIC TONSILLITIS IN CONSTRUCTION TEAMS****<sup>1</sup>Narmatova K.K., <sup>2</sup>Bakieva K.K., <sup>1</sup>Asanova K.K., <sup>3</sup>Madaminova M.A.**<sup>1</sup>*Jalal-Abad State University named after B. Osmonov, Jalal-Abad,  
e-mail: nkaniza@mail.ru, Karachach.asanova@bk.ru;*<sup>2</sup>*Kyrgyz State Medical Academy named after I.K. Akhunbaev, Bishkek, e-mail: kalyska\_92@mail.ru;*<sup>3</sup>*Kyrgyz-Russian Slavic University named after B.N. Yeltsin, Bishkek, e-mail: m.munira.a@mail.ru*

The microbial landscape of the cryptotic system of the palatine tonsils has its own characteristics due to climatic and geographical conditions of the external environment, habits, lifestyle, the state of local and systemic immunity, microbiological features of the vegetative flora. In most cases, the pathogenesis of inflammatory phenomena is characterized by the persistence of viral and bacterial infections in the tonsillar zone. As a result, the flora has a polymicrobial composition, and, as a rule, the analyzes that are taken from the deep structures of the dichotomically branched system and from the surface of the palatine tonsils differ significantly from each other in the degree of titer, pathogenicity, resistance, virulence. The main cause of chronic infection in the region of tonsillar niches can be various microorganisms: bacteria, viruses and fungi, as well as allergic diseases. Dysbiosis of muco-associated lymphoid tissue and their morphological rearrangement as a result of suppression of drainage function lead to activation of microorganisms and the development of a prolonged inflammatory process. This article describes the problem of chronic tonsillitis in builders with some clinical features of the course, as well as predetermined exogenous factors. In connection with frequent angina, the determination of the microbial culture of the palatine tonsils is important under the conditions of further determination of the sensitivity of the microflora to various antibacterial drugs.

**Keywords:** chronic tonsillitis, microflora, antibiotic resistance, palatine tonsils, microflora

Несмотря на развитие науки в медицине, заболеваемость тонзиллярной патологией продолжает оставаться на достаточно высоком уровне, ее распространенность в зависимости от эндо- и экзогенных факторов составляет от 5–6 до 37% у взрослых, от 15 до 63% у детей [1, с. 32; 2, с. 19]. При этом стоит учитывать, что между рецидивами, а также при отсутствии острых эпизодов ангины клинические проявле-

ния могут быть настолько сглаженными, что практически мало вызывает чувство беспокойства у пациента. В связи с этим пациенты могут и не обращаться к врачу. Подобные явления и безангинные формы течения хронического тонзиллита конкретно уменьшают данные о распространенности заболевания [3, с. 62; 4]. В период, когда эпизоды ангины, несмотря на применение антимикробных веществ, ежегодно

по несколько раз повторяются, возникает необходимость принятия радикальных решений. Следовательно, клиницист начинает алгоритм обследования и лечения с изучения этиологического фактора хронического тонзиллита.

Как известно, культурологическое исследование в качестве этиологической причины хронического тонзиллита из всего арсенала микроорганизмов очень часто выявляет стрептококки, стафилококки, *Moraxella catarrhalis*, *Haemophilus influenza*, пневмококки, аденовирусы, вирус Эпштейна – Барр, коксаки вирусы, вирус герпеса, анаэробы, микоплазмы, грибы и др. [5, с. 35; 6, с. 63].

По данным литературных источников основным бактериальным возбудителем хронических патологий тонзиллярной области является бета-гемолитический стрептококк группы А. Как полагается, стрептококковая инфекция как монофлора редко выявляется, в основном встречается в ассоциации с золотистым стафилококком, нередко с грибковой флорой [7, с. 89].

Цель исследования – изучение особенностей микрофлоры и их биологических свойств, вегетирующей в глубоких отделах крипт небных миндалин при хроническом тонзиллите в коллективах строителей.

#### Материалы и методы исследования

Исследование проводилось пациентам, которые прибыли из разных климатогеографических регионов Кыргызстана, с различным стажем работы в сфере строительства. Данные пациенты, обратились в республиканский консультативно-диагностический центр (г. Бишкек).

Пациенты, принимавшие препараты из группы антибиотиков за месяц до проведения исследования, а также препараты топического воздействия в виде таблетки для рассасывания, спрея, были исключены из исследования.

Материал из глубоких отделов крипт брали утром до санации зубов и приема пищи. Материал для исследования забирали стерильным ватным тампоном из лакун при помощи специальных наконечников, предназначенных для введения в узкие лакуны в дистальном отделе, которые имели слегка закругленный изгиб. Как правило, после забора материала пробирки помещали в специальный транспортный контейнер со средой.

Культуральное исследование проведено в частной лаборатории «Бонецкого». Как транспортная среда применена полужидкая (агаризованная) универсальная среда AMIES с углем и без угля с пластиковым

аппликатором (вискозный наконечник). Основной способ определения микроорганизмов – бактериологический (культуральный) метод. Видовую принадлежность определяли с использованием стандартных дифференциально-диагностических сред с последующим помещением культур в термостат с температурным режимом 37 °С. О степени патогенности стрептококков судили по наличию гемолиза. У стафилококков определяли наличие гемолизина, лецитиназы, дезоксирибонуклеазы, ставили реакцию плазмокоагуляции.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Всего в обследование было включено 75 больных с хроническим тонзиллитом, мужчин – 50, женщин – 25, средний возраст больных был 20–29 лет (56,8%). 76% больных хроническим тонзиллитом выполняли физическую работу на открытом воздухе, 24% работали в помещении. Стаж работы в районах строительства меньше года имели 67,2%, более одного года работали 32,6% обследованных больных. Прибывших из Ошской, Джалал-Абадской и Баткенской областей было 76%, из Чуйской, Иссык-Кульской областей – 24%. В качестве контрольной группы в исследовании принимали участие 75 больных, которые являлись представителями практически здоровых лиц молодого и среднего возраста с разными сроками работы на объектах строительства и прибывших из различных регионов страны.

Анализ видового состава микрофлоры небных миндалин позволил установить преимущественное распространение стрептостафилококковых ассоциаций у  $63,2 \pm 4,3\%$ ; у  $30,4 \pm 4,1\%$  исследуемых больных составила стафилококковая флора, а у  $6,4 \pm 2,2\%$  – стрептококковая. Также получена грибковая флора при идентификации представителей патогенной флоры, которая свидетельствует о нарушении иммунитета, как местного, так и системного характера, не вызывающая бурных клинических проявлений. Убедительных различий в видовом составе микробной флоры в зависимости от клинической флоры заболевания, пола, возраста, условий труда на строительстве, а также от места жительства в последние 5 лет перед переездом в г. Бишкек нами не выявлено. В группе больных со стажем работы на строительстве больше года, высеваемость стафилококков в чистой культуре оказалась достоверно меньшей ( $=4,8$ ), а стрептококков – большей ( $=2,5$ ), чем в группе со стажем работы до одного года.

**Таблица 1**  
Видовой состав микрофлоры  
нёбных миндалин

| № | Вид микроорганизма            | Количество |      |
|---|-------------------------------|------------|------|
|   |                               | Штаммы     | %    |
|   | <i>Staphylococcus spp.:</i>   |            |      |
| 1 | <i>S. aureus</i>              | 12         | 30,7 |
| 2 | <i>S. epidermidis</i>         | 23         | 59   |
| 3 | <i>S. saprophyticus</i>       | 3          | 7,7  |
| 4 | <i>S. warneri</i>             | 1          | 2,6  |
|   | Грибки рода <i>Candida</i> .: |            |      |
| 1 | <i>Candida albicans</i>       | 18         | 86   |
| 2 | <i>Candida famata</i>         | 2          | 9,5  |
| 3 | <i>Candida ssp.</i>           | 1          | 4,5  |

Согласно результатам бактериологического скрининга ни у одного нашего пациента *S. pyogenes* не выделен из лакун миндалин, несмотря на существующее положение, что *S. pyogenes* является доминирующим патогеном при ХТ (табл. 1) [7].

Среди выделенных штаммов стрептококков были верифицированы штаммы, представленные в табл. 2.

**Таблица 2**  
Титр микроорганизмов

| Стрептококки<br>(альфа-гемолитические) | Численность         |                |
|----------------------------------------|---------------------|----------------|
|                                        | Абсолютное<br>число | КОЕ            |
| <i>S. pluranimalium</i>                | 7                   | $10^2 \pm 3,5$ |
| <i>S. cristatus</i>                    | 3                   | $10^3 \pm 2,0$ |
| <i>S. oralis</i>                       | 1                   | $10^6 \pm 1,5$ |
| <i>S. parasanguinis</i>                | 21                  | $10^3 \pm 4,5$ |
| <i>S. salivarius</i>                   | 2                   | $10^2 \pm 6,0$ |
| <i>S. mithis</i>                       | 10                  | $10^3 \pm 4,5$ |
| <i>S. spicius</i>                      | 9                   | $10^5 \pm 3,3$ |
| <i>S. thermophilis</i>                 | 1                   | $10^2 \pm 3,2$ |
| <i>S. sanguinis</i>                    | 12                  | $10^5 \pm 5,5$ |
| <i>Granulicatella adiacens</i>         | 1                   | $10^3 \pm 6,5$ |

Как видно из табл. 2, преобладающая часть представителей относится к абсолютно нормальной флоре ротовой полости, группа альфа-гемолитических стрептококков. Исследование биологических свойств стафилококков выявило распространение плазмокоагулирующих и содержащих лецитиназу штаммов в  $60,7 \pm 4,2\%$  случаев, гемолитических – в  $70,8 \pm 5,1\%$  случаев. В  $53,1 \pm 5,6\%$  случаев были обнаружены стафилококки, содержащие дезоксирибонуклеазу. При идентификации патогенных штаммов стафилококков международным набором типовых стафилококковых бактериофагов обнаружено преобладание стафилококков, относящихся к III группе (табл. 1).

В контрольной группе распространенность носительства патогенной флоры составила  $76,0 \pm 4,9\%$ . При этом в  $46,5 \pm 5,8\%$  случаев выявлены стрептостафилококковые ассоциации, в  $28,5 \pm 5,1\%$  случаев – стафилококки в чистой культуре. Статистически достоверной разницы в количестве штаммов, обладающих патогенными свойствами, выделенных стафилококков также показало преобладание штаммов, относящихся к III фагогруппе.

Следует отметить, что больше всего была группа стафилококков, преимущественно представленная *S. aureus* (табл. 1), который высевался из лакун нёбных миндалин у 23 (82,1%). Другие стафилококки были выявлены значительно реже, в частности: *S. epidermidis* из лакун у 8,9% пациентов; *S. haemolyticus* из глубоких отделов – у 4,5%, а также были выделены и другие стафилококки (4,5%).

Результаты наших исследований свидетельствуют о превалировании стафилококковой микрофлоры у больных с хроническим тонзиллитом, что демонстрирует идентичность результатам анализа многих научных данных об этиопатогенетической особенности стафилококковой флоры в возникновении хронического тонзиллита. Полученные группы стафилококковых штаммов отличались тем, что имели высокую патогенность и были представителями III фагогруппы. Преобладающий процент носительства патогенной флоры в контрольной группе совпадает с данными авторов, также проводивших исследования в коллективах с периодическим или пролонгированным контактом между его членами, в том числе у больных хронической нозологией глотки, которые могут быть источником заражения. На наш взгляд, существенную роль играет и повышенная чувствительность организма в период адаптационной перестройки в климатических условиях, вследствие чего появляется подходящий микроклимат для вегетации патогенной флоры. На слизистой оболочке лимфоэпителиального барьера глотки непрерывно циркулирует микрофлора, занимающая различные позиции, обуславливаемая разнородными факторами, патогенными или условно патогенными. Уровень защитных механизмов локального и общего сопротивления организма гетерогенным микроорганизмам окружающей среды может колебаться не только от их микробиологических свойств, но и от ряда условий – иммунных, генетических и др. Анализ вегетирующей флоры глубоких отделов крипт нёбных миндалин и ее чувствительности к антибиотикам имеет ре-

шающую роль для этиопатогенетической эффективной терапии.

В последующем проведено лечение больных с различными формами хронического тонзиллита с использованием низкоэнергетического лазера на ротовую полость. По научным статистически эффективным показателям, влияние локального излучения гелий-неонового лазера в промежутке времени 5–10 мин стимулирует местный фагоцитоз, оказывает легкое обезболивающее действие, благоприятно влияет на все стадии воспалительного процесса в небных миндалинах.

В первоначальный период нами была принята экспозиция до трех минут ежедневно (облучение проводилось через тубус). Однако в дальнейшем, учитывая новые научные рекомендации, экспозиция была увеличена до 9 мин. Курс облучения проводился каждый день, оптимальная кратность составила 15 сеансов.

Клинический эффект после терапии характеризовался регрессией болевого синдрома, першением в горле, заметным уменьшением размеров небных миндалин и лимфатических узлов шеи и подчелюстной зоны, исчезновением гиперемии и инфильтрации слизистой оболочки лимфоэпителиальной ткани, а также патологического отделяемого в лакунах. Наряду с этим наблюдалось улучшение общего соматического статуса (исчезновение общей слабости, артралгии в крупных и мелких суставах).

Предварительные данные позволяют считать, что положительный эффект лазеротерапии при лечении хронического тонзиллита обусловлен как стимуляцией противовоспалительных процессов в небных миндалинах, так и повышением резистентности за счет неспецифических общих систем адаптации.

### Заключение

Таким образом, приведенные данные клинического исследования свидетельствуют, что не имеет решающего значения

определение микробной флоры небных миндалин при хроническом тонзиллите в конкретных условиях. Вместе с тем специфические производственные и бытовые условия воздействия внешней среды могут влиять на взаимоотношения макро- и микроорганизмов, в известной степени определяя значение последнего в патогенезе хронического тонзиллита.

В связи с вышеизложенным существенное влияние оказывает надлежащая диспансеризация здоровых лиц и больных при выявлении хронической патологии глотки, а также проведение мероприятий, связанных с активизацией факторов сопротивляемости организма и направленных на соблюдение санитарно-гигиенических норм труда и быта, что позволит снизить процент вегетирования микробной флоры среди членов коллективов строителей.

### Список литературы

1. Асан кызы Ж., Бейшебай кызы Г., Омуралиева Н.К. Морфофизиологический статус студентов первого курса Международной высшей школы медицины и Кыргызской государственной медицинской академии имени И.К. Ахунбаева в период адаптации к климатико-географическим условиям Кыргызстана // Здоровоохранение Кыргызстана. 2020. № 1. С. 30–36.
2. Шайымбетов А.Т. Клинико-эпидемиологические особенности течения инфекционных заболеваний у детей с синдромом ангины: дис. ... канд. мед. наук. Бишкек, 2018. 121 с.
3. Шаршембиев Ж.А., Караева Р.Р., Морковкина А.Б. Морфология иммунного аппарата носоглотки человека // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 10. С. 60–64.
4. Шайымбетов А.Т. Этиологическая структура гнойных ангин у детей // Вестник КГМА им. И.К. Ахунбаева. 2013. № 4–2. С. 31–34.
5. Починков Т.В., Стамболи Л.В., Слипачук Л.В., Журавель Е.В. Нарушение иммунитета у детей подросткового возраста, подверженных частым респираторным заболеваниям // Современная педиатрия. 2019. № 1 (97). С. 39–45.
6. Щубелко Р.В., Зуйкова И.Н., Шульженко А.Е. Этиологические факторы часто рецидивирующих воспалительных заболеваний ротоглотки – первый шаг к пониманию проблемы // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2018. № 1. С. 62–72.
7. Фейгин Г.А., Мактыбаева Д.А., Шевчук В.Г., Насыров М.В. О классификации хронического тонзиллита // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. 2019. Т. 19 (5). С. 89–93.

## КЛИНИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ

УДК 616-053.2-07

**ВИРТУАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА РЕДКИХ БОЛЕЗНЕЙ:  
ИНТЕРАКТИВНЫЙ КЛИНИЧЕСКИЙ СЛУЧАЙ  
ДЕТСКОЙ ФОРМЫ ГИПОФОСФАТАЗИИ****Путинцев А.Н., Воинова В.Ю., Дживанширян Г.В.***ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, обособленное структурное подразделение «Научно-исследовательский клинический институт педиатрии им. акад. Ю.Е. Вельтищева», Москва, e-mail: niki@pedklin.ru*

Диагностика орфанных заболеваний приобретает все большее значение в связи с появлением инновационных методов эффективного лечения для ряда из них. Одним из редких заболеваний является гипопосфатазия – жизнеугрожающее наследственное заболевание, проявляющееся нарушением минерализации костей скелета и зубов, а также системными осложнениями, включая нарушение дыхания, судороги, мышечную слабость, боли в костях и нефрокальциноз. В отсутствие своевременного лечения прогноз неблагоприятный. Диагностика этого заболевания часто затруднена, однако чрезвычайно важна, поскольку для него разработана высокоэффективная ферментозаместительная терапия препаратом асфотазы альфа. В статье приводится описание клинического случая детской формы гипопосфатазии и представлены возможности дистанционного обучения диагностике и выбору терапии. Авторами разработано веб-приложение, позволяющее воспроизвести процесс дифференциальной диагностики с использованием мультимедийных технологий. На каждом этапе виртуальной диагностики необходимо проанализировать полученную к данному моменту информацию о пациенте, определить план дальнейшего обследования, «направить» пациента на консультации к специалистам и сформировать диагностические гипотезы. Для оценки правильности выбора действий врача предусмотрены вопросы. В результате прохождения кейса вычисляется и выводится на экран интегральная оценка – сумма баллов за правильные ответы. Повторное прохождение виртуальной диагностики, как правило, повышает количественный критерий, а главное – помогает закрепить знания, необходимые для правильной диагностики, лечения и профилактики заболевания. Цель данной работы – продемонстрировать возможность применения кейс-метода для обучения диагностике редких болезней на конкретном примере.

**Ключевые слова:** редкие болезни, гипопосфатазия, диагностика, кейс-метод, дистанционное обучение**VIRTUAL DIAGNOSIS OF RARE DISEASES: INTERACTIVE  
MEDICAL CASE OF A PEDIATRIC FORM OF HYPOPHOSPHATASIA****Putintsev A.N., Voinova V.Y., Dzhivanshriyan G.V.***The Research and Clinical Institute for Pediatrics named after Academician Yuri Veltischev of the Pirogov Russian National Research Medical University of the Russian Ministry of Health, Moscow, e-mail: niki@pedklin.ru*

Diagnosis of orphan diseases is becoming increasingly important due to the emergence of innovative methods of effective treatment for a number of them. One of the rare diseases is hypophosphatasia – a life-threatening hereditary disease manifested by impaired mineralization of the bones of the skeleton and teeth, as well as systemic complications, including respiratory failure, convulsions, muscle weakness, bone pain and nephrocalcinosis. In the absence of timely treatment, the prognosis is unfavorable. Diagnosis of this disease is often difficult, but extremely important, since highly effective enzyme replacement therapy with asfotase alfa has been developed for it. The article describes the clinical case of the children's form of hypophosphatasia and presents the possibilities of distance learning in the diagnosis and choice of therapy. The authors have developed a web application that allows you to virtually reproduce the process of differential diagnosis. At each stage of virtual diagnostics, it is necessary to analyze the information received so far about the patient, determine the plan for further examination, «direct» the patient to consultations with specialists and formulate diagnostic hypotheses. To assess the correctness of the choice of the doctor's actions, questions are provided. As a result of passing the case, an integral assessment is calculated and displayed on the screen – the sum of points for correct answers. As a rule, the passage of virtual diagnostics increases the quantitative criterion, and helps to consolidate the knowledge necessary for the correct diagnosis, treatment and prevention of the disease. The purpose of this work is to demonstrate the possibility of using the case study method to teach the diagnosis of rare diseases on a specific example.

**Keywords:** rare diseases, hypophosphatasia, diagnostics, case based learning, eLearning

Пациенты с редкими (орфанными) заболеваниями – большая проблема системы здравоохранения как в России, так и за рубежом. По данным Всероссийского общества орфанных заболеваний, в мире существует более 6 тыс. редких болезней, ими страдают

около 7% всего населения Земли, в России таких больных более 2 млн человек [1]. Диагностика часто затруднена или недоступна, патогенетическое лечение разработано не более чем для 5% орфанных заболеваний, а в его отсутствие прогноз неблагоприятен.

ятный. Пациентам годами не может быть установлен корректный диагноз, средний возраст ребенка в момент его постановки – 7 лет. Среднее число специалистов, к которым обращается больной до достижения диагноза, – около 8 [2]. Причинами диагностических ошибок являются плохая осведомленность врачей о редких болезнях и недостаток знаний о том, как правильно проводить диагностику.

В связи с тем, что в НИКИ педиатрии им. Ю.Е. Вельтищева поступают дети из разных регионов России в основном с редкими болезнями, врачи отделений имеют богатый опыт диагностики и лечения, который важно передать врачам из регионов. Современные информационные технологии позволяют проводить виртуальную диагностику сложных клинических случаев в интерактивном режиме, предоставляя врачу инструментальное средство анализа конкретной ситуации, отражающей нарушения в состоянии здоровья.

#### *Кейс-метод в медицинском образовании*

В настоящее время для обучения студентов-медиков и повышения квалификации врачей за рубежом активно развивается и применяется кейс-метод [3]. Медицинские кейсы являются интерактивным средством анализа конкретной клинической ситуации, проведения дифференциальной диагностики и выбора тактики лечения. В российском медицинском образовании актуальность применения виртуальной диагностики определяется Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования, в котором предусмотрено обеспечение обучающихся «удаленным доступом к современным профессиональным базам данных и информационным справочным системам», а также «допускается замена оборудования его виртуальными аналогами» [4, пункт 4.3]. Применение кейс-метода направлено не столько на получение новых знаний, сколько на «формирование профессиональной компетентности, умений и навыков мыслительной деятельности» [5, с. 2]. Кейс-метод дополняет традиционные методы обучения – лекции и практические занятия. Использование мультимедийных технологий при реализации медицинских кейсов помогает обучающимся визуализировать клинические проявления редкого заболевания, достичь лучшего понимания сложного процесса патогенеза, что важно при дифференциальной диагностике. Медицинский кейс, как правило, включает объективные данные пациента: фото- и видеоматериалы осмотра с комментариями лечащего врача и других

специалистов, результаты проведенных исследований, а также формулировки вопросов, возникающих в процессе диагностики. Важными составляющими кейс-метода являются оценка действий пользователя и объяснение допущенных ошибок. Как правило, вычисляется интегральная оценка, которая отображается по мере прохождения виртуальной диагностики.

Web-технологии предоставляют возможность пользователям проводить виртуальную диагностику в режиме дистанционного доступа. Растет популярность интерактивных учебных кейсов, представленных в виде web-приложений на медицинских порталах [6, 7], а также на сайтах некоторых образовательных учреждений и медицинских журналов [8]. Виртуальная диагностика отражает последовательный процесс реальной диагностики. Через определенное количество шагов имеется возможность выбрать то или иное действие – назначить обследование, «направить» пациента на консультацию к специалисту, выдвинуть гипотетический диагноз. Обучающая система способна дать оценку действиям пользователя, пошагово отображая верные и неверные ответы.

Цель данной работы – продемонстрировать возможность применения кейс-метода для обучения диагностике редких болезней на конкретном примере. Целью исследования является разработка интерактивной программы, позволяющей провести обучающегося врача по этапам процесса виртуальной диагностики, оценить правильность выбора варианта его действий, а также дать более глубокое представление о гипопаратиреозе – тяжелом прогрессирующем заболевании, часто приводящем к жизнеугрожающим состояниям и инвалидизации.

#### *Клинический случай*

Мальчик 4 лет поступил с жалобами на выпадение молочных зубов с 1,5 лет, утомляемость, болезненность в нижних конечностях, двигательные нарушения, костные деформации (увеличение в объеме и Х-образное искривление в области коленных суставов). С 1,5 лет отмечалась постепенная деформация нижних конечностей с формированием вальгусной деформации, появилась неуклюжесть, часто спотыкался и падал. В 1,5–2,5 года наблюдалось выпадение 6 зубов. Активность щелочной фосфатазы крови в возрасте 3 лет была снижена и составила 33 Ед/л (референсные значения 93–309). Уровень кальция в крови был повышен – 2,88 ммоль/л (при норме 2,15–2,57). Рентгенограмма коленных суставов выявила костные дефекты в об-

ласти метафизов, описанные как участки, «изъеденные молью», регионарный остеопороз. При поступлении в клинику состояние пациента расценено как средней тяжести по основному заболеванию. Выявлены умеренное увеличение в объеме коленных и голеностопных суставов, вальгусная деформация нижних конечностей, плосковальгусная деформация стоп, нарушение осанки по сколиотическому типу. Движения в коленных и голеностопных суставах были ограничены. Отмечалась «утиная» походка с опорой на пятки. В результате прямого секвенирования гена *ALPL* выявлен ранее описанный патогенный генетический вариант c.984\_986delCTT (p.Phe328del), NM\_000478 в гетерозиготном состоянии. Также были выявлены, вероятно, патогенный гетерозиготный вариант c.371A>G (p.Asn124Ser), NM\_000478 и не описанные ранее варианты сайта сплайсинга c.62-3T>C и c.62-2A>C.

На основе клинических, биохимических и генетических данных ребенку был установлен основной диагноз: детская форма гипофосфатазии. Пациенту назначена патогенетическая ферментозаместительная терапия генно-инженерным препаратом асфотаза альфа. На фоне лечения отмечены улучшение двигательной активности, улучшение походки, появление новых двигательных навыков: мальчик научился бегать и прыгать. Однако в связи с нарушением поставки препарата в регион ферментозаместительная терапия была временно приостановлена. Через 2 месяца после вынужденной отмены патогенетического лечения ребенок повторно поступил в НИКИ педиатрии с целью комплексного клинико-лабораторно-инструментального обследования. Было отмечено, что уровень щелочной фосфатазы снизился до 35 МЕ/л. Наблюдались повышенная утомляемость, ухудшение моторных навыков – мальчик поднимался по лестнице только при поддержке, вновь появилась «утиная» походка. По данным УЗИ голеностопного сустава отмечены признаки синовита справа. Отрицательная динамика в состоянии ребенка указывала на необходимость срочного возобновления терапии.

#### **Материалы и методы исследования**

В учебных целях был разработан сценарий виртуальной диагностики, содержащий последовательность этапов, на каждом из которых необходимо проанализировать полученную информацию о пациенте и принять решение по дальнейшим действиям. В процессе разработки интерактивного клинического случая были использованы

результаты обследования ребенка, взятые из истории болезни, сделаны фотографии клинических проявлений, отсняты видеозаписи консультаций специалистов на различных этапах наблюдения за пациентом. Было получено информированное добровольное согласие родителей на использование фото и видео данного ребенка. Кроме того, был разработан обучающий блок по различным аспектам гипофосфатазии – редкого заболевания, которое должно быть установлено в процессе виртуальной диагностики.

Для программной реализации интерактивного клинического случая была использована платформа Open Labyrinth [9] с открытым исходным кодом. Данное инструментальное средство содержит упрощенный вариант дизайна с возможностью последующего изменения, поэтому был разработан оригинальный дизайн медицинской кейса с учетом удобства визуализации.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Интерактивный клинический случай опубликован на сайте НИКИ педиатрии [10], доступен для свободного просмотра и содержит видео, текстовую информацию, изображения пациентов с признаками заболеваний, а также оценку действий обучающегося в процессе виртуальной диагностики.

На первом этапе лечащий врач представляет сведения о пациенте, обращая внимание на жалобы и данные анамнеза, в особенности на симптомы заболевания: выпадение молочных зубов; очаговые краевые участки остеопороза в метафизах костей на рентгенограмме коленных суставов (рис. 1).

На странице «Данные осмотра» демонстрируются особенности движения пациента при поступлении: подчеркиваются клинические особенности заболевания – «утиная» походка, опора на пятки, ограничения движений в коленных и голеностопных суставах. Перед тем как перейти к плану обследования предлагается ответить на вопрос: «Каковы особенности походки пациента?» (рис. 2).

В процессе виртуальной диагностики обучающийся знакомится с результатами проведенных исследований, может воспроизвести видеоролик с комментариями специалистов. На каждом этапе необходимо проанализировать полученную к данному моменту информацию о пациенте, определить план дальнейшего обследования, «направить» пациента на консультацию к специалистам и установить предположительный диагноз, требующий уточнения.



Рис. 1. Симптомы заболевания: выпадение молочных зубов на фото (а), рентгенограмма коленных суставов (б)

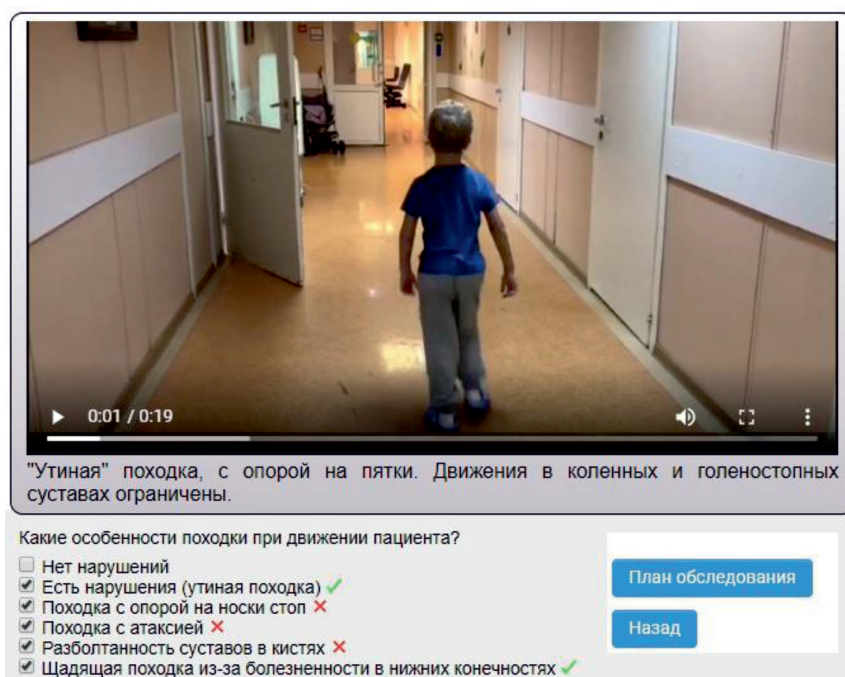


Рис. 2. Экранная страница «Данные осмотра»

После ознакомления с результатами исследований и заключениями специалистов предлагается выбрать класс предполагаемого заболевания. Варианты ответа: рахитоподобные заболевания; врожденные пороки развития; наследственные метаболические заболевания; хромосомные заболевания. Если обучающийся отвечает неправильно, он получает объяснение, в чем заключается его ошибка, и возвращается, чтобы повторить попытку. Напри-

мер, в случае выбора варианта «Хромосомные заболевания» выводится объяснение, что у мальчика нет умственной отсталости, множественных аномалий и пороков развития. После получения результатов дополнительных исследований обучающийся уточняет предположительный диагноз, связанный с клиническим дефицитом щелочной фосфатазы, и приходит к окончательному диагнозу – детская форма гипофосфатазии.

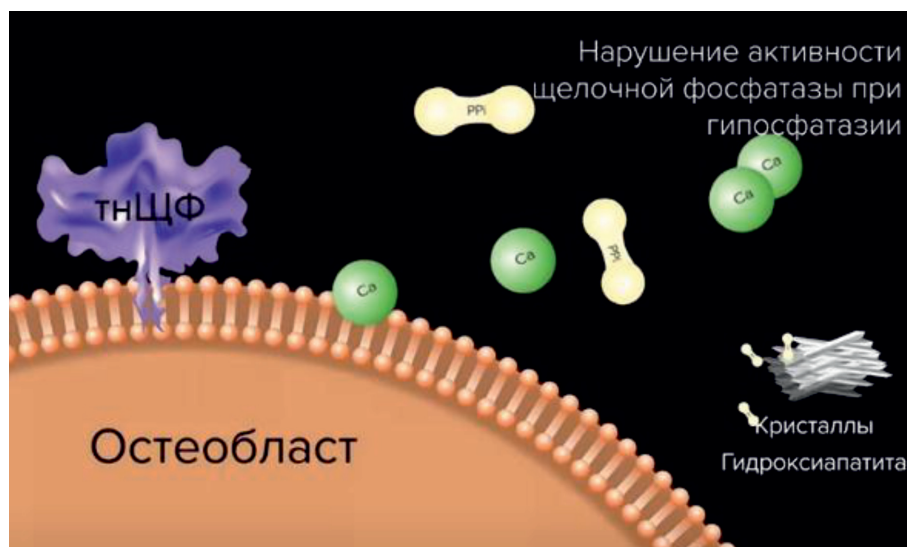


Рис. 3. Мультимедийные возможности визуализации информации: анимация

Для того чтобы получить более глубокое представление о данном орфанном заболевании, в интерактивной программе предусмотрен обучающий блок, состоящий из 12 коротких видеолекций по разным аспектам гипофосфатазии: этиологии, распространенности, патогенезу, клиническим проявлениям, классификации, диагностике, прогнозу и лечению. В полной мере использованы мультимедийные компоненты: видео, звук, анимация (рис. 3).

На следующем этапе виртуальной диагностики предлагается определить схему лечения данного пациента. Перед назначением высокоэффективной ферментозаместительной терапии обучающемуся предлагается просмотреть видеоролик о критериях ее назначения, а затем ответить на ряд уточняющих вопросов.

Для ознакомления с результатами терапии через полгода после начала применения препарата альфа имеется возможность просмотра видеоролика: ребенок стал хорошо передвигаться и даже бегать, отмечалось улучшение самочувствия и выносливости. Однако лечение было прервано на 6 месяцев по причине отсутствия препарата. Ухудшение состояния пациента после вынужденной отмены терапии детально иллюстрируется видеоматериалами и доступными для просмотра результатами клиничко-биохимического и инструментального обследования. Учитывая отрицательную динамику состояния при прерывании лечения, врачебный консилиум принял решение о возобновлении патогенетической терапии в прежней дозировке по жизненным показаниям.

При завершении работы с интерактивным клиническим случаем на экран выводится интегральная оценка – суммарное количество рациональных действий обучающегося на каждом шаге виртуальной диагностики и правильных ответов на вопросы. На наш взгляд, целесообразно повторно проводить виртуальную диагностику интерактивного клинического случая с целью улучшения интегральной оценки. Это важно для закрепления знаний, необходимых для дифференциальной диагностики, лечения и профилактики редкого заболевания – гипофосфатазии, которое может встретиться в практике работы врача.

### Выводы

1. Гипофосфатазия – тяжелое прогрессирующее заболевание, часто приводит к жизнеугрожающим состояниям и инвалидизации, однако выявленное вовремя поддается коррекции.

2. Ферментозаместительная терапия гипофосфатазии высокоэффективна, приводит к уменьшению и даже полному исчезновению симптомов болезни, однако прерывание терапии ведет к регрессу двигательных функций и ухудшению состояния больного.

3. Интерактивный клинический случай детской формы гипофосфатазии может быть использован в процессе обучения студентов медицинских вузов в качестве дополнительного инструментального средства, а также для повышения квалификации врачей-педиатров, которые в своей практике могут встретиться с данной патологией.

4. Применение кейс-метода в учебном процессе позволяет не только провести обучающегося врача по этапам процесса виртуальной диагностики, но и оценить правильность выбора варианта его действий, объяснить, в чем заключается ошибка при неверном решении в той или иной ситуации.

#### Список литературы

1. Всероссийское общество орфанных заболеваний. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rare-diseases.ru/rare-diseases/o-redkikh-zabolevaniyakh> (дата обращения: 15.08.2021).
2. Воинова В.Ю., Школьников М.А., Найговзина Н.Б. Ресурсы оказания медицинской помощи больным с орфанными заболеваниями в различных странах // Доктор.Ру. 2018. № 4(148). С. 6–13.
3. Crowe S., Cresswell K., Robertson A., Huby G., Avery A., Sheikh A. The case study approach. BMC Med. Res. Methodol. 2021. V. 11. P. 100. DOI: 10.1186/1471-2288-11-100.
4. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования – специалитет по специ-

альности 31.05.02 Педиатрия. [Электронный ресурс]. URL: <http://base.garant.ru/74561322/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33/#ixzz74dUUYMnM> (дата обращения: 15.08.2021).

5. Долгоруков А. Метод case-study как современная технология профессионально-ориентированного обучения. [Электронный ресурс]. URL: <http://evolkov.net/case/case.study.html> (дата обращения: 15.08.2021).

6. Международный медицинский портал Univadis. Онлайн обучение. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.univadis.ru/e-learning/#?fl=-1> (дата обращения: 15.08.2021).

7. Interactive cases. University of Minnesota Medical School [Электронный ресурс]. URL: <https://med.umn.edu/dom/education/global-medicine/courses-certificates/online/interactive-cases> (дата обращения: 15.08.2021).

8. Интерактивный медицинский кейс / Interactive Medical Case: The New England Journal of Medicine [Электронный ресурс]. URL: <http://www.nejm.org/multimedia/interactive-medical-case> (дата обращения: 15.08.2021).

9. Open Labyrinth/ Virtual patients and education research [Электронный ресурс]. URL: <http://openlabyrinth.ca> (дата обращения: 15.08.2021).

10. Кейсы на основе платформы OpenLabyrinth в НИКИ педиатрии [Электронный ресурс]. URL: <http://olab.pedklin.ru> (дата обращения: 15.08.2021).

## СТАТЬИ

УДК 004:687.02

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКЕ ШВЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА****Алексеев И.В., Дрожина О.С.***Омский государственный технический университет, институт дизайна, экономики и сервиса,  
Омск, e-mail: aleksira.1310@mail.ru, drozhinaolya19.99@gmail.com*

В статье обосновывается значение информационных технологий в подготовке производства швейных предприятий. Существующие на рынке системы автоматизированного проектирования одежды помогают эффективно решать множество задач проектирования изделий и технологических процессов их изготовления. Но использование данных программных продуктов швейными предприятиями малой мощности ограничено по причине высокой стоимости не только всей системы, но и ее модулей в отдельности. В связи с этим актуальной является разработка программных приложений, позволяющих решать отдельные задачи подготовки швейного производства. Одной из ответственных задач технологической подготовки предприятий является разработка исходных данных для проектирования схемы разделения труда, в частности выбор технологического решения деталей и узлов изделия и формирование технологической последовательности его изготовления. Для автоматизации решения этой задачи достаточно создать прикладное программное обеспечение. В настоящей работе описываются результаты работы студентов Омского государственного технического университета, которые заключаются в разработке базы данных с использованием Microsoft Access и программного приложения «Assistant Technologist». Разработанное прикладное программное обеспечение позволяет формировать технологическую последовательность обработки модели изделия пальто-костюмного ассортимента в автоматизированном режиме. База данных и приложение могут использоваться автономно или интегрироваться в модули существующих систем автоматизированного проектирования одежды, а также в процессе подготовки технологов швейного производства.

**Ключевые слова:** швейная промышленность, технологическая подготовка производства, технологическая последовательность обработки изделия, информационные технологии, прикладное программное обеспечение

**APPLICATION OF INFORMATION TECHNOLOGIES IN THE TECHNOLOGICAL  
PREPARATION OF CLOTHING PRODUCTION****Alekseenko I.V., Drozhina O.S.***Omsk's State Technical University, Institute of Design, Economics and Service,  
Omsk, e-mail: aleksira.1310@mail.ru, drozhinaolya19.99@gmail.com*

The importance of information technologies in the preparation of production of garment enterprises is substantiated in the article. The existing computer-aided clothing design systems on the market help to effectively solve many problems of product design and technological processes of their manufacture. But the use of these software products by small-capacity garment enterprises is limited due to the high cost of not only the entire system, but also its modules individually. In this regard, the development of software applications that allow solving individual tasks of preparing garment production is relevant. One of the most important tasks of technological preparation of enterprises is the development of initial data for the design of the division of labor scheme, in particular, the choice of technological solutions for parts and components of the product and the formation of the technological sequence of its manufacture. To automate the solution of this problem, it is enough to create application software. The results of the work of students of Omsk's State Technical University, which consist in the development of a database using Microsoft Access and the software application «Assistant Technologist» are described in this paper. The developed application software allows you to make a technological sequence of processing a model of a product of a coat and suit assortment in an automated mode. The database and the application can be used independently or integrated into modules of existing automated clothing design systems, as well as in the process of training garment production technologists.

**Keywords:** sewing industry, technological preparation of production, technological sequence of product processing, information technology, application software

В настоящее время на отечественных предприятиях успешно функционируют различные системы автоматизированного проектирования (САПР) одежды, позволяющие эффективно использовать информационные технологии для сбора, передачи, переработки, накопления, хранения и представления информации, выработки

вариантов решений на этапе подготовки производства [1–3]. Как правило, модуль «Технолог», входящий в состав САПР одежды, позволяет решать многие задачи технологической подготовки производства, в частности выбор методов обработки узлов проектируемого изделия, разработку технологической последовательности его

изготовления, составление схемы разделения труда для швейного потока. Но следует отметить, что использование данных программных продуктов швейными предприятиями малой мощности, а также высшими учебными заведениями, применяющими подобные системы для повышения уровня подготовки специалистов, ограничено. Это объясняется, прежде всего, высокой стоимостью не только всей САПР, но и ее модулей в отдельности. В связи с этим актуальным является разработка прикладного программного обеспечения, позволяющего решать отдельные задачи подготовки швейного производства, которое можно будет использовать автономно или в интеграции с модулями имеющихся САПР одежды [4, 5].

Выбор методов обработки изделия и составление технологической последовательности его изготовления является неотъемлемой частью технологической подготовки процессов изготовления одежды. Результаты технологического проектирования определяют не только качество готового изделия, но и эффективность производства в целом. Эффективным для решения этих задач является использование цифровых технологий. Практической целью настоящего исследования является разработка прикладного программного обеспечения технологического назначения, состоящего из базы данных (БД), системы управления базой данных (СУБД) и пользовательского приложения, позволяющего технологу швейного производства взаимодействовать с БД и формировать в автоматизированном режиме технологическую последовательность обработки изделия в соответствии с его конструктивно-технологическим решением.

БД должна содержать справочник технологических недельных операций по обработке изделий различных конструктивных и технологических решений. Программное приложение для работы пользователя с БД должно быть недорогостоящим, технически несложным, с «дружелюбным» интерфейсом и минимальными требованиями к оборудованию, а также предусматривающим возможность редакции БД под конкретные производственные условия.

Образовательная цель работы – научить будущих специалистов пользоваться программными средствами, а также самостоятельно разрабатывать информационные системы различного назначения [6, 7].

#### **Материалы и методы исследования**

Для достижения поставленной цели перед студентами направления подготовки

29.03.01 Технология изделий легкой промышленности Омского государственного технического университета в процессе обучения была поставлена задача разработки прикладного программного обеспечения для автоматизации формирования технологической последовательности обработки изделия в соответствии с его конструктивно-технологическим решением на примере женского демисезонного пальто. Разработанное программное обеспечение включает в себя БД, СУБД и программное приложение «Assistant Technologist».

Работа выполнялась в рамках научно-исследовательской работы студентов в процессе освоения дисциплин образовательной программы: «Проектная деятельность», «Технология швейных изделий», «Проектирование процессов швейного производства». Для решения поставленных задач использовались методы анализа и синтеза информации, а также методы проектирования и управления БД.

В результате анализа этапов обработки и возможных конструкторско-технологических решений изделий указанного ассортимента выявлено разнообразие и содержание структурных элементов технологического процесса изготовления, предложена семизначная система их кодирования. Первые две цифры от 00 до 99 означают этап обработки, деталь изделия, третья цифра от 1 до 9 – наименование узла, четвертая цифра от 1 до 9 – вид узла, пятая цифра от 1 до 9 – модельная особенность узла, шестая цифра от 1 до 9 – конструктивно-технологическая особенность узла, седьмая цифра от 1 до 2 – наличие или отсутствие отделочной строчки. Например, код 03.6.3.1.1.1 расшифровывается следующим образом: первая пара цифр 03 – обработка полочки, третья цифра 6 – обработка карманов, четвертая цифра 3 – обработка прорезных карманов, пятая цифра 1 – обработка прорезных карманов с листочкой, шестая цифра 1 – обработка прорезных карманов с листочкой с втачными концами, последняя 1 – без отделочной строчки по линии входа в карман. Ноль в коде означает отсутствие признака кодирования. Например, код 16.4.0.0.1.0 означает: первые две цифры 16 – обработка отделочных элементов, третья 4 – обработка края отлетной кокетки, четвертая, пятая, седьмая цифры 0 – отсутствие признака кодирования, шестая 1 – обработка края отлетной кокетки подкладкой. В соответствии с предложенной системой кодирования выполнено технологическое наполнение БД.

Выбрана СУБД Microsoft Access, так как входит в состав офисных программ

и не требует установки дополнительных программных продуктов. Microsoft Access – реляционная СУБД, структура представлена на рис. 1. Применялись стандартные элементы реляционной модели данных и формы их обозначения. Например, схема отношения (заголовок отношения) представляет собой список имен атрибутов: «Operations» (ID – ключ, Name Operations – наименование операции, Number Collections – номер операции, Type Work – вид работ, Level Work – разряд работ, Time Work – продолжительность операции, Pictures – схема обработки в виде рисунка).

В структуру данной базы данных заложены 2 пользовательские таблицы «Operations», в которой содержится технологическая последовательность, и «Stage» (этапы обработки изделия). Таблицы «Type Works» (виды работ) и «Equipment» (оборудование) зависят от этих таблиц, являясь системными и служат для нормального функционирования базы данных; таблицы «Used Operations» (используемые операции), «Used Equipment» (используемое оборудование) – служат для того, чтобы избежать связей «бесконечность к бесконечности». Связь 1:∞ означает, что одной записи основной таблицы соответствует несколько записей вспомогательной таблицы.

К разработанной БД прилагается программа «Assistant Technologist» (Помощник технолога), написанная в среде Delphi. С ее помощью технолог швейного предприятия может вносить изменения в содержание БД, а также извлекать из нее информацию для дальнейшей работы. Программа содер-

жит множество технологических неделимых операций с их характеристиками для каждого структурного элемента технологического процесса изготовления женского демисезонного пальто и схемы сборки узлов в виде рисунков. Программа автоматически рассчитывает суммарное время на выполнение каждого этапа обработки и проектируемого изделия в целом. Из программы можно распечатать технологическую последовательность обработки женского демисезонного пальто в целом и по этапам, её можно экспортировать в Excel, где продолжить работу с полученной информацией.

При входе в программу «Assistant Technologist» появляется главное диалоговое окно, в котором расположены: этапы обработки изделия и горизонтальная строка меню в левом углу верхней части окна, а в нижнем правом углу – две кнопки «загрузить дерево» (для отображения информации на экране) и «печать» (рис. 2). При выборе в верхней части окна определенного структурного элемента – этапа, соответствующего технологическому процессу изготовления конкретной модели в соответствии с ее конструктивно-технологическим решением, в нижней части окна появляется технологическая последовательность обработки данного этапа в виде перечня технологических неделимых операций с их характеристиками, в правой части окна – визуализация метода обработки в виде схемы. Под технологической последовательностью внизу окна автоматически подсчитывается трудоемкость обработки структурного элемента.

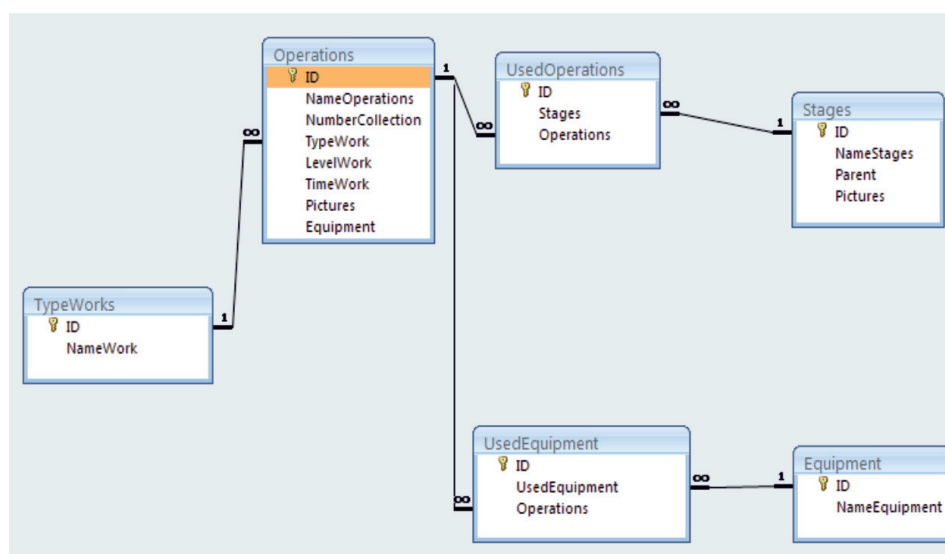


Рис. 1. Структура базы данных

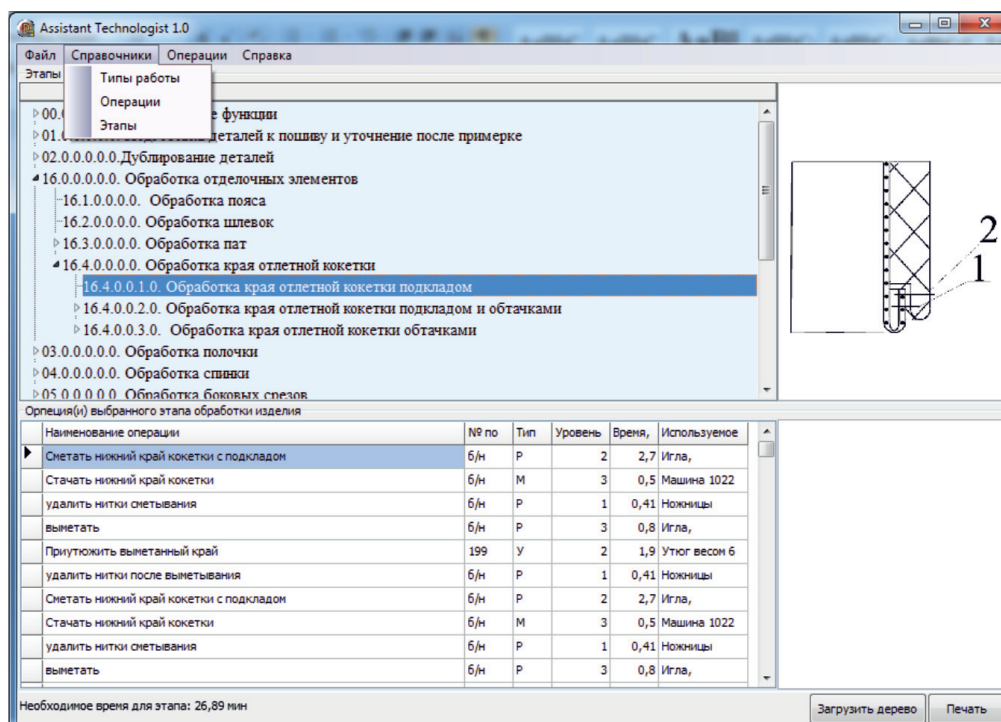


Рис. 2. Главное окно программы «Assistant Technologist» и вкладка «Справочники»

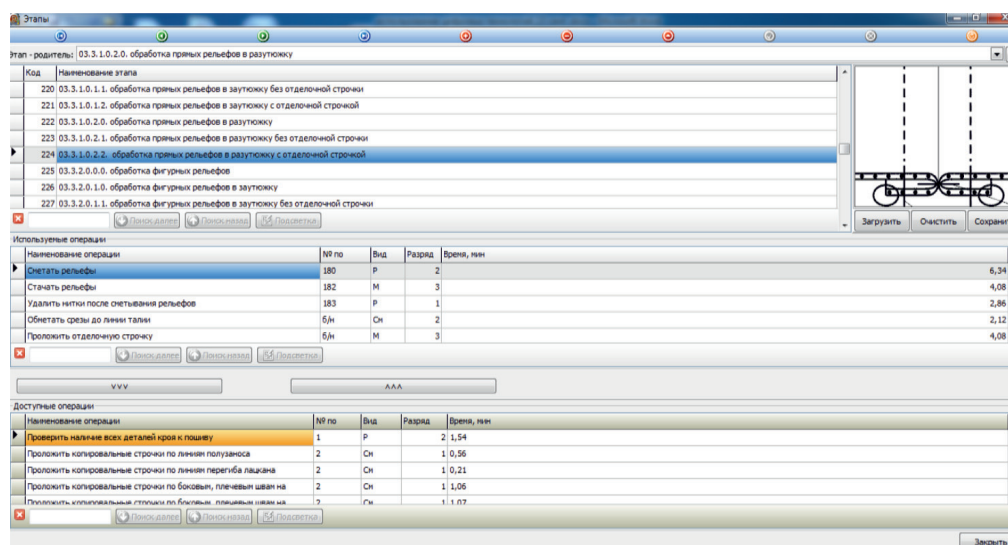


Рис. 3. Вкладка «Справочники» – «Этапы»

Строка меню представлена четырьмя вкладками: «Файл», «Справочники», «Операции» и «Справка». Вкладка «Справочники» служит для добавления, редактирования или удаления информации; содержит в себе три составляющие: «Типы работы», «Операции», «Этапы». Типы работ бывают: ручные, машинные, утюжильные и т.п. В справочнике «Этапы» перечислены структурные элементы технологического процес-

са изготовления женского демисезонного пальто с учетом конструктивно-технологического разнообразия изделий. Справочник «Операции» содержит технологические неделимые операции, относящиеся к каждому структурному элементу (рис. 3). Кроме этого, данное окно отображает рисунок схемы обработки выбранного структурного элемента. Пример загрузки рисунков в БД приведен на рис. 4.

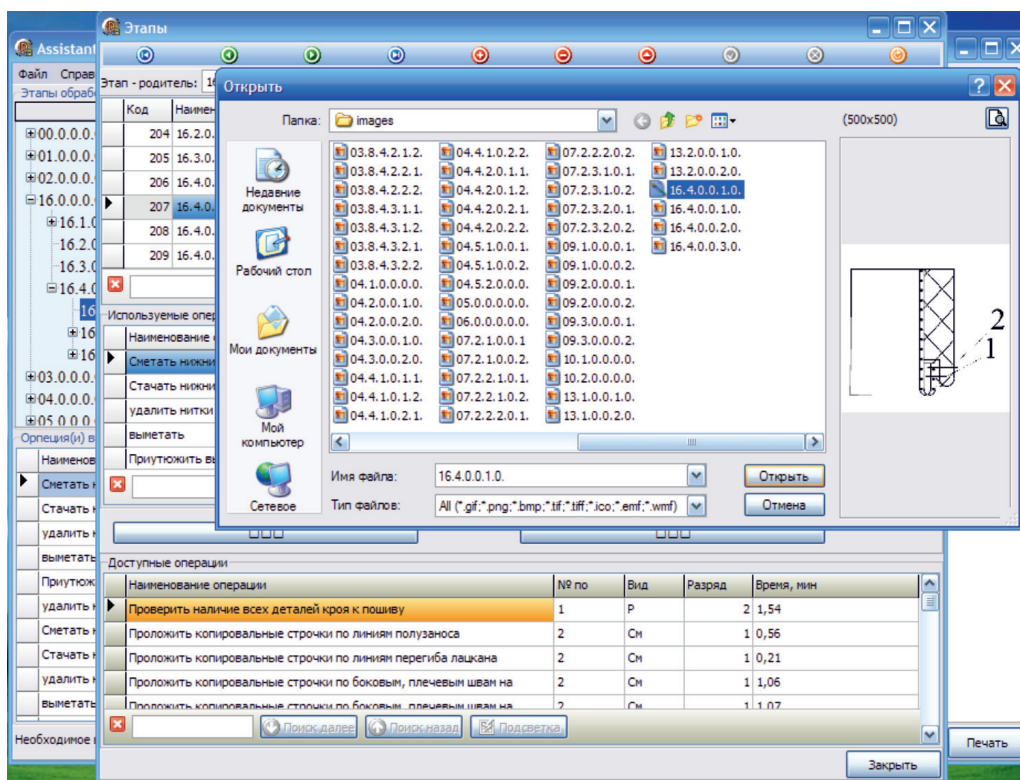


Рис. 4. Пример добавления картинок

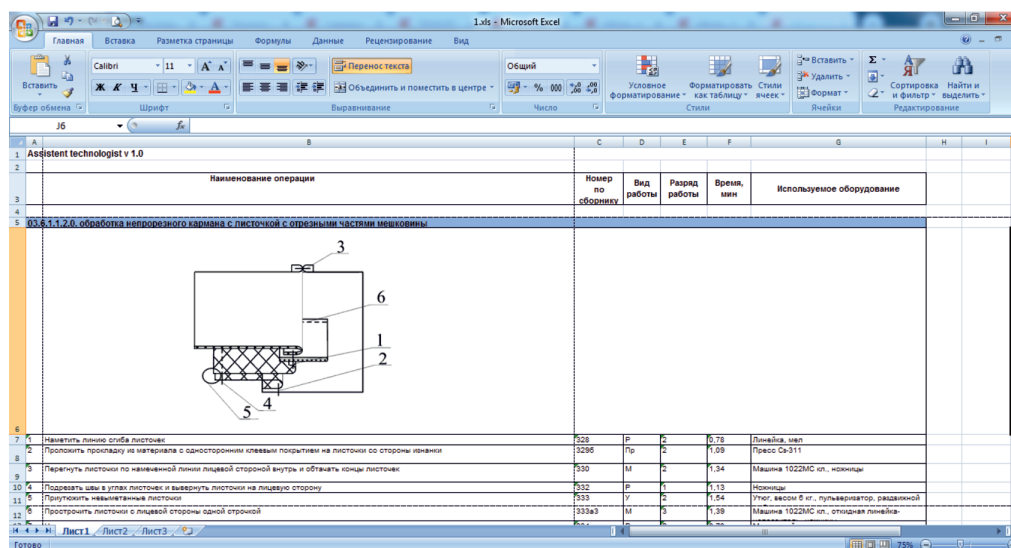


Рис. 5. Окно Excel

Для получения технологической последовательности обработки всего изделия необходимо по эскизу модели из списка «Этапы обработки изделия» выбрать структурные элементы, присутствующие в данной модели, и вывести обработку всех структурных элементов на печать. При необходимости дальнейшей работы с полученной инфор-

мацией можно экспортировать её в Excel (рис. 5), где можно редактировать полученную информацию до готового вида.

### Результаты исследования и их обсуждение

В результате работы с программным приложением «Assistant Technologist» тех-

нолог формирует исходную информацию для проектирования процесса изготовления изделия в виде перечня технологических неделимых операций с их характеристиками в автоматизированном режиме, выбирая соответствующие структурные элементы процесса из БД. Дополнительно пользователь получает схемы сборки узлов в виде рисунков, а также суммарное время выполнения операций. После форматирования таблицы с технологической последовательностью обработки проектируемого изделия в формате Excel может осуществлять действия по разработке схемы разделения труда.

### Заключение

Одним из перспективных подходов к совершенствованию подготовки производства и проектированию технологических процессов является использование ЭВМ. Высокая стоимость САПР и определенные сложности с освоением системы ограничивают возможности ее широкого применения. Отдельные задачи подготовки, в том числе технологической, призвано решать прикладное программное обеспечение, недорогое и несложное в применении. Разработанное программное обеспечение, состоящее из БД, СУБД и приложения «Assistant Technologist», позволяет получить технологическую последовательность обработки проектируемого изделия в табличном виде, схемы сборки узлов в виде рисунков и суммарное время выполнения операций.

Поскольку владение IT-технологиями становится главным фактором конкуренто-

способности выпускников, данная работа позволит им научиться автоматизированному проектированию процессов и самостоятельно разрабатывать информационные системы технологического назначения.

### Список литературы

1. Кочесова Л.В. Сравнительный анализ принципов разработки модельных конструкций в различных САПР одежды // Техничко-технологические проблемы сервиса. 2010. № 1 (11). С. 80–84.
2. Москвина М.А. Совершенствование процесса построения криволинейных срезов деталей одежды в САПР // Universum: технические науки. 2014. № 12 (13). [Электронный ресурс]. URL: <https://universum.com/ru/tech/archive/item/1837> (дата обращения: 10.09.2021)
3. Подвигайло А.А. Система комплексной автоматизации конструкторско-технологической подготовки производства одежды «ГРАЦИЯ» (САПР «ГРАЦИЯ») // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU 2021610617. Патентообладатель Подвигайло А.А. 2021. Заявлено 16.12.2020; опубл. 15.01.2021. Бюл. № 1.
4. Андреева Е.Г., Гетманцева В.В., Петросова И.А., Белгородский В.С., Трухачев В.И. Особенности виртуального проектирования одежды на основе универсальной и специализированной среды ELEANDR CAD // Текстильная и легкая промышленность. 2019. № 2–3. С. 14–16.
5. Косова Е.В., Старовойтова А.А. Перспективы использования информационных систем на швейных предприятиях сервиса // Технические науки – от теории к практике. 2015. № 48–49. С. 153–158.
6. Вихарева Т.В. Владение IT-технологиями как главный фактор конкурентоспособности современного выпускника. [Электронный ресурс]. URL: <https://infourok.ru/vladenie-ittehnologiyami-kak-glavniy-faktor-konkurentosposobnosti-sovremennogo-vipusknika-1980536.html> (дата обращения: 10.09.2021).
7. Шигарева Е.Н. Использование современных информационных технологий в образовательном процессе при подготовке инженерных кадров // Концепт. 2014. С. 1–5.

УДК 550.72

**ОБЗОР УСТАНОВОК И РЕАКТОРОВ ДЛЯ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ****Иодис В.А.***ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: iodisva@mail.ru*

В статье сделан обзор патентных документов по установкам и реакторам для бактериально-химического выщелачивания – аппарата для выщелачивания руд и концентратов С.И. Полькина и др., bioleaching apparatus and system Envirotech Corporation, установки для биохимического выщелачивания руд «Унипромед», реактора Р.Д. Баттергема, А.В. Хоффманна, Н. Катсикаруса, установки биовыщелачивания D.W. Dew, P. Basson, bioleaching bioreactor with a system for injection and diffusion of air Romero-Miranda, José Antonio, ферментера для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов ФГБОУ ВО «ЗаБГУ», проанализированы конструкции устройств и реакторов, способы контроля и регулирования основных параметров, степени автоматизации, скорости процесса выщелачивания. На основании обзора и анализа предложена конструкция проточной реакторной установки, способная интенсифицировать процесс бактериально-химического выщелачивания. Предлагаемая конструкция установки включает контактный чан для загрузки измельченной руды, инокулята и питательной среды для бактерий, три проточных реактора с механическими мешалками и аэрацией. Предусматривается снабжение установки системой термостатирования и блоком управления с контрольно-измерительными приборами, размещенными в портах контактного чана и реакторов – pH-метр, Eh-метр, контактный термометр, тахометр, частотный преобразователь.

**Ключевые слова:** установка, реактор, бактериально-химическое выщелачивание, сульфидные руды, концентраты

**OVERVIEW OF INSTALLATIONS AND REACTORS FOR BACTERIAL-CHEMICAL LEACHING OF SULFIDE ORE AND CONCENTRATES****Iodis V.A.***Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: iodisva@mail.ru*

The article provides an overview of patent documents on installations and reactors for bacterial-chemical leaching – apparatus for leaching ores and concentrates Polkina S.I. et al., bioleaching apparatus and system Envirotech Corporation, units for biochemical leaching of ores «Unipromed», reactor Butterham R.D., Hoffmann A.V., Katsikarus N., bioleaching units Dew D.W., Basson P., bioleaching bioreactor with a system for injection and diffusion of air Romero-Miranda, José Antonio, fermenter for bacterial oxidation of sulfide ores and concentrates, FSBEI HE «TSU», the design of devices, methods of control and regulation of the main parameters, the degree of automation, and the speed of the process have been analyzed. Based on the review and analysis, a design of a flow-through reactor plant capable of intensifying the process of bacterial-chemical leaching is proposed. The proposed design of the installation includes a contact tank for loading crushed ore, inoculum and a nutrient medium for bacteria, three flow reactors with mechanical stirrers and aeration. It is planned to supply the installation with a thermostating system and a control unit with instrumentation located in the ports of the contact tank and reactors – a pH meter, an Eh meter, a contact thermometer, a tachometer, and a frequency converter.

**Keywords:** installation, reactor, bacterial-chemical leaching, sulfide ores, concentrates

Реакторное бактериально-химическое выщелачивание руд применяют с 1970-х гг. и представляет оно собой процесс в отдельных реакторах или в установках, состоящих из каскада реакторов [1–3]. Процесс, в сравнении с кучным или подземным способами выщелачивания, требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, однако использование автоматизации и контроля параметров процесса позволяет интенсифицировать бактериально-химическое выщелачивание. В частности, обеспечивает тщательный контроль важных параметров процесса (окислительно-восстановительный потенциал, водородный показатель, температура, объемные и массовые расходы сред и т.д.). Продолжительность выщелачивания составляет несколько суток,

при этом из-за замкнутости процесса исключается загрязнение окружающей среды. В ряде случаев биовыщелачивание действует в постоянно-проточно-непрерывном режиме в нестерильных условиях, тем самым способствуя постоянной селекции тех видов и штаммов бактерий и архей, которые могут расти более эффективно. Крайне важно, что микроорганизмы всегда поддерживаются в фазе экспоненциального роста, обеспечивая интенсификацию извлечения ценных компонентов [4–6].

Целью работы является обзор зарубежных и российских патентных документов по установкам и реакторам для бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд и концентратов. На основании обзора и анализа существующих изобретений

будет предложена конструкция реакторной установки, способная в наибольшей степени интенсифицировать процесс бактериально-химического выщелачивания.

### Материалы и методы исследования

Для достижения цели работы были решены следующие задачи: анализ конструкций устройств и реакторов, способов контроля и регулирования основных параметров процесса бактериально-химического выщелачивания, степени автоматизации; влияние конструкции, степени автоматизации реакторов и устройств на скорость процесса; предложение устройства проточной реакторной установки, способной интенсифицировать процесс биохимического выщелачивания. При решении указанных задач применялись методы обобщения, систематизации и сравнительного анализа.

### Результаты исследования и их обсуждение

Одним из первых устройств для бактериально-химического выщелачивания руд является реактор Московского ордена Трудового Красного Знамени института стали и сплавов [7], включающий корпус реактора, разделенного камерными перегородками, пружинное устройство для спуска твердой и жидкой фаз пульпы реактора. В каждой из двух камер реактора имеет место передвижной эрлифт для перелива, перемешивания и насыщения кислородом воздуха пульпы. Между камерами реактора для перелива пульпы есть переливное отверстие. В каждой из двух камер предусмотрены передвижные перегородки для направления потока пульпы ко дну камер. Жидкие реагенты периодически подавались в верхнюю часть камеры реактора.

Реактор работает следующим образом – пульпа подается в первую камеру реактора и, заполняя ее, переливается во вторую камеру через переливное отверстие, заполняя которую выходит из реактора. Эрлифт за счет подачи воздуха забирает пульпу со дна реактора и нагнетает ее в его верхнюю часть. В результате работы эрлифтов, передвижных перегородок достигается интенсификация процесса бактериально-химического выщелачивания. Выпуск пульпы из реактора осуществляет пружинное устройство, выполненное в виде пружинного клапана.

Недостатком [7] является отсутствие автоматического регулирования параметров pH, температуры, плотности и скорости подачи пульпы, подаваемой на перемешивание, и насыщения кислородом воздуха пульпы.

Envirotech Corporation запатентовало реактор-канал (рис. 1), состоящий из системы параллельных, соединенных каналов (поз. 9) для переработки биовыщелачиванием металлосодержащих руд и концентратов [8]. В каналах предусматривалась аэрация кислородом воздуха. Подача воздуха должна осуществляться с помощью множества диффузоров (форсунок) (поз. 10), расположенных у дна каналов. Аэрация предусматривалась не только для обеспечения жизнедеятельности автотрофных бактерий (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*), но и для поддержания во взвешенном состоянии твердых частиц пульпы и биомассы. По утверждению разработчиков изобретения некоторая часть твердых частиц пульпы осаждалась вблизи диффузоров, что вело к засорению системы аэрации и выходу ее из строя. Поэтому Envirotech Corporation в своем изобретении предусмотрело передвижные механические мешалки (поз. 3–5) для снижения степени осаждения твердых частиц пульпы у диффузоров (форсунок). Кроме этого, конструкция реактора дает возможность рециркуляции пульпы с начала канала до его конца, что позволяет избежать «вымывания» пульпы. Чтобы исключить испарение кислотных и токсичных соединений со свободной поверхности канала, над ним была предусмотрена крышка в виде пузыря (поз. 2), накачиваемая воздухом от компрессора (поз. 1).

Несмотря на снижение капитальных затрат на осуществление биовыщелачивания с использованием реактор-канала [8], полностью предотвратить загрязнение окружающей среды кислотными и токсичными соединениями со свободной поверхности канала невозможно.

В 1994 г. «Унипромедь» получил патент на установку бактериально-химического выщелачивания руд [9]. На металлическом каркасе 9 (рис. 2) закреплены ферментер 7 (устройство для регенерации инокулята) и 4 перколятора 3. Для них предусмотрена система термостатирования, состоящая из рубашки нагрева, нагревательного элемента 1 и механической мешалки 2.

Для подачи бактериального раствора из ферментера в перколяторы с измельченной рудой через регулирующие клапаны 4 установка снабжена компрессором 5. Аэрация инокулята в ферментере обеспечивается мембранным насосом 8. Установка имеет блок управления с приборами – pH-метр, Eh-метр, кислородометр, измерители температуры, регулятор числа оборотов мешалок.

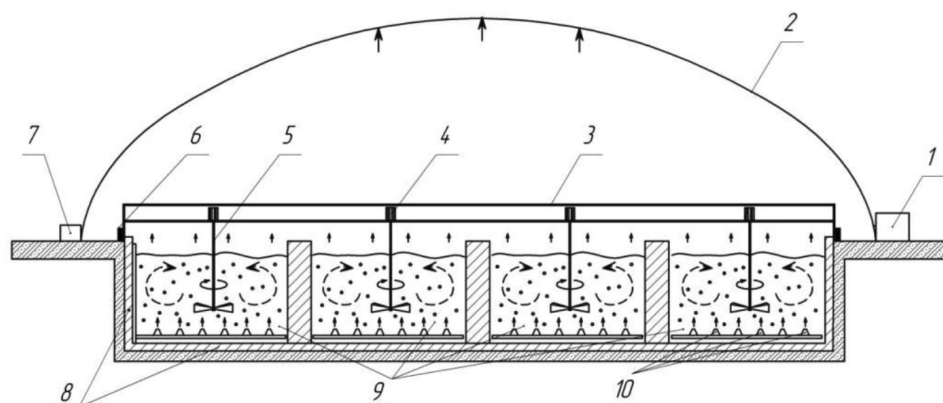


Рис. 1. Схема реактора-канала [8]: 1 – воздушный компрессор для поддержания крышки канала; 2 – крышка канала; 3 – перемещаема вдоль канала стойка; 4 – электродвигатель мешалки; 5 – механическая мешалка; 6 – колеса стойки; 7 – воздушный компрессор для аэрации пульпы; 8 – стенка и дно канала, покрытое кислотостойким материалом; 9 – каналы, составляющие реактор-канал; 10 – диффузоры (форсунки) для аэрации пульпы

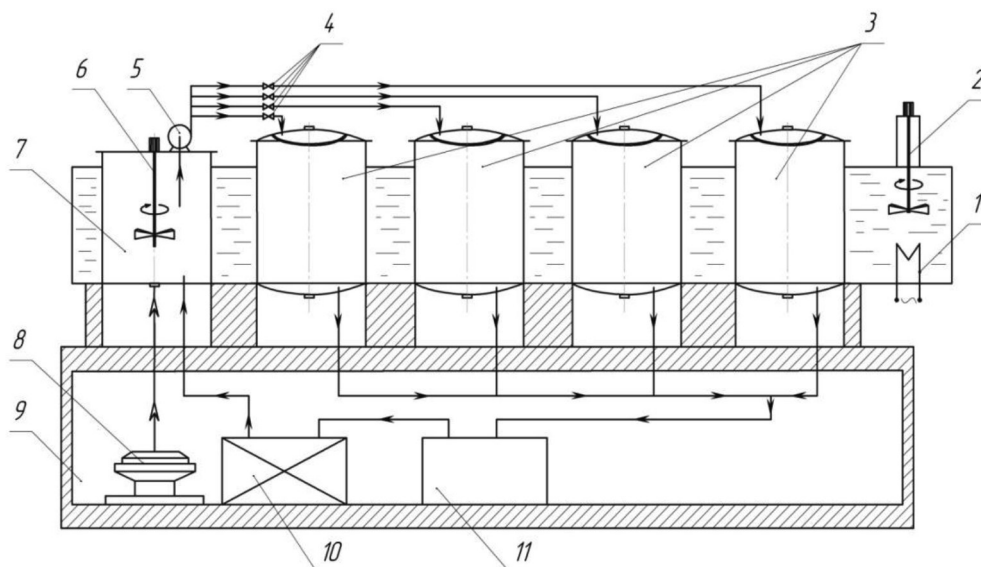


Рис. 2. Схема установки [9]: 1 – нагреватель; 2 – механическая мешалка; 3 – перколяторы; 4 – регулирующие клапаны; 5 – насос; 6 – механическая мешалка; 7 – ферментер; 8 – мембранный воздушный компрессор; 9 – металлический каркас; 10 – бак № 1; 11 – бак № 2

Как отмечают авторы изобретения [9], за счет автоматизации и контроля параметров процесса достигается интенсификация процесса бактериально-химического выщелачивания в 2–3 раза.

Р.Д. Баттергем, А.В. Хоффманн, Н. Катсикус в 1999 г. предложили конструкцию реактора для бактериально-химического выщелачивания [10], содержащего внешнюю и внутреннюю камеры (рис. 3 (поз. 2, 7)), сопло Вентури (поз. 4), центробежный

насос (поз. 3), мешалку (поз. 5). Верхний и нижний части (концы) (поз. 1, 8) внутренней камеры открыты. Для ее аэрации пульпы используются центробежный насос и сопло Вентури. Насос обеспечивает циркуляцию жидкой фазы пульпы через сопло Вентури, где она смешивается с воздухом, и подает ее в верхнюю часть внутренней камеры. Подача обогащенной воздухом пульпы происходит над мешалкой и обеспечивает ее циркуляцию через нижнюю часть

внутренней камеры во внешнюю камеру и далее к центробежному насосу.

К недостаткам реактора [10] можно отнести отсутствие в устройстве термостатирования, автоматического регулирования параметров процесса.

D.W. Dew, P. Basson получили патент на установку по биовыщелачиванию с полной автоматизацией параметров аэрации, подачи пульпы в реактор, подачи кислорода и углекислого газа [11]. Установка (рис. 4) содержит реактор с принудительным перемешиванием (поз. 16), систему охлаждения реактора, насадки для аэрации (поз. 5), бак с пульпой (поз. 15), баллоны с воздухом (поз. 13), кислородом ( $O_2$ ) (поз. 9), углекислым газом ( $CO_2$ ) (поз. 8), клапаны подачи газов и регулирующие клапаны. Процесс биовыщелачивания проходит при температуре  $> 40^\circ C$ . Для контроля концентраций  $O_2$  и  $CO_2$  в пульпе реактора предусмотрены зонды (поз. 1) и (поз. 2), сигнал от которых передается на клапаны подачи газов, регулирующие клапаны. Для контроля концентраций  $O_2$  и  $CO_2$  над поверхностью пульпы также использованы зонды (поз. 3) и (поз. 4), сигнал от которых также поступает на клапаны подачи газов и регу-

лирующие клапаны. Система охлаждения предусмотрена для компенсации выделившейся энергии окисления сульфидов. Для регулирования системы аэрации пульпы в установке используется регулирующий клапан (поз. 12). Подачу пульпы в реактор установки регулирует клапан – (поз. 14).

Установка [11] позволяет достичь более высоких скоростей реакции за счет автоматического регулирования подачи пульпы, воздуха,  $CO_2$  и  $O_2$ .

Известен биореактор для биовыщелачивания сульфидных руд и концентратов [12], в котором подача воздуха в пульпу осуществляется из отверстия, расположенного в валу мешалки. Биореактор включает корпус из нержавеющей стали, баффлы для турбулизации потока пульпы, механическую мешалку, нагревательные элементы, технологические отверстия для подачи пульпы в реактор и для выпуска газов. Как отмечают авторы изобретения, реактор может быть снабжен датчиками контроля параметров. Биореактор [12] позволяет непрерывно проводить процесс биовыщелачивания при давлении от 0,14 до 0,21 кг/м<sup>2</sup> и температуре 45–80 $^\circ C$ , осуществлять улавливание и очистку выходящих из него газов.

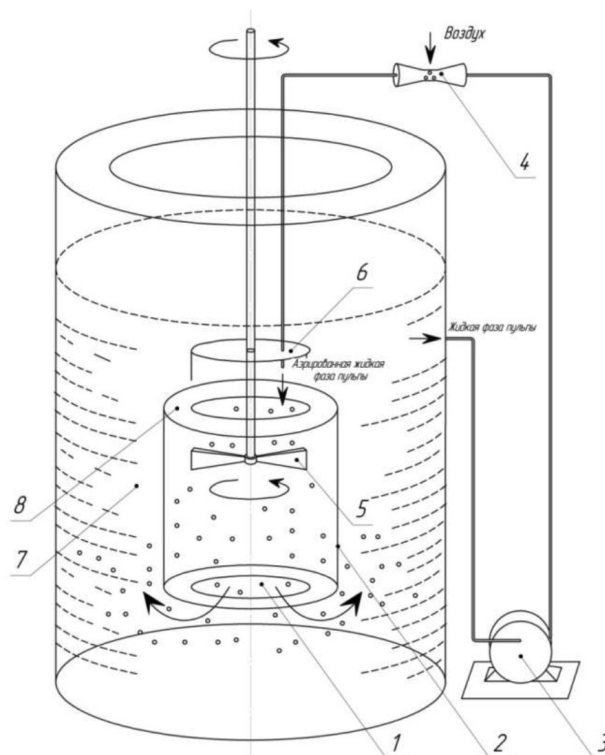


Рис. 3. Схема реактора [10]: 1 – нижний конец внутренней камеры (открытый); 2 – внутренняя камера; 3 – центробежный насос; 4 – сопло Вентури; 5 – мешалка; 6 – крышка внутренней камеры; 7 – внешняя камера; 8 – верхний конец внутренней камеры (открытый)

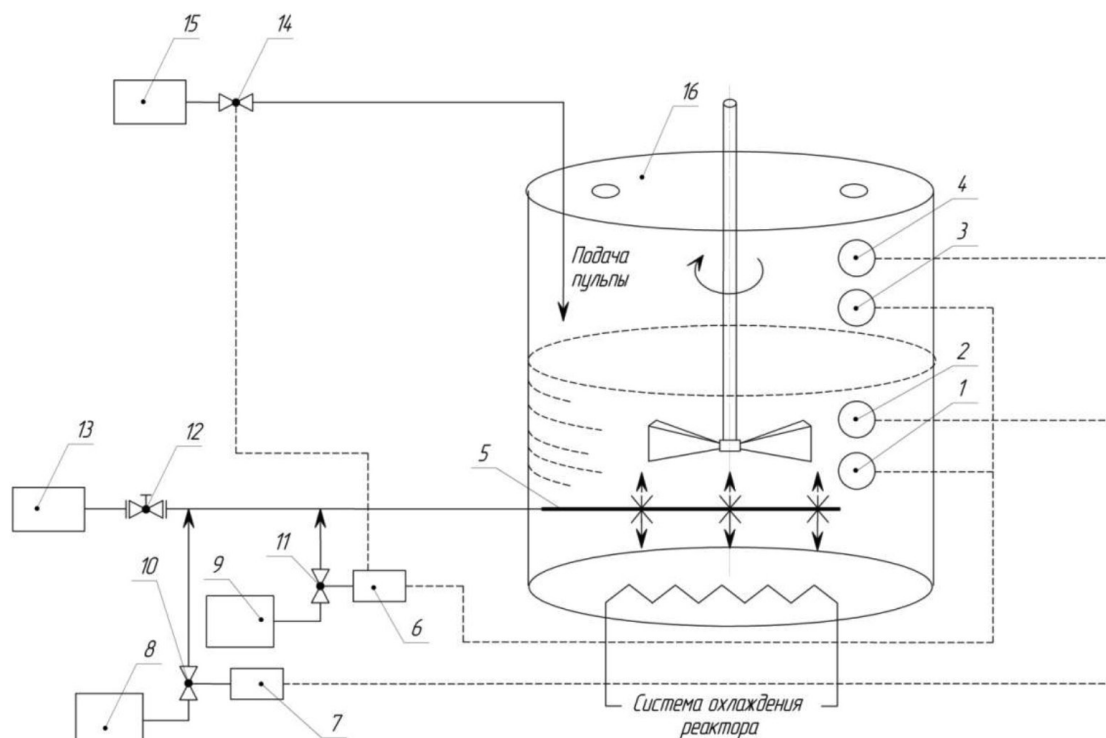


Рис. 4. Схема установки [11]: 1 – зонд концентрации  $O_2$  в пульпе; 2 – зонд концентрации  $CO_2$  в пульпе; 3 – зонд концентрации  $O_2$ ; 4 – зонд концентрации  $CO_2$ ; 5 – труба с насадками для аэрации; 6 – клапан подачи  $O_2$ ; 7 – клапан подачи  $CO_2$ ; 8 – баллон с  $CO_2$ ; 9 – баллон с  $O_2$ ; 10, 11, 12, 14 – регулирующие клапаны; 13 – баллон с воздухом; 15 – бак с пульпой; 16 – реактор

К недостаткам изобретения [12] можно отнести невозможность удаления твердой фазы пульпы с нижней части биореактора, низкую степень аэрации пульпы кислородом воздуха – 0,0035 г/л ввиду низкой производительности аэратора.

В 2018 г. ФГБОУ ВО «ЗабГУ» предложило модель реактора-ферментера для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов [13]. Сульфидный продукт, подлежащий окислению, подается через загрузочный патрубок в рабочее пространство реактора-ферментера, предварительно заполненного бактериальным раствором, где перемешивается механической мешалкой. Одновременно с перемешиванием в пульпу подается воздух, расход которого контролируется расходомером. Высокая степень аэрации обеспечивается наличием четырех аэрационных блоков на корпусе с микроотверстиями по всей поверхности. Реактор-ферментер снабжен нагревательным элементом в виде закрытой спирали и вентилятором охлаждения. Для поддержания заданной температуры предусмотрено два режима работы – охлаждение и нагревание. В режиме охлаждения отключается

нагревательный элемент и включается вентилятор охлаждения, который засасывает и нагнетает охлаждающий реактор воздух. В режиме нагрева отключается вентилятор охлаждения, на спираль нагревательного элемента подается напряжение и пульпа в реакторе нагревается. Контроль технологических параметров пульпы осуществляется блоком управления и терморегуляции. Для поддержания и регулирования значения водородного показателя среды пульпы, а также подачи реагентов модификаторов предусмотрен насос-дозатор. Окисленный в результате биоокисления продукт в потоке самотеком сливается через разгрузочный патрубок.

Достоинством полезной модели [13] является повышение содержания растворенного кислорода в пульпе и, как следствие, увеличение скорости окисления сульфидных минералов – 90 %.

Недостатком данного реактора-ферментера [13] является отсутствие плавного регулирования и поддержания температуры пульпы из-за применения нагревательного элемента в виде закрытой спирали и вентилятора охлаждения.

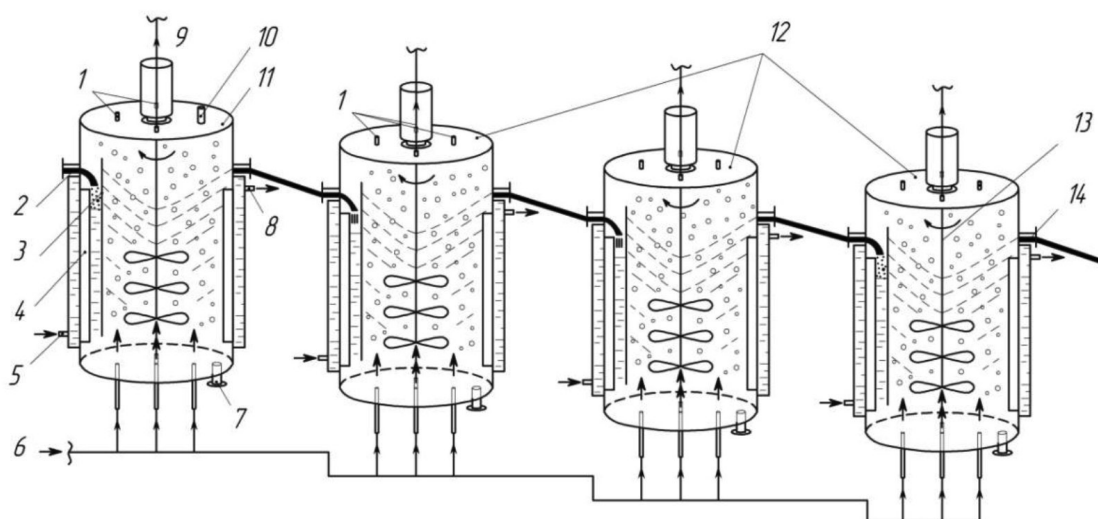


Рис. 5. Схема предлагаемой к проектированию установки: 1 – порты для датчиков; 2 – патрубок подачи измельченной руды; 3 – перегородка, защищающая от «залива» пульпы входа в реактор; 4 – баффы; 5 – вход нагревающей воды в рубашку реакторов; 6 – вход воздуха на аэрацию и перемешивание; 7 – патрубок слива пульпы; 8 – выход воды из рубашки реакторов; 9 – выход воздуха после аэрации; 10 – патрубок для подачи инокулянта и питательной среды; 11 – контактный чан; 12 – реакторы; 13 – механическая мешалка; 14 – патрубок для выхода продуктивного раствора

### Заключение

В результате анализа зарубежных и российских патентов по установкам и реакторам для бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд и концентратов были выявлены их недостатки и достоинства. С их учетом предлагается к проектированию установка (рис. 5), включающая контактный чан 11 для загрузки измельченной руды 2, инокулята 10 и питательной среды для бактерий, три проточных реактора 12 с механическими мешалками 13. Аэрация предусматривается не только для обеспечения жизнедеятельности бактерий, но и для поддержания во взвешенном состоянии твердых частиц пульпы и биомассы. Установка будет иметь блок управления с приборами, размещенными в портах контактного чана и реакторов – pH-метр, Eh-метр, контактный термометр, тахометр, частотный преобразователь. Также установка будет снабжена системой термостатирования – циркуляция подогревающей воды через рубашку нагрева контактного чана и реакторов.

### Список литературы

1. Хайнасова Т.С. Процессы биовыщелачивания сульфидных руд, использующие реакторы с механическим пе-

ремешиванием // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). М.: Издательство «Горная книга», 2020. № 12 (специализированный выпуск 46). С. 202–210. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-202-210.

2. Хайнасова Т.С. Реакторы с механическим перемешиванием в бактериально-химическом выщелачивании // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). М.: Издательство «Горная книга», 2020. № 12 (специализированный выпуск 46). С. 211–224. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-211-224.

3. Балыков А.А., Левенец О.О., Хайнасова Т.С. Проточный биореактор для исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд и концентратов // Записки Горного института. 2018. Т. 232. С. 383–387. DOI: 10.31897/PMI.2018.4.383.

4. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47–54. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.47.

5. Иодис В.А. Аппараты для бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). М.: Издательство «Горная книга», 2020. № 12 (специализированный выпуск 46). С. 128–138. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-128-138.

6. Левенец О.О., Хайнасова Т.С., Балыков А.А., Позолотина Л.А. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды с вариациями питательной среды для хемолитотрофных микроорганизмов // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 63 «Камчатка-2», 2015. № 11. С. 291–296.

7. А.с. 707985 СССР, МПК С 22 В 3/02. Аппарат для выщелачивания руд и концентратов / Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В., Дятлов В.Д., Гришин С.И. 2514363/22 – 02; заявлено 01.08.77; опубл. 05.01.80, Бюл. 1. С. 3.

8. Emmett R.C., O'Connor L.T., Brox G.H. Bioleaching apparatus and system // Patent US № 4968008. Assignee Envirotech Corporation. 1990. Appl. No.: 248,620.
9. Яшина Г.М., Белый А.В., Штоль А.А., Потылицин Н.В., Шевелева Л.Д., Кривошеев Е.П. Установка для биохимического выщелачивания руд // Патент РФ № 2011691. Патентообладатель Уральский научно-исследовательский и проектный институт медной промышленности «Унипромедь». 1994.
10. Баттергем Р.Д., Хоффманн А.В., Катсикарус Н. Реактор // Патент РФ № 2139131. Патентообладатель Текнолоджикал Рисорсез Пти Лимитед (AU). 1999.
11. Dew D.W., Basson P. Sulfidimineraalien bioliuotus – Biolakning av sulfidmineraler. Patent FI № 122564 B. Assignee Billiton Intellectual Property B.V. 2012.
12. Sanchez-Vazquez B., Estrada-de-los-Santos F., Buendia-Cachu, E.D., Monter-Valenzuela U. Bioleaching bioreactor with a system for injection and diffusion of air. Patent WO № 2013/057557 A1. Assignee Romero-Miranda J.A. 2013.
13. Мязин В.П., Баранов В.В., Соболев А.В. Ферментер для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов // Патент РФ № 179139. Патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Забайкальский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ЗабГУ»). 2018. Бюл. № 13.

УДК 662.734

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ ОТХОДОВ ПИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ПАРОВОГО ПИРОЛИЗА

<sup>1</sup>Калтаев А.Ж., <sup>1,2</sup>Ларионов К.Б., <sup>2</sup>Громов А.А., <sup>1</sup>Губин В.Е.<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Томский политехнический университет (национальный исследовательский университет), Томск, e-mail: laryk070@gmail.com;<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС», Москва, e-mail: a.gromov@misis.ru

Исследован процесс парового пиролиза отходов пивной промышленности. Эксперимент был выполнен в реакторе периодического действия, в реакционную зону которого подводился перегретый пар с температурой 450 °С. Массовая доля, образующегося полукокса составила 34,1 %. Определены максимальные концентрации газов (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) в процессе парового пиролиза. Для образцов отходов пивной промышленности и полученного полукокса были определены технические характеристики, выполнены растровая электронная микроскопия и термический анализ. Содержание углерода в полученном образце полукокса, в отличие от исходного, было выше на 24,1 %. Теплота сгорания была увеличена с 19,6 МДж до 26,0 МДж. При этом было значительно снижено содержание кислорода по сравнению с исходным образцом. По данным растровой электронной микроскопии было установлено, что структура частиц изменилась и приняла трубчатую форму с наличием открытых пор и каналов. По ТГ- и ДТГ-профилям были определены температуры начала и окончания процессов интенсивного термического разложения. Термогравиметрический анализ проводился в интервале температур от 25 °С до 1000 °С, скорость нагрева составила 10 °С/мин при постоянной продувке аргоном/воздухом 150 мл/мин.

**Ключевые слова:** паровой пиролиз, отходы пивной промышленности, полукокс, теплота сгорания, термическое разложение

## PRODUCTION OF SEMI-COKE FROM BEER INDUSTRY WASTE BY STEAM PYROLYSIS

<sup>1</sup>Kaltaev A.Zh., <sup>1,2</sup>Larionov K.B., <sup>2</sup>Gromov A.A., <sup>1</sup>Gubin V.E.<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University (National Research University), Tomsk, e-mail: laryk070@gmail.com;<sup>2</sup>National research technological university MISiS, Moscow, e-mail: a.gromov@misis.ru

The process of steam pyrolysis of beer industry wastes has been studied. The experiment was carried out in a batch reactor, into the reaction zone of which superheated steam with a temperature of 450 °C was supplied. The mass fraction of the formed semi-coke was 34.1 %. Maximum concentrations of gases (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) during steam pyrolysis were detected. Technical characteristics were determined for samples of waste from the beer industry and the resulting semi-coke, as well as scanning electron microscopy and thermal analysis were performed. The carbon content in the obtained semi-coke sample, in contrast to the initial one, was higher by 24.1 %. The calorific value increased from 19.6 to 26.0 MJ. The oxygen content was significantly reduced compared to the initial sample. According to the data of scanning electron microscopy, it was found that the structure of the particles changed and took on a tubular shape with the presence of open pores and channels. TG and DTG curves were used to determine the temperatures of the beginning and end of the processes of intense thermal decomposition. Thermogravimetric analysis was carried out in the temperature range from 25 °C to 1000 °C heating rate was 10 °C/min with a constant argon/air purge of 150 ml/min.

**Keywords:** steam pyrolysis, beer industry waste, semi-coke, combustion heat, thermal decomposition

В индустриальном секторе крупных городских агломераций пивоваренная промышленность играет ключевую роль в экономическом развитии. По данным 2019 г. [1] годовой объем производства пивной продукции в мире составил 1,91 млрд гл. Производство пивной продукции сопряжено с выработкой твердых и жидких отходов в виде влажной гущи (из частиц семян и оболочек зерна) биологического остатка, образующегося после процесса варки и последующего отстаивания ячменного (кукурузного, рисового или овсяного) сырья после выработки сула.

Одним из способов полезного использования данных видов отходов является их

применение в агропромышленном секторе в качестве кормовых добавок для животноводческих ферм [2]. Часто в условиях регионального дисбаланса производственных мощностей агропромышленного комплекса и пивоваренной промышленности объем использования данного вида сырья невелик, а его транспортирование в соседний регион логистически не оправдано.

Так как процесс пивоварения является энергоемким, одним из способов утилизации образующихся отходов представляется их термическая конверсия с получением энергетических продуктов. Поскольку метод прямого сжигания сопряжен со значительным выбросом твердых частиц и токсич-

ных газов ( $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ ) [3], альтернативным решением энергетического использования данного вида отхода является пиролиз.

Пиролиз – процесс термического преобразования органического материала в диапазоне температур от  $300^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  в бескислородной среде [4]. Основными продуктами пиролиза являются полукокс и жидкие углеводороды. Получаемый твердофазный продукт (полукокс) может быть использован в производстве графитовых электродов [5], в качестве удобрения малоплодородной почвы [6], топлива [7] и сорбента [8]. В данной работе была рассмотрена возможность преобразования отходов пивной промышленности в энергетически ценные продукты методом парового пиролиза.

Цель исследования: обоснование по результатам эксперимента возможности получения полукокса из отходов пивной промышленности методом парового пиролиза.

#### Материалы и методы исследования

В качестве исходного образца были использованы производственные отходы Томского пивоваренного завода, предварительно высушенные в естественных условиях до значения влажности, не превышающего 10 мас. % (исходная влажность составляла около 80 мас. %). Для проведения аналитических исследований образец измельчался с помощью автоматически режущего инструмента и фракционировался на ситах с размером ячеек менее 200 мкм.

На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментальной установки парового пиролиза.

В трубчатый реактор парового пиролиза, работающий в периодическом режиме, загружался исходный (предварительно осушенный) образец в емкость, выполненной из металлической сетки, плотно зафиксированной в объеме реакционной камеры. Далее реактор герметизировался, после чего открывалось регулирующее устройство для постоянной продувки системы паром и последующего высвобождения газов, образующихся в результате термической конверсии отходов пивной промышленности. Водяной пар генерировался в парогенераторе, далее проходил через первую ступень пароперегревателя и дополнительный теплообменник, в котором происходил его перегрев до необходимой температуры. Образующиеся в процессе парового пиролиза отходов пивной промышленности парогазовые продукты конденсировались в трубчатом конденсаторе, после чего жидкофазные продукты (вода и жидкая углеводородная фракция) самотеком направлялись в отстойную емкость. Контроль температуры внутри реактора и в межтрубном продуваемом зазоре осуществлялся непрерывно с помощью установленных термопар ( $T_1$  и  $T_2$ ), подключенных к многоканальному термодатчику (Термодат, Россия). Анализ неконденсируемых газифазных соединений ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) осуществлялся с помощью поточного газоанализатора Тест-1 («Бонэр», Россия).

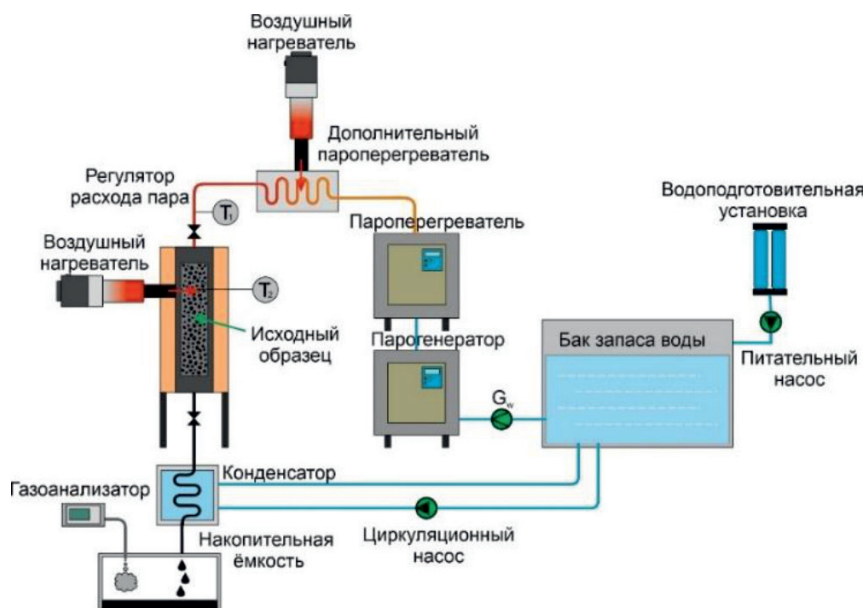


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки парового пиролиза

Процесс парового пиролиза отходов пивной промышленности был реализован в среде перегретого пара ( $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{пар}} = 1 \text{ атм}$ ,  $G_{\text{пар}} = 5 \text{ кг/ч}$ ) в течение 1 ч. Масса образца составляла 1 кг. Температура перегретого пара соответствует условиям глубокого термического разложения биомассы.

Технический анализ (определение влажности, зольности, содержания летучих веществ и теплотворной способности) был выполнен в соответствии со стандартными методами: ГОСТ Р 52911-2008 «Методы определения общей влаги», ГОСТ Р 55661-2013 «Определение зольности», ГОСТ Р 55660-2013 «Определение выхода летучих веществ» и ГОСТ 147-2013 «Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания». Массовая доля основных элементов (C, H, N, S, O) в составе исследуемых образцов отходов пивной промышленности и полукокса была определена с помощью анализатора элементного состава Euro EA 3000 (EuroVector, Италия).

Морфология частиц исследуемых образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии с помощью прибора SEM JSM-6460LV (JEOL, Japan) с ионным сфокусированным пучком.

Исследование термического разложения образцов (в окислительной и инертной средах) осуществлялось с помощью дифференциального термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). Анализ проводился при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в корундовом тигле с перфорированной крышкой до температуры  $1000^\circ\text{C}$ . Образец массой  $\sim 20 \text{ мг}$  распределялся ровным слоем по дну тигля и помещался в потококислительной (воздух) или инертной (аргон) среде. Скорость газового потока составляла  $150 \text{ мл/мин}$ . Все эксперименты проводились в условиях атмосферного давления. Сравнительная оценка параметров процесса термического преобразования образцов углерода в разных средах проводилась на основании физических величин (таких как температура, время и скорость процесса), вычисленных графическим методом с помощью данных ТГ и ДТГ.

#### Результаты исследования и их обсуждения

На рис. 2 представлена температурно-временная зависимость проведения процесса парового пиролиза отходов пивной промышленности. Представленное значение температуры было зафиксировано с помощью термопары, установленной внутри исследуемого образца.

Во временном интервале от 0 до 4 мин наблюдается возрастание температуры образца, что связано с его прогревом и последующей осушкой при подаче пара в реактор. Далее (от 4 до 40 мин) следует монотонное увеличение температуры до  $325^\circ\text{C}$ . Согласно данным работы [9], разложение биомассы в диапазоне температур от  $170^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  происходит с выделением тепла (экзотермическая реакция), т.е. тепловой эффект положительный. Под тепловым эффектом подразумевается количество тепла, полученное в результате суммы двух процессов: выделения летучих водородсодержащих соединений и углеводородов (эндотермическая реакция) и образования углеродного остатка (экзотермическая реакция) [10]. В интервале 40–65 мин можно наблюдать изменение наклона профиля, что обусловлено снижением скорости экзотермической реакции. После поведения процесса пиролиза следовало охлаждение реактора (временной интервал: 65–140 мин) с помощью его продувки инертной средой (азотом). Расход среды составлял  $5 \text{ л/мин}$ .

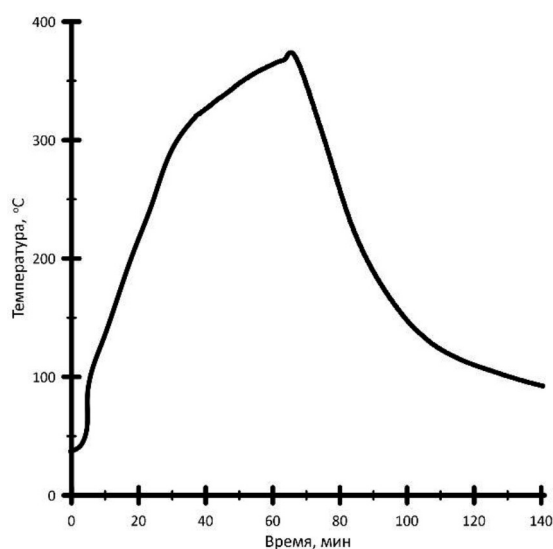


Рис. 2. Температурно-временная зависимость процесса парового пиролиза

Максимумы концентрационных пиков выделения газофазных продуктов  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  были зафиксированы во временном интервале процесса 60–65 мин, который соответствует максимальному значению температуры образца (рис. 2). Значения концентраций выделения  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$  составили 12,6 об. %, 46,6 об. %, 10,0 об. % и 1,9 об. % соответственно. Высокое значение концентрации образующегося  $\text{CO}_2$  можно связать с наличием большого

количества связанного кислорода в составе исследуемого образца (таблица).

В таблице представлены технические характеристики и элементный состав исходного и полученного по результатам проведения парового пиролиза образца полукокса.

В результате парового пиролиза образца отходов пивной промышленности увеличилось содержание углерода в образце (около 65%) в результате удаления влаги и летучих соединений содержание зольного остатка в составе полученного образца полукокса составило 17,1 мас.%. При этом низшая теплота сгорания полукокса составила 26,0 МДж/кг (для исходного – 19,6 МДж/кг).

По данным таблицы видно, что количество серы в исходном образце выше, чем в углеродном остатке. Снижение содержания серы может быть связано с ее удалением в составе газофазных продуктов ( $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ). В свою очередь, значительное уменьшение содержания кислорода в образце полукокса связано с образованием и выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в процессе парового пиролиза отходов пивной промышленности.

На рис. 3 представлены микрофотографии частиц образцов отходов пивной промышленности и полученного полукокса.

Видно, что частицы образца отходов пивной промышленности (рис. 3а) характеризуются продолговатой цилиндрической формой с неоднородной поверхностью. В результате проведения процесса парового пиролиза частицы приобретают более аморфный вид с большим числом открытых пор и каналов (рис. 3б). При этом общая форма частиц приобретает сферический вид. Также на поверхности рассматриваемых частиц углеродного остатка отчетливо видно трубчатую структуру, что является результатом удаления летучих соединений при разложении таких органических веществ, как гемицеллюлоза и целлюлоза.

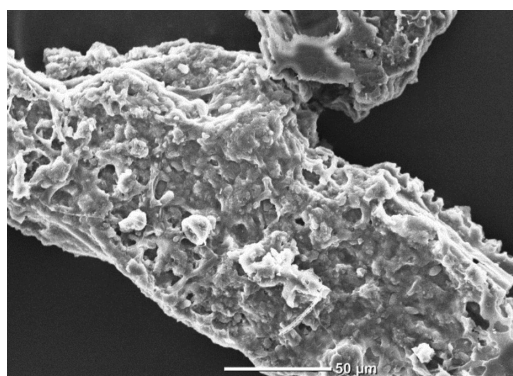
На рис. 4 представлены результаты термического анализа исследуемых образцов в окислительной и инертной средах соответственно.

Из рис. 4 видно, что разница значений начальных температур интенсивного окисления  $T_i$  и термического разложения  $T_d$  между исходным образцом и полукоксом практически одинакова и составляет около 170 °С.

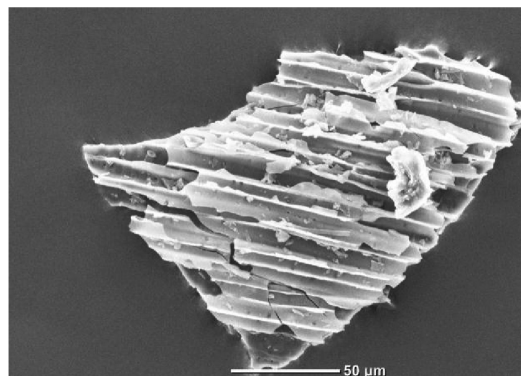
Характеристики исследуемых образцов

| Образец                      | $W^r$  | $A^d$ | $V^{daf}$ | $Q_i^r$ | $C^d$  | $H^d$ | $N^d$ | $S^d$ | $O^d$ |
|------------------------------|--------|-------|-----------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
|                              | мас. % |       |           | МДж/кг  | мас. % |       |       |       |       |
| Отходы пивной промышленности | 6,6    | 7,2   | 66,5      | 19,6    | 51,4   | 6,1   | 5,7   | 0,6   | 36,1  |
| Углеродный остаток           | 4,3    | 17,1  | 32,6      | 26,0    | 63,8   | 3,7   | 4,7   | 0,2   | 10,5  |

Примечание:  $^r$  – рабочее состояние,  $^d$  – сухое состояние,  $^{daf}$  – сухое беззольное состояние.



а)



б)

Рис. 3. Снимки РЭМ частиц исследуемых образцов: а – частицы отходов пивной промышленности, б – частицы полукокса, полученные после проведения процесса парового пиролиза

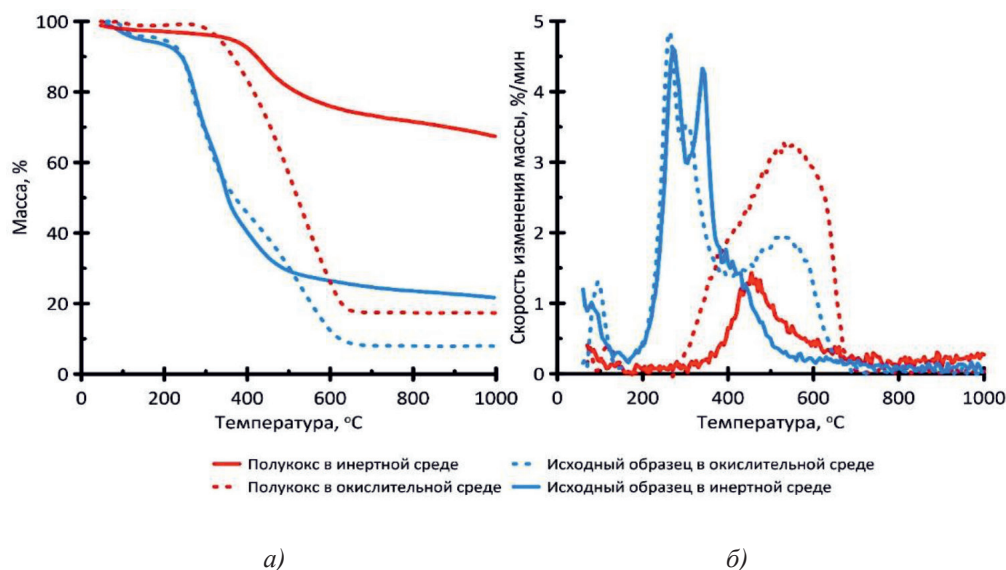


Рис. 4. Данные ТГ (а) и ДТГ (б) для процесса термического разложения исследуемых образцов в окислительной и инертной средах

При этом температуры окончания процесса между исходным образцом и углеродным остатком в окислительной среде практически не отличаются, а в инертной среде разница составляет 170°C. Разница массы после окончания процесса термического разложения между исходным образцом и углеродным остатком для окислительной среды составляет 10 мас. %, для инертной – 44 мас.%. Такое различие в изменении массы связано с тем, что в инертной среде оставшегося в материале кислорода недостаточно для окисления углерода.

По данным ДТГ видно, что разложение исходного образца осуществляется в три стадии. На первой стадии в интервале температур 50–150°C и с потерей массы около 6% происходит испарение влаги. Дальнейший нагрев сопровождается разложением гемицеллюлозы и целлюлозы и, соответственно, выходом летучих соединений. Данный процесс наблюдается в интервале температур от 200°C до 400°C, при этом общая потеря массы составила ~50%. Третья стадия определяется в диапазоне температур от 400°C до 1000°C и характеризуется длительным термическим разложением органических веществ, преимущественно лигнина. На данной стадии потеря массы составила от 15% (в инертной среде) до 30% (в окислительной среде).

#### Закключение

Выполнено экспериментальное исследование парового пиролиза отходов пивной промышленности. В различные

временные периоды проведения процесса в образующихся неконденсируемых газо-фазных продуктах парового пиролиза было зафиксировано содержание горючих соединений:  $H_2$  (1,9 об. %),  $CH_4$  (10,0 об. %) и  $CO$  (12,6 об. %). Значения технических характеристик и элементного состава полученного полукокса были сопоставимы с данными параметрами традиционных видов твердого топлива. Содержание углерода и теплота сгорания были увеличены на 24,1% и 32,7% соответственно.

По данным растровой электронной микроскопии частицы полукокса (сферического вида), в отличие от исходного образца, характеризовались неоднородной поверхностью и наличием открытых пор и каналов.

Также образец полукокса отличался более низкой реакционной способностью, что выражалось в увеличении температуры начала интенсивного окисления ( $\Delta T_i = 170^\circ C$ ). Данное изменение связано с удалением летучих веществ и повышением содержания углерода.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № 075-00268-20-02 (идентификатор: 0718-2020-0040) по теме: «Комплексная переработка углеводородов с получением водородсодержащих газов и прекурсоров композиционных материалов для аддитивного производства».

#### Список литературы

1. Statista. Beer production worldwide from 1998 to 2019 [Electronic resource]. Statista 2019. URL: <https://www.>

statista.com/statistics/270275/worldwide-beer-production/ (accessed: 14.08.2021).

2. Russ W., Mörtel H., Meyer-Pittroff R. Application of spent grains to increase porosity in bricks. *Constr. Build. Mater.* 2005. Vol. 19. № 2. P. 117–126.

3. Житков В.В., Федоренко Б.Н., Яблоков А.Е., Мачнев А.В. Пивная дробина как источник альтернативной энергии // *Современные научные исследования: тенденции и перспективы.* 2020. С. 34–41.

4. Ghosh P., Sengupta S., Singh L., Sahay A. Life cycle assessment of waste-to-bioenergy processes: a review. *Bioreactors Elsevier.* 2020. P. 105–122.

5. Cancelliere R., Carbone K., Pagano M., Cacciotti I., Micheli L. Biochar from Brewers' Spent Grain: A Green and Low-Cost Smart Material to Modify Screen-Printed Electrodes. *Biosensors.* 2019. Vol. 9. № 4. P. 139.

6. Woolf D., Amonette J.E., Street-Perrott F.A., Lehmann J., Joseph S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nat. Commun.* 2010. Vol. 1. № 1. P. 56.

7. Waqas M., Aburizaiza A.S., Miandad R., Rehan M., Barakat M.A., Nizami A.S. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 188. P. 477–488.

8. Silvani L., Vrchotova B., Kastanek P., Demnerova K., Pettiti I., Papini M.P. Characterizing Biochar as Alternative Sorbent for Oil Spill Remediation. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. DOI: 10.1038/srep43912.

9. Kuznetsov B.N. Catalytic chemistry of plant biomass. *Soros Educ. J.* 1996. Vol. 12. P. 47–55.

10. Tabakaev R., Kanipa I., Astafev A., Dubinin Y., Yazykov N., Zavorin A., Yakovlev V. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis. *Fuel.* 2019. Vol. 245. P. 29–38.

УДК 547.022:53.086:523.62-726:539.198

# ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЛАЗМОЙ В КАЧЕСТВЕ МОДЕЛИ СОЛНЕЧНОГО ВЕТРА В ОТКРЫТОМ КОСМОСЕ

<sup>1,5</sup>Левин К.Л., <sup>2</sup>Беспалова Е.А., <sup>2</sup>Ванькаев А.С., <sup>2</sup>Клюкина Е.В., <sup>2</sup>Лопатин А.В.,  
<sup>2</sup>Метальников Н.М., <sup>2</sup>Сапрыкин М.Э., <sup>3,2</sup>Логинов А.Б., <sup>4,2</sup>Оразов И.В., <sup>4,2</sup>Логинов Б.А.

<sup>1</sup>Военная академия связи имени маршала Советского Союза С.М. Буденного,

Санкт-Петербург, e-mail: levinkl@hotmail.com;

<sup>2</sup>Образовательный центр «Сириус», Сочи;

<sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва;

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет МИЭТ, Москва, Зеленоград;

<sup>5</sup>Институт высокомолекулярных соединений академии наук РАН, Санкт-Петербург

Исследования проводились в проекте по разработке первого в мире зондового микроскопа – спутника Земли с целью выявления стойкости различных материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе, представляющем собой поток ионов. Графен является перспективным материалом для данного применения, поскольку обладает прекрасными экранирующими свойствами. В качестве объекта исследований выбраны многослойные графены. Такой выбор материала обусловлен его достаточно высокими механическими характеристиками, дающими возможность манипулирования с пленками отдельно от подложки. Моделирование солнечного ветра проводили на установке плазменного травления. Параметры установки сопоставили с характеристиками солнечного ветра, что дало возможность сопоставить длительность травления с длительностью пребывания в условиях космоса. Мониторинг морфологии поверхности при различной длительности воздействия плазмы осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что плазменное травление приводит к изменениям в морфологии поверхности, причем эти изменения тем больше, чем больше длительность обработки. Таким образом, примененный метод можно считать адекватным для моделирования эрозионных воздействий солнечного ветра на конструкционные материалы в открытом космосе.

**Ключевые слова:** графены, солнечный ветер, сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, плазменное травление, морфология поверхности

## MULTILAYERED GRAPHENE STRUCTURES SURFACE CHANGES UNDER PLASMA TREATMENT AS A MODEL OF OUTER SPACE SOLAR WIND

<sup>1,5</sup>Levin K.L., <sup>2</sup>Bespalova E.A., <sup>2</sup>Vankaev A.S., <sup>2</sup>Klyukina E.V., <sup>2</sup>Lopatin A.V.,  
<sup>2</sup>Metalnikov N.M., <sup>2</sup>Saprykin M.E., <sup>3,2</sup>Loginov A.B., <sup>4,2</sup>Orazov I.V., <sup>4,2</sup>Loginov B.A.

<sup>1</sup>Military Telecommunications Academy named after S.M. Budyonny,

St. Petersburg, e-mail: levinkl@hotmail.com;

<sup>2</sup>Educational Center «Sirius», Sochi;

<sup>3</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow;

<sup>4</sup>National Research University of Electronic Technology MIET, Moscow, Zelenograd;

<sup>5</sup>Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

The research was carried out as a part of the project to develop the world's first probe microscope – an Earth satellite, in order to reveal the resistance of various materials planned as constructional materials to conditions similar to the effects of the solar wind in open space, which is essentially a flow of ions. Graphene is a promising material for this application because of its excellent shielding properties. Multilayer graphenes were chosen due to their rather high mechanical characteristics, making possible to manipulate films separately from the substrate. Multilayer graphenes were chosen as the object of research. The solar wind was simulated by plasma treatment in a chamber. Experimental parameters were correlated with the characteristics of the solar wind, which made it possible to compare the duration of etching with the duration of solar wind exposure. The surface morphology for various durations of plasma exposure was monitored by using atomic force microscopy. It was found that plasma treatment affects the surface morphology, and these changes correlate with the duration of the treatment. Thus, the applied method can be applied for modeling the erosional effects of solar wind on structural materials in open space.

**Keywords:** graphenes, solar wind, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, plasma etching, surface morphology

Данное исследование проводилось в проекте по разработке первого в мире зондового микроскопа – спутника Земли [1, 2] с целью выявления стойкости различных

материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе [3, 4]. Преимуществом

зондовой микроскопии в качестве инструмента для *in situ* мониторинга поверхности в условиях открытого космоса является возможность изготовления компактных приборов (вес не превышает нескольких килограммов), способность работать в вакууме [5], в сочетании с высокой прецизионностью (Нобелевская премия 1986 г. за визуализацию атомов).

В качестве объекта изучения в данном исследовании выбран многослойный графен (МСГ). Графены, будучи аллотропными представителями углерода, привлекали внимание многочисленных исследовательских групп из-за их необычных свойств: высокая подвижность электронов [6], химическая инертность [7], в сочетании с высокой электропроводностью [8], высокая анизотропия электропроводности [9] (полуметалл в продольном направлении, диэлектрик в поперечном направлении), способность изменять ширину запрещенной зоны под воздействием внешних факторов [10]. Уникальной чертой графена, связанной с отсутствием у него запрещенной зоны, является его способность поглощать солнечное излучение во всем видимом диапазоне [11], что делает его прекрасным конструкционным материалом – сверхтонким поглотителем электромагнитной составляющей солнечного излучения весьма широкого диапазона. Показано, что коэффициент поглощения одного слоя графена равен [12].

$$\pi\alpha \approx 2.3\%, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – постоянная тонкой структуры (1/137), то есть многослойная графеновая пленка, состоящая из ста моноатомных слоев, поглотит около 95% падающего света. При этом масса одного квадратного метра такого покрытия составит порядка  $10^{-11}$  г, что является рекордно малым значением среди существующих технологий. Такие замечательные показатели оптического поглощения в сочетании с малым весом открывают перспективы использования графенов в космических покрытиях для защиты космических аппаратов, а также для воплощения идей солнечного паруса (впервые предложена российским ученым Фридрихом Цандером в 1920 г. [13]).

Вместе с тем возникает вопрос о стабильности графеновых пленок в условиях открытого космоса, в частности при воздействии солнечного ветра, представляющего собой поток солнечной плазмы, обладающей эрозионными свойствами [14].

Поскольку графеновые пленки являются очень тонкими и их нельзя использовать отдельно от подложки, в данной работе использовали МСГ в виде пленки, толщиной

порядка 50 мкм, обладающей механическими характеристиками, достаточными для самостоятельных манипуляций с такой пленкой с целью ее дальнейших исследований.

### Материалы и методы исследования

Образцы многослойного графена были приготовлены методами прессования термомеханическим способом [15, 16] структур, аналогичных полученным в [17, 18] CVD-синтезом, описанным в [19]. Воздействие плазмой было выполнено на оборудовании «Вакуумно-плазменная установка МАГ-5», изготовитель завод ПРОТОН», г. Зеленоград. Использовалась аргоновая плазма при давлении аргона 0,012 мбар, напряженность поля в плазме 120 В/мм, плотность потока ионов 110 мА/см<sup>2</sup>. Схема установки представлена на рис. 1.

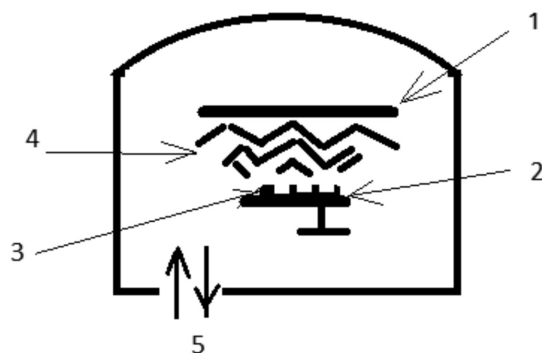


Рис. 1. Схема установки плазменного травления: 1 – катод; 2 – анод; 3 – образец; 4 – аргоновая плазма; 5 – откачка и выпуск газов

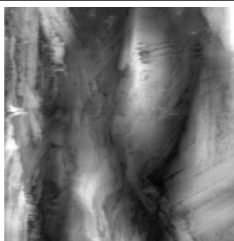
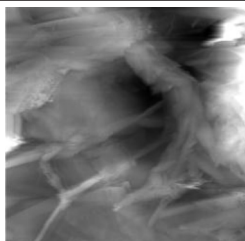
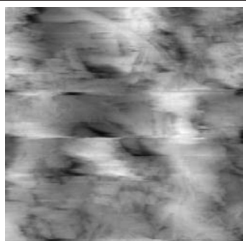
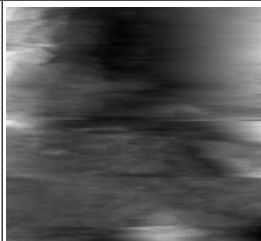
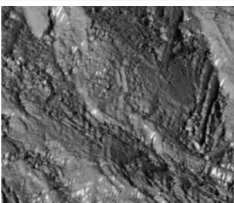
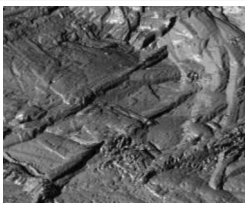
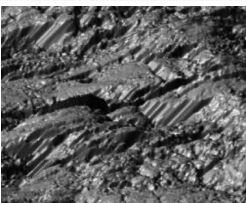
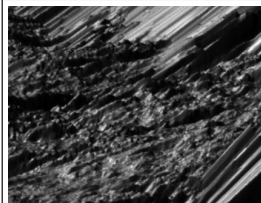
Для исследований микрорельефа использовался «Микроскоп сканирующий зондовый СММ-2000», изготовитель завод ПРОТОН», г. Зеленоград [20].

Для получения топографии поверхности в обладающем максимальным разрешением режиме сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) использовались платиновые иглы, заостренные отрезанием ножницами, с контролем одноострийности путём снятия кривой подвода: десятикратное увеличение тока на них достигалось при изменении зазора на расстояние не более 1 нм. Для изучения топографии в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ), в качестве зондов использованы сверхострые кантилеверы фирмы Brucker, США, марки «MSNL» с радиусом закругления острия 2 нм.

Для осуществления эксперимента образец вставляли в кассету, помещали в камеру плазменного травления, где проводили травление, потом перемещали в микроскоп, не вынимая из кассеты, и сканировали.

Таблица 1

Топография поверхности МСГ с различным временем обработки плазмой.  
Размер сканов 5,266 x 5,150 мкм

|    | Время обработки, с                                                                |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|    | 0                                                                                 | 1                                                                                 | 6                                                                                  | 16                                                                                  |
| 2D |  |  |  |  |
| 3D |  |  |  |  |

Затем цикл повторяли до достижения необходимого времени травления. При каждом сканировании снималось 2–3 кадра, из них выбирался в качестве выходного наиболее характерный кадр.

На каждый скан топографии поверхности рассчитывались параметры шероховатости. Расчет производился программой микроскопа CMM-2000 в соответствии с международным стандартом ISO 1302.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Микрофотографии поверхностей МСГ в двухмерном и трехмерном изображении, с различным временем обработки плазмой приведены в табл. 1. На приведенных изображениях можно заметить «выравнивание» топографии, связанное с сглаживанием деталей рельефа.

К такому же выводу приводит анализ количественных данных (табл. 2). Приведены следующие параметры:

– средняя шероховатость  $R_a$ , которая представляет собой среднее отклонений  $Z_i$  всех точек по вертикали от средней линии профиля (рис. 2);

– средний размер зерна  $Sm$ , которая представляет собой среднее от расстояний  $Sm1$ ,  $Sm2...$  по горизонтали между пересечениями профилем средней линии при ходе профиля вверх;

– средний размер субзерна (нанозерен)  $S$ , из которых состоят зёрна. Данный параметр представляет собой среднее от расстояний  $S1$ ,  $S2...$  по горизонтали между максимумами профиля.

Таблица 2

Основные параметры шероховатости поверхности с различным временем обработки плазмой

| Параметры шероховатости, нм | Время обработки, с |       |       |        |
|-----------------------------|--------------------|-------|-------|--------|
|                             | 0                  | 1     | 6     | 16     |
| $R_a$                       | 33,59              | 43,19 | 55,48 | 271    |
| $Sm$                        | 623,1              | 597,0 | 760   | > 5000 |
| $S$                         | 54,87              | 54,69 | 55,54 | 155,5  |

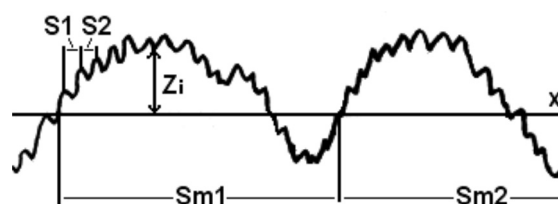


Рис. 2. К определению параметров шероховатости

Сглаживание рельефа пленок МСГ при обработке плазмой свидетельствует об интенсивном плазменном травлении, что говорит о предполагаемом сильном влиянии солнечного ветра на морфологию незащищенных МСГ пленок. Таким образом, в отличие от процессов формирования графенов [21] в этом исследовании наблюдается интенсивное травление МСГ плазмой.

*Расчет сопоставления данных плазменного травления с реальными условиями солнечного ветра*

Давление солнечного ветра  $P_{\text{св}}$  (в Па), состоящего существенно из ионизированного водорода (протонов), рассчитывали по формуле [22]

$$P_{\text{св}} = m \cdot 10^{12} \cdot n \cdot V^2, \quad (2)$$

где  $m$  – масса частиц, составляющих солнечный ветер, (г),

$n$  – плотность частиц [ $\text{см}^{-3}$ ],

$V$  – скорость частиц [ $\text{км/с}$ ].

При подстановке средних, характерных для солнечного ветра величин  $n = 10 \text{ см}^{-3}$  и  $V = 400 \text{ км/с}$  получили давление  $2,67 \text{ нПа}$ .

Для того чтобы сопоставить данное давление с параметрами плазмы, генерируемой установкой травления, использовали термодинамический подход. Концентрацию частиц в плазме  $n$  рассчитывали исходя из формулы

$$p = nkT, \quad (3)$$

где  $p$  – давление аргона,

$k$  – пост. Больцмана,

$T$  – абсолютная температура.

Полученная концентрация оказалась равной  $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

Принимали плазму полностью ионизованной. Скорость ионов  $v$  рассчитывали через плотность тока  $J$  по формуле

$$j = nev, \quad (4)$$

где  $e$  – заряд электрона.

Скорость ионов в установке травления оказалась равной  $2,3 \text{ км/с}$ .

Расчет параметров «приведенного» солнечного ветра ( $P_{\text{пр}}$ ), генерируемого в установке травления и состоящего из плазмы аргона, привел к значению  $1,0 \times 10^{-2} \text{ Па}$ , то есть эксперимент являлся «ускоренным» в

$$N = \frac{P_{\text{пр}}}{P_{\text{св}}} \quad (5)$$

$3,7 \cdot 10^6$  раз (1 секунда травления равна примерно сорока двум дням нахождения в условиях солнечного ветра средней интенсивности). Очевидно, что данный расчет является прикидочным, поскольку предполагает, что скорость плазменного травления пропорциональна приведенным значениям давлений плазмы и солнечного ветра, что, возможно, соответствует действительности с некоторым поправочным коэффициентом, нам неизвестным. Ответить на этот вопрос может лишь сопоставление данных ускоренного эксперимента с реальным пребыванием объекта в условиях солнечного

ветра. Однако приведенный расчет позволяет приближенно сопоставить условия лабораторного моделирования с условиями реального космоса.

### Заключение

В рамках проекта по разработке первого в мире зондового микроскопа – спутника Земли с целью выявления стойкости различных материалов, планируемых в качестве конструкционных, к воздействиям, аналогичным воздействию солнечного ветра в открытом космосе, проводилось исследование многослойных графенов в установке плазменного травления. Показано, что в условиях плазменного травления поверхность графеновых структур модифицируется, становясь более сглаженной, что и ожидается в реальных космических условиях. Приведен расчет, сопоставляющий условия лабораторного моделирования с условиями реального космоса, необходимый для приближенной оценки параметров ускоренного эксперимента.

### Список литературы

1. Логинов Б.А. Некоторые новые возможности зондовой микроскопии для анализа поверхности полупроводниковых структур // Труды XXV Международного симпозиума «Нанотехнологии и нанотехнологии» (г. Нижний Новгород, 09–12 марта 2021 г.). 2021. Т. 2. С. 739–740.
2. Школьники под руководством преподавателя МИЭТа создают первый в мире космический микроскоп // НИУ МИЭТ, Новости. [Электронный ресурс]. URL: <https://miet.ru/news/137284> (дата обращения: 04.08.2021).
3. Первый в мире космический микроскоп создадут участники «Больших вызовов» // Новости образовательного центра «Сириус». [Электронный ресурс]. URL: <https://sochisirius.ru/news/4646> (дата обращения: 19.08.2021).
4. В «Сириусе» разработали первый в мире прототип космического микроскопа // Большие вызовы – 2021, страница образовательного центра «Сириус». [Электронный ресурс]. URL: [https://vk.com/wall-71991592\\_34784](https://vk.com/wall-71991592_34784) (дата обращения: 04.08.2021).
5. Логинов Б.А., Логинов П.Б., Логинов В.Б., Логинов А.Б. Зондовая микроскопия: применения и рекомендации по разработке // Наноиндустрия. 2019. Т. 12. № 6 (92). С. 352–365.
6. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z.M., Klima G., Fudenberg J., Hone P., Kim H.L. Stormer Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Communications 146, 2008. No. 9–10. P. 351–355. DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
7. Stolyarova E., Stolyarov D., Bolotin K., Ryu S., Liu L., Rim K.T., Klima M., Hybertsen M., Pogorelsky I., Pavlishin I., Kusche K., Hone J., Kim P., Stormer H.L., Yakimenko V., Flynn G. Observation of Graphene Bubbles and Effective Mass Transport Under Graphene Films // Nano Lett. 2008. No. 9, 1. P. 332–337. DOI: 10.1021/nl803087.
8. Levine K., Jelamo R., Doronin V., Sapurina I., Khanin S., and Kompan M. Controlling Anisotropy of Multilayered Graphenes for Usage in Charge Storage Devices. XV International Conference «Physics of Dielectrics», (St. Petersburg Polytechnic University) October 5–8, 2020. Publication in Proceedings of the XV International Conference «Physics of dielectrics», St. Petersburg, Russia, 5–8 October 2020, AIP Conference Proceedings 2308, 020002 (2020). DOI: 10.1063/5.0035185.
9. Jouault B., Jabakhanji B., Camara N., Desrat W., Tiberj A., Huntzinger J.-R., Consejo C., Caboni A., Godignon P.,

- Kopelevich Y., and Camassel J. Probing the electrical anisotropy of multilayer graphene on the Si face of 6H-SiC. *Physical Review B* 82, 8, 2010, 085438. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.085438.
10. Lou C., Wang S., Liang T., Pang C., Huang L., Run M., Liu X. A Graphene-Based Flexible Pressure Sensor with Applications to Plantar Pressure Measurement and Gait Analysis. *Materials*, 10, 12, 2017, 1068, DOI: 10.3390/ma10091068.
11. Образцова Е.Д., Рыбин М.Г., Образцов П.А. Оптические свойства графена // Глава в коллективной монографии // Углеродная фотоника. М.: Наука, 2017. С. 261–293.
12. Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Strauber T., Oerens N.M.R., Geim A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*. 320, 5881, 2008., 1308.
13. Зильманович Д. Пионер советского ракетостроения Ф.А. Цандер. М.: Воениздат МО СССР, 1966 (Научно-популярная библиотека Военного издательства).
14. Rickard Lundin, Erosion by the Solar Wind. *Science*. 291, 5510, 2001, 1909. DOI: 10.1126/science.1059763.
15. Nguyen V.T., Le H.D., Nguyen V.C., Thanh T., Ngo T., Le D.Q., Nguyen X.N., Phan N.M. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 4, 035012 (2013).
16. Park H.J., Ahn B.W., Kim T.Y., Lee J.W., Choi Y.S., Song Y., Suh S.J. *Thin Solid Films* 587, 2015, 8–13.
17. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Few-layer graphene formation by carbon deposition on polycrystalline Ni surface. *Applied Surface Science*. 2019. T. 494. P. 1030–1035.
18. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Formation of graphene on polycrystalline nickel. *Formation of Graphene on Polycrystalline Nickel. Technical Physics*, 64. 11. 2019, 1666–1672.
19. Логинов А.Б., Исмагилов Р.Р., Бокова-Сирош С.Н., Божьев И.В., Образцова Е.Д., Логинов Б.А., Образцов А.Н. Формирование наноструктурированных пленок MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> и гетероструктур на их основе // Журнал технической физики, 91, 10, 2021, 1509–1516.
20. Серийное производство метрологического оборудования для линейных измерений от 0,2 нм до 200 мм // Сайт завода «Протон». [Электронный ресурс]. URL: [www.z-proton.ru](http://www.z-proton.ru) (дата обращения: 18.08.2021).
21. Loginov A.B., Ismagilov R.R., Obratsov A.N., Bozhev I.V., Bokova-Sirosh S.N., Obratsova E.D., Loginov B.A. Few-layer graphene formation by carbon deposition on polycrystalline Ni surface. *Applied Surface Science*. 2019. T. 494. P. 1030–1035.
22. Dendy Richard. *Plasma Physics: An Introductory Course*. Cambridge University Press. 1995, 234.

УДК 621.175:57.042

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СПЛАВАХ

**Шматов А.А.***Белорусский национальный технический университет, Минск, e-mail: shmatovalexander@gmail.com*

В настоящей статье рассмотрены научные и технологические особенности термохимических методов высокотемпературной обработки инструментальных сплавов для получения сверхтвердых покрытий из тугоплавких соединений. Анализ показал, что наиболее простым, технологичным и эффективным является способ диффузионного получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем высокотемпературного (950–1100 °C) нагрева инструментальных сталей и твердых сплавов в порошковых средах на базе нескольких карбидообразующих переходных металлов, которые алуминотермически синтезируют из оксидов. Выбор этого термохимического способа многокомпонентной карбидизации обусловлен следующим: 1) при многокомпонентном диффузионном насыщении инструментальных сплавов могут сформироваться сложнелегированные покрытия, содержащие сразу нескольких видов износостойких карбидов; 2) в сравнении с другими тугоплавкими соединениями (боридами, нитридами, оксидами, силицидами) карбиды обладают уникальным сочетанием свойств: самой высокой твердостью и тугоплавкостью, способностью сохранять твердость при повышенных температурах, химической и адгезионной инертностью к обрабатываемым материалам, жаро- и коррозионной стойкостью; 3) твердость и другие эксплуатационные свойства повышаются экстремально в карбидных твердых растворах при наличии малой (2–3 %) и большой (10–40 %) взаимной растворимости карбидов двух и более переходных металлов; 4) высокий уровень физико-механических свойств сложнелегированных карбидных сплавов обеспечивается особым кристаллохимическим строением, при котором усиливается либо металлическая связь Ме-Ме за счет стабилизации  $d^2$ -конфигураций атомов переходных металлов, либо ковалентная связь Ме-С за счет стабилизации  $sp^3$ -конфигурации углерода.

**Ключевые слова:** высокотемпературные термохимические методы обработки, инструментальные сплавы, поверхностное упрочнение, сверхтвердые многокомпонентные карбидные покрытия

## HIGH-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL METHODS FOR OBTAINING SUPERHARD COATINGS ON TOOL ALLOYS

**Shmatov A.A.***Belarusian National Technical University, Minsk, e-mail: shmatovalexander@gmail.com*

The scientific and technological features of thermochemical methods of high-temperature treatment of tool alloys to obtain superhard coatings from refractory compounds are discussed in this article. The analysis showed that the most simple, efficient and effective method is the diffusion production of superhard multicomponent carbide coatings by high-temperature (950–1100 °C) heating of tool steels and hard alloys in powder media based on several carbide-forming transition metals, which are synthesized aluminothermically from oxides. The choice of this thermochemical method of multicomponent carbidization is due to the following: (1) multicomponent diffusion saturation of tool alloys can form complex alloyed coatings containing several types of wear-resistant carbides at once; (2) in comparison with other refractory compounds (borides, nitrides, oxides, silicides), carbides have a unique combination of properties: the highest hardness and refractoriness, the ability to maintain hardness at elevated temperatures, chemical and adhesive inertness to processed materials, heat and corrosion resistance; (3) hardness and other operational properties are increased extremely in carbide solid solutions in the presence of low (2–3 %) and large (10–40 %) mutual solubility of carbides of two or more transition metals; (4) a high level of physical and mechanical properties of complex carbide alloys is ensured by a special crystal chemical structure, in which either the metallic Me-Me bond is enhanced due to the stabilization of the  $d^2$ -configurations of transition metal atoms, or the covalent Me-C bond due to the stabilization of the  $sp^3$ -configuration of carbon.

**Keywords:** high-temperature thermochemical treatment methods, tool alloys, surface strengthening, superhard multicomponent carbide coatings

Поверхностное упрочнение инструментальных материалов осуществляют путем совместного термического и химического воздействия в условиях высоких температур при интенсивном теплопереносе и диффузионном массопереносе химических элементов в матрицу, когда происходят сложные физико-химические процессы, структурные и фазовые превращения. Существуют несколько видов этих термодиффузионных процессов (борирование, титанирование, хромирование, ванадирование и др.), в результате

которых формируются сверхтвердые износостойкие покрытия [1–3]. За рубежом вакуумные термохимические процессы, активированные высокоэнергетическими источниками нагрева (плазмой, тлеющим разрядом, электронным лучом), используют для создания многослойных покрытий из разных тугоплавких соединений [3–5]. Недостатками этих процессов являются малая производительность, большая энергоёмкость и стоимость.

В отечественной практике широкое применение получил простой метод хи-

мико-термической обработки (ХТО) с использованием герметичных контейнеров. Применение алюминотермически синтезированных сред существенно удешевляет процессы ХТО за счет замены дорогостоящих порошков металлов и неметаллов на менее дорогие оксиды [1]. Наибольший интерес представляют процессы получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем высокотемпературного (950–1100 °С) нагрева инструментальных углеродсодержащих сталей и твердых сплавов в порошковых средах из нескольких карбидообразующих металлов, поскольку среди тугоплавких соединений карбиды обладают лучшим комплексом свойств, которые значительно повышаются в сложных карбидных системах [1, 6]. В то же время технологически сложно одним процессом ХТО сформировать многокомпонентные покрытия из других, кроме карбидов, тугоплавких соединений.

Интерес к многокомпонентным покрытиям на основе карбидов переходных металлов IV к VII группы (или *d*-металлов периодической системы элементов (ПСЭ)) не случаен. Карбиды (табл. 1) в сравнении с остальными тугоплавкими соединениями (боридами, нитридами, оксидами, силицидами) обладают уникальным сочетанием свойств: самой высокой твердостью и тугоплавкостью, способностью сохранять твердость при повышенных температурах, химической и адгезионной инертностью к обрабатываемым материалам, жаро- и коррозионной стойкостью и т.д. [7–9]. Уникальность свойств карбидов обусловлена особенностями их кристаллохимического строения.

1. Карбиды переходных металлов – это фазы внедрения или близкие по природе фазы, в которых атомы углерода внедрены в пустоты атомно-кристаллической решетки металлов, что создает барьеры для скольжения дислокаций. Радиусы атомов переходных металлов  $r_{\text{ме}}$  больше, чем у атомов углерода  $r_{\text{с}}$ ; образование карбидов обычно подчиняется правилу Хэгга ( $r_{\text{с}}/r_{\text{ме}} < 0,59$ ).

2. Карбиды имеют два типа химической связи: металлическую Ме-Ме и ковалентную Ме-С; от их соотношения зависит уровень физико-механических свойств карбидов. При образовании карбидов происходит конкуренция двух процессов: связь Ме-Ме стремится к стабилизации  $d^5$ -конфигураций атомов переходного металла, а более прочная связь Ме-С – к созданию наиболее устойчивых  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода, что возможно при наличии дополнительных электронов. Сильными донорами этих электронов являются

переходные металлы с недостроенной *d*-оболочкой [7, 8]. Согласно теории конфигурационной локализации валентных электронов (КЛВЭ), валентные *d*-электроны металла разделяются на локализованные у «остовов» атомов и нелокализованные. Степень их локализации определяется статическим весом атомов со стабильными  $d^5$ -конфигурациями – СВАСК  $d^5$ . Увеличение СВАСК  $d^5$  от металлов IVA к VIIA группе 4-го периода ПСЭ (табл. 1) обусловлено падением донорской способности атомов металла, что снижает долю направленной ковалентной связи и уменьшает уровень потенциальных барьеров Пайерлса-Набарро, препятствующих движению дислокаций [8]. В результате при переходе от карбидов металлов группы IVA к группе VIIA ПСЭ снижаются такие структурно зависящие свойства, как твердость, температура плавления (табл. 1), и происходит изменение простых кристаллических структур на более сложные [8–10]. Карбиды переходных металлов образуют в основном два типа кристаллических структур: кубическую (монокрибиды MeC IVA-VIA групп ПСЭ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) и гексагональную (полукрибиды  $\text{Me}_2\text{C}$  VA-VIA групп ПСЭ, WC,  $\gamma$ -MoC). Некоторые карбиды кристаллизуются с образованием ромбической ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\beta$ - $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{W}_2\text{C}$ ) и тригональной ( $\text{Mn}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) решеток [7, 8]. Карбиды с простыми структурами имеют меньше плоскостей для скольжения дислокаций, а значит, сильнее упрочняются силами трения решетки [10–12].

3. Чрезвычайно высокими свойствами обладают твердые растворы двух и более карбидов переходных металлов при наличии их взаимной растворимости или их изоморфной смесимости [8, 13, 14]. По определению В.С. Урусова, «...изоморфизм – это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл единиц (атомов, ионов, молекул)» [8, 13]. Согласно классификации, предложенной Х.Дж. Гольдшмидтом, двойные системы карбидов Ti, V, Nb, Cr, Mo, Mn, Fe можно систематизировать по взаимной растворимости (табл. 2); определяющим условием изоморфного замещения атомов карбидов считается размерный фактор, который подчиняется «правилу 15%» Юм-Розери. Существуют исключения: возможен несовершенный изоморфизм при соотношении радиусов атомов 20–25 %, иногда невозможно замещение атомов даже при строгом соблюдении «правила 15%» [8, 9, 13].

**Таблица 1**  
Строение и свойства переходных металлов и их тугоплавких соединений [1-А, 4-А]

| Металл                        | СВАСК<br>$d^s$ | $r_c/r_{не}$ | Фаза                            | Тип<br>решетки   | Период<br>решетки $a$ , нм | Область<br>гомогенности,<br>% (мас.) | Теплота образования<br>$-\Delta H_{298}^0$<br>кДж/моль | Модуль<br>упругости<br>$E$ , ГПА | Температура<br>плавления<br>$T_{max}$ , °C | Микротвер-<br>дость $H_v$ ,<br>ГПА | Плотность<br>$\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|-------------------------------|----------------|--------------|---------------------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ti                            | 43             | 0,52         | TiC                             | ГЦК              | 0,4328                     | 11,0–20,0                            | 183                                                    | 460                              | 3200                                       | 26,0–31,7                          | 4,92                                    |
| Hf                            |                | 0,49         | HfC                             | ГЦК              | 0,4635                     | 3,8–6,3                              | 308                                                    | 359                              | 4040                                       | 21,0–29,1                          | 12,67                                   |
| Zr                            |                | 0,48         | ZrC                             | ГЦК              | 0,4698                     | 6,6–11,6                             | 198                                                    | 392                              | 3350                                       | 22,0–29,5                          | 6,66                                    |
| Ta                            |                | 0,53         | TaC                             | ГЦК              | 0,4456                     | 3,1–3,2                              | 141                                                    | 515                              | 3400                                       | 15,0–18,0                          | 14,4                                    |
|                               |                |              | Ta <sub>2</sub> C               | ГПУ              | 0,3106                     | 4,6–6,2                              | 71                                                     | –                                | 3800                                       | 9,5–17,2                           | 14,9                                    |
| Nb                            |                | 0,53         | NbC                             | ГЦК              | 0,4471                     | 8,6–11,5                             | 141                                                    | 504                              | 3760                                       | 21–24,0                            | 7,82                                    |
|                               |                |              | Nb <sub>2</sub> C               | ГПУ              | 0,3128                     | 5,8–6,1                              | 93                                                     | –                                | 3080                                       | 21,0–21,7                          | 7,85                                    |
| V                             | 63             | 0,57         | VC                              | ГЦК              | 0,4182                     | 14,7–17,0                            | 126                                                    | 430                              | 2800                                       | 20,1–24,8                          | 5,48                                    |
|                               |                |              | $\beta$ -V <sub>2</sub> C       | ГПУ              | 0,2902                     | 9,9–10,5                             | 48                                                     | –                                | 2200                                       | 18,5–21,4                          | 5,75                                    |
| Cr                            | 73             | 0,57         | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>  | Ромбическая      | 0,2891                     | –                                    | 88                                                     | 380                              | 1895                                       | 16,0–21,0                          | 6,74                                    |
|                               |                |              | Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>  | Сложн. гексагон. | 1,3980                     | –                                    | 178                                                    | 380                              | 1780                                       | 14,0–21                            | 6,92                                    |
|                               |                |              | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | Сложн. ГЦК       | 1,0638                     | –                                    | 108                                                    | –                                | 1550                                       | 10,0–16,6                          | 6,99                                    |
| W                             |                | 0,55         | WC                              | Прост. гексагон. | 0,2906                     | –                                    | 38                                                     | 638                              | 2785                                       | 13,0–22,0                          | 15,77                                   |
|                               |                |              | W <sub>2</sub> C                | ГПУ              | 0,2990                     | 2,5–3,2                              | 30                                                     | 428                              | 2770                                       | 14,5                               | 17,34                                   |
| Mo                            |                | 0,55         | MoC                             | Прост. гексагон. | 0,3010                     | 7,4–8,6                              | 13                                                     | 230                              | 2530                                       | 18,0                               | 8,88                                    |
|                               |                |              | Mo <sub>2</sub> C               | ГПУ              | 0,3002                     | 5,4–5,9                              | 18                                                     | 544                              | 2330                                       | 14,8–19,0                          | 9,167                                   |
| Mn                            |                | 0,59         | Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>  | Сложн. гексагон. | 1,3838                     | –                                    | 21                                                     | –                                | 1340                                       | –                                  | 7,35                                    |
|                               |                |              | Mn <sub>3</sub> C               | Ромбическая      | 0,4530                     | –                                    | 15                                                     | –                                | 1520                                       | 9,5                                | 7,53                                    |
|                               |                |              | Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | Сложная ГЦК      | 1,0586                     | –                                    | 14                                                     | –                                | 1010                                       | –                                  | 7,53                                    |
| Fe                            |                | 0,61         | Fe <sub>3</sub> C               | Ромбическая      | 0,4524                     | –                                    | 24                                                     | –                                | 1650                                       | 8,4                                | 7,69                                    |
| Другие тугоплавкие соединения |                |              |                                 |                  |                            |                                      |                                                        |                                  |                                            |                                    |                                         |
| Ti                            |                |              | TiN                             | ГЦК              | 0,4230                     | 14,9–22,6                            | 337                                                    | 440                              | 2950                                       | 20,5                               | 5,43                                    |
|                               |                |              | TiB <sub>2</sub>                | Сложн. гексагон. | 0,3026                     | 31,0–40,4                            | 292                                                    | 540                              | 2980                                       | 33,0–33,7                          | 4,52                                    |
|                               |                |              | TiO <sub>2</sub>                | Тетрагональная   | 0,4584                     | 38,8–40,09                           | 444                                                    | 273                              | 2128                                       | 6,8–10,7                           | 4,24                                    |
|                               |                |              | TiSi <sub>2</sub>               | Ромбическая      | 0,82366                    | –                                    | 179                                                    | 264                              | 1540                                       | 8,9                                | 4,13                                    |
| Hf                            |                |              | HfN                             | ГЦК              | 0,453                      | 5,4–7,9                              | 369                                                    | 500                              | 3310                                       | 16,0–16,4                          | 13,84                                   |
|                               |                |              | HfB <sub>2</sub>                | Сложн. гексагон. | 0,3141                     | 10,8–10,9                            | –                                                      | 510                              | 3350                                       | 29,0–34,0                          | 11,2                                    |
|                               |                |              | HfO <sub>2</sub>                | Тетрагональная   | 0,5140                     | 13,8–15,2                            | 527                                                    | 284                              | 3063                                       | 9,1                                | 9,68                                    |
|                               |                |              | HfSi <sub>2</sub>               | Ромбическая      | 0,3677                     | –                                    | –                                                      | –                                | 1750                                       | 9,3                                | 8,03                                    |

Таблица 2

Классификация систем карбидов по взаимной растворимости

| Системы с полной растворимостью                                                                        | Системы с ограниченной растворимостью                                                                                                                                                                       | Системы с отсутствием растворимости                                                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TiC-VC<br>TiC-NbC<br>VC-NbC<br>VC-MoC (кубич.)<br>$Cr_{23}C_6$ - $Mn_{23}C_6$<br>$Cr_7C_3$ - $Mn_7C_3$ | TiC- $Cr_3C_2$<br>TiC-MoC( $Mo_2C$ )<br>VC- $Cr_3C_2$ ( $Cr_{23}C_6$ )<br>VC-MoC(некубич.)<br>NbC- $Cr_3C_2$ ( $Cr_{23}C_6$ )<br>VC- $Mn_aC_b$ , VC- $Fe_3C$<br>$Cr_3C_2$ - $Mn_aC_b$ ; $Cr_aC_b$ - $Fe_3C$ | TiC- $Mn_aC_b$<br>TiC- $Fe_3C$<br>MoC( $Mo_2C$ )- $Mn_aC_b$<br>MoC( $Mo_2C$ )- $Fe_3C$<br>NbC- $Fe_3C$<br>NbC-Mn $aC_b$ |
| Отношение атомных радиусов металлов                                                                    |                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                         |
| $R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,1$                                                                        | $R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,15$                                                                                                                                                                            | $R_{Me1}/R_{Me2} = 1,0 \pm 0,30$                                                                                        |

Растворимость в сложных карбидных системах можно оценивать энергией упругой деформации, возникающей в карбиде при замещении в нем атомов металла одного вида на другой [15]; энергия достигает максимума при соотношении компонентов, близком к эквимолярному (ZrC-VC, HfC-VC). Основные условия образования непрерывных твердых растворов замещения – это одинаковые типы химической связи и кристаллической решетки с близкими параметрами, небольшое различие атомных радиусов, одинаковый стехиометрический состав [9, 13], а также одинаковый тип координации и близкие значения СВАКС- $d^3$  металлческих компонентов [8]. Согласно теории КЛВЭ, способность карбидов металлов IVA группы неограниченно растворять многие карбиды металлов VA–VIA групп ПСЭ объясняется значительным «резервом» донорской способности металлов IV группы. Поскольку донорская способность металлов уменьшается от IVA к VIIA группе ПСЭ, карбиды металлов VA группы могут растворять меньше карбидов, чем карбиды металлов IVA группы ПСЭ. Растворимость же карбидов металлов IVA и VA групп в карбидах металлов VIA и VIIA групп ПСЭ отсутствует или очень низкая из-за стабилизации  $sp^3$ -конфигураций углерода.

Экстремальный характер изменения физико-механических свойств различных видов твердых растворов, установленный Н.С. Курнаковым [8, 14], применим и к карбидным системам. Сложнолегированные карбидные сплавы по сравнению с простыми карбидами имеют значительно более высокую микротвердость (табл. 3) [8, 9, 13]. В этих карбидных твердых растворах отмечены два максимума значений микротвердости: при малом (2–3 %) и большом (10–40 %) содержании легирующих карбидов.

Повышение физико-механических свойств при легировании карбидов объяс-

няют упругим искажением кристаллической решетки карбида-растворителя [8, 9]; эффект упрочнения тем больше, чем больше размерное несоответствие атомных радиусов металлов (растворенного и растворителя) в кристаллических решетках карбидов. С позиции электронной концентрации [8] экстремальные свойства сложных карбидов рассматриваются как усиление взаимодействия связи Ме-С в общей энергии химической связи карбидного сплава. В частности, легирование карбида  $Me^{IV}C$  металлом  $Me^V$  изменяет концентрацию валентных электронов в сторону максимальной (с 8 до 8,4). С точки зрения теории КЛВЭ, при наличии растворимости карбидов возможно усиление связи Ме-Ме или Ме-С. Этим объясняется наличие в некоторых системах (TiC-VC, NbC-VC, TiC- $Cr_7C_3$ ) двух максимумов свойств [8, 9, 13]. Введение малых добавок VC, NbC,  $Cr_7C_3$  (2–3 молярных %) способно дополнительно стабилизировать  $sp^3$ -конфигурации углерода. Второй пик свойств связан с упрочнением металлической подрешетки при содержании второго компонента системы в количестве от 10 до 40 мол. %.

Приведенные выше материалы свидетельствуют о целесообразности разработки сверхтвердых защитных покрытий на основе многокомпонентных сложнолегированных карбидных систем, а сам метод ХТО в многокомпонентной диффузионной карбидизации инструментальных сплавов имеет большие перспективы благодаря простоте, экономичности и быстрой внедряемости в производство. Данная технология предназначена для получения сверхтвердых комплексных карбидных покрытий, чтобы повысить сопротивление абразивному, окислительному и диффузионному изнашиванию режущих и штамповых металлообрабатывающих инструментов из сталей и твердых сплавов [6, 9, 13].

Таблица 3

## Микротвердость карбидных сплавов

| Карбидные системы                     | Максимум микротвердости, МПа | Содержание карбидов в точке максимума, % (мол.) |
|---------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|
| TiC-VC                                | 35000                        | 25 VC                                           |
| TiC-TaC                               | 30000                        | 25 TaC                                          |
| TiC-ZrC                               | 31000                        | 25 ZrC                                          |
| VC-TaC                                | 39000                        | 25 TaC                                          |
| VC-NbC                                | 25000                        | 40 NbC                                          |
| ZrC-TaC                               | 29000                        | 25 TaC                                          |
| NbC-ZrC                               | 29000                        | 10 NbC                                          |
| NbC-TaC                               | 23000                        | 25 TaC                                          |
| TiC-WC                                | 33000                        | 40 WC                                           |
| TiC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>    | 37000                        | 30 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>               |
| TiC-MoC <sub>1-x</sub>                | 22000                        | 10 TiC                                          |
| ZrC-MoC <sub>1-x</sub>                | 22000                        | 10 ZrC                                          |
| TiC-VC                                | 37000                        | 2 VC                                            |
| TiC-NbC                               | 38000                        | 2 NbC                                           |
| TiC-TaC                               | 37000                        | 2 TaC                                           |
| TiC-Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>    | 32000                        | 2 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>                |
| TaC-Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>    | 24000                        | 3 Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>                |
| TiC-WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | 43000                        | 10 WC, 10 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>        |
| ZrC-NbC-MoC <sub>1-x</sub>            | 26000                        | 20 MoC <sub>1-x</sub> , 30 ZrC                  |

В научном плане вопросам исследования микроструктуры, фазового состава и свойств многокомпонентных карбидных слоев на инструментальных сталях и твердых сплавах посвящен ряд работ [16–18]. Однако структурные аспекты и механизмы формирования многокомпонентных (или комплексных) диффузионных карбидных покрытий в зависимости от состава насыщающей среды и условий обработки, вопросы композиционного структурообразования и характер упрочнения инструментальных сплавов при высокотемпературном термохимическом воздействии, а также системный подход при разработке новых процессов упрочнения инструментов путем многокомпонентной диффузионной карбидизации остаются пока малоизученными.

### Заключение

Среди известных термохимических методов поверхностного упрочнения инструментов наиболее простым, технологичным и эффективным является способ получения сверхтвердых многокомпонентных карбидных покрытий путем высокотемпературного (при 950–1100 °С) диффузионного насыщения инструментальных сплавов несколькими карбидообразующими металлами в порошковых средах. Сверхвысокое повышение физико-механических свойств этих диффузионных покрытий обуслов-

лено образованием в них сложнелегированных карбидных сплавов при наличии малой (2–3 %) и большой (10–40 %) взаимной растворимости карбидов двух и более переходных металлов. Предлагаемые процессы многокомпонентной диффузионной карбидизации инструментальных сталей и твердых сплавов применяются для режущих и штамповых металлообрабатывающих инструментов, чтобы повысить их сопротивление абразивному, окислительному и диффузионному изнашиванию.

### Список литературы

1. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Герасимова Н.С. Химико-термическая обработка. Калуга: Изд-во КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 48 с.
3. Ельцов В.В. Восстановление и упрочнение деталей машин. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2015. 335 с.
4. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия. М.: Мир, 2000. 518 с.
5. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.
6. Shmatov Alexander, Soos Lubomir, Krajny Zdenko Forming of diffusion multi-carbide coatings on tool alloys. Bratislava: Slovak Technical University, 2018. 137 p.
7. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
8. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974. 456 с.
9. Шматов А.А. Научные и технологические основы термохимических и термоциклических методов упроч-

ющей обработки металлообрабатывающих инструментов: дис. ... докт. техн. наук. Минск, 2019. 344 с.

10. Бараз В.Р., Филиппов М.А. Физические основы упрочнения и разрушения материалов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 192 с.

11. Юркевич Н.П., Петренко С.И. Дислокации и их влияние на механические свойства твердых тел. Минск: Изд-во БНТУ, 2011. 19 с.

12. Герасимова Н.С. Кристаллические решетки и их дефекты. Калуга: Изд-во КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. 72 с.

13. Шматов А.А., Побережный С.В. Взаимная растворимость карбидов в многокомпонентных диффузионных слоях, образованных на твердом сплаве // Вестник Белорус. нац. тех. ун-та. Сер. Машиностроение. 2008. № 4. С. 43–51.

14. Александров В.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебное пособие. Архангельск: Изд-во Север. Федерал. ун-та, 2015. 327 с.

15. Стружанов В.В., Бурмашева Н.В. Теория упругости: основные положения. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. 204 с.

16. Бутуханов В.А., Лыгденов Б.Д. Влияние состава насыщающих порошковых сред на структуру и свойства диффузионных карбидных покрытий // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. 2016. № 2 (71). С. 80–86.

17. Гурьев М.А., Фильчаков Д.С., Гармаева И.А., Иванов С.Г., Гурьев А.М., Околович Г.А. Технология нанесения многокомпонентных упрочняющих покрытий на стальные детали // Ползуновский вестник. 2012. № 1. С. 73–78.

18. Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М. Распределение химических элементов по сечению диффузионного слоя при насыщении в смеси, содержащей ферросплавы ванадия и хрома // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12–1. С. 31–35.

## ОБЗОРЫ

УДК 664.38:57.042:631.576

## АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДЫ ИЗ ВОЗДУХА

**Шатманов О.Т., Исманов Ю.Х., Айдаралиев Ж.К., Изакеева Ф.С.***Кыргызский государственный университет строительства, транспорта и архитектуры  
им. Н. Исанова, Бишкек, e-mail: i\_yusupjan@mail.ru*

Проведен анализ наиболее распространенных методов получения пресной воды из атмосферного воздуха. Все базовые технологии получения воды из воздуха сведены к трем основным типам: получение воды прямым методом, посредством конденсации воды; увеличение концентрации водяного пара посредством использования мембран или материалов, поглощающих влагу; получение пресной воды как побочного продукта работы систем вентиляции, отопления и кондиционирования воздуха. В свою очередь, и метод увеличения концентрации пара с использованием мембран и осушителей, и метод конденсации водяного пара можно разделить на две подгруппы: пассивные методы без использования внешних источников энергии и активные, использующие дополнительные внешние источники энергии. Анализ показал, что за последние несколько десятилетий было проведено множество исследований, на основе которых были разработаны несколько модификаций систем сбора воды из воздуха, в которых были учтены воздействия различных климатических и погодных условий, материалов и конструктивных особенностей базовых коллекторов, были значительно улучшены такие характеристики, как продуктивность и эффективность использования воды. И, тем не менее, даже после всех этих модификаций использование традиционных устройств получения воды из атмосферного воздуха не пошло дальше мелкомасштабного производства питьевой воды и снабжения районов, пострадавших от стихийных бедствий. Это совсем далеко от того, что ожидали от технологий получения воды из воздуха – промышленное производство воды с использованием энергетически эффективных технологий.

**Ключевые слова:** конденсация воды, водяной пар, коллектор, атмосферный воздух, сорбция, точка росы, туман

## ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF METHODS FOR OBTAINING WATER FROM AIR

**Shatmanov O.T., Ismanov Yu.Kh., Aydaraliev Zh.K., Izakeeva F.S.***Kyrgyz State University of Construction, Transport and Architecture named after N. Isanov,  
Bishkek, e-mail: i\_yusupjan@mail.ru*

The analysis of the most common methods of obtaining fresh water from atmospheric air is carried out. All basic technologies for obtaining water from air are reduced to three main types: obtaining water by the direct method, by means of water condensation; increasing the concentration of water vapor through the use of membranes or materials that absorb moisture; obtaining fresh water as a by-product of ventilation, heating and air conditioning systems. In turn, both the method of increasing the concentration of steam using membranes and dryers, and the method of condensation of water vapor can be divided into two subgroups: passive methods without using external energy sources and active ones, using additional external energy sources. The analysis showed that over the past few decades, many studies have been carried out, on the basis of which several modifications of water collection systems from the air have been developed, which took into account the effects of various climatic and weather conditions, materials and design features of the base collectors, such characteristics have been significantly improved, as the productivity and efficiency of water use. And yet, even after all these modifications, the use of traditional devices for obtaining water from atmospheric air did not go beyond the small-scale production of drinking water and the supply of areas affected by natural disasters. This is very far from what was expected from technologies for obtaining water from air – industrial production of water using energy-efficient technologies.

**Keywords:** water condensation, water vapor, collector, atmospheric air, sorption, dew point, fog

Двадцать первый век столкнулся с проблемой, которая принимает глобальный характер, – нехватка пресной воды. Последние исследования [1] показывают, что, если принять во внимание климатические колебания по сезонам года и связанные с ними изменения количества пресной воды по регионам мира, выясняется неоспоримый факт – более 5 млрд чел., а это три четвертых населения Земли, страдают от частичной нехватки пресной воды. И это происходит, по крайней мере, до двух месяцев в году. Самое тяжелое – это то, что почти 800 млн чел. в мире в течение всего года страдают от серьезной нехватки пресной воды. И при этом

никто не принимает во внимание, что окружающая нас атмосфера в той или иной мере насыщена водой, которая могла бы обеспечить потребности практически каждого человека на Земле [2]. Воду, которая присутствует в атмосфере, можно условно разделить на три базовых разновидности [3]: облачный покров на различных высотах над уровнем поверхности земли; вблизи поверхности земли это туман; ну и, наконец, постоянно присутствующий в воздухе водяной пар. Облачный и туманный покровы состоят из мельчайших капель воды, размеры которых не превышают 50 мкм, в отличие от дождевых капель, размеры которых

находятся в пределах от 1 до 6 мм. Правда, концентрация таких капель в тумане и облаках значительно выше, чем в случае дождя. Важная особенность сбора воды из воздуха заключается в том, что, в отличие от процессов опреснения, в этом случае присутствует пусть незначительное, но тем не менее влияние на гидрологическое равновесие в районе сбора воды из атмосферы, вплоть до того, что в удаленных открытых источниках воды уменьшается его объем [4]. Еще одна важная особенность – вода, добываемая из атмосферы чистая и, следовательно, пригодна как для употребления в качестве питьевой, так и для различных сельскохозяйственных и бытовых нужд [5].

Важность добычи воды из воздуха несомненна, и это в первую очередь касается засушливых районов, где других источников пресной воды просто нет [6]. Это касается как постоянного водоснабжения, так и обеспечения водой районов, пострадавших от стихийных бедствий [7–9]. Кроме упомянутых выше важных особенностей добычи воды из воздуха, можно также указать, что такой способ добычи воды по своей природе децентрализован, что делает его практически незаменимым при обеспечении питьевой водой при создании мелко-масштабного производства питьевой воды в бедных и слабо развитых странах [10]. Причиной более 2 млн смертей в год является низкая гигиена и отсутствие канализации – т.е. в конечном счете отсутствие чистой пресной воды [11–12]. Кроме того, наличие чистой пресной воды – это фактор экономического развития районов, которые удалены от обычных источников воды, таких как реки, озера, родники и др. Причем во многих таких районах годовое количество осадков совсем незначительно [13–15]. Последствия стихийных бедствий, частота которых, как показывает статистика, постоянно нарастает, ставят перед спасателями первоочередную задачу – обеспечение населения пострадавших районов питьевой водой [16]. Обычно доставка воды в такие районы осуществляется в таких емкостях, как бутылки и цистерны. Недостаток таких способов доставки заключается в том, что, во-первых, емкости ограничены по объему, во-вторых, всегда возникают проблемы с непрерывностью доставки воды из-за ее дороговизны. То есть технологии обеспечения пресной водой таких районов должны быть иными, более практичными и экономически целесообразными. Решить эту проблему могут позволить в основном два подхода: опреснение воды, содержащей соли, или сбор пресной воды непосредственно из атмосферы. Выбор необходимого метода

определяется в основном экономическими соображениями, наличием источника воды. К основным технологиям опреснения воды, содержащей соли, можно отнести такие, как дистилляция, выпаривание росы, обратный осмос и электродиализ [17–18]. Однако малые производства, опресняющие воду, экономически нерентабельны, так как требуют наличия вблизи источников соленой воды, необходимость использования квалифицированных кадров для обслуживания производства. Все сказанное значительно сужает возможности использования опреснительных систем для целей обеспечения пресной водой [18–20]. В этом отношении методы получения пресной воды из атмосферы являются более универсальными и, что не менее важно, легко совместимыми с возобновляемыми источниками энергии, такими как солнечная энергия и энергия ветра [21].

Высокая ценность и насущная необходимость извлекаемой из атмосферы воды несомненна [22–24]. Однако практическое использование в промышленных масштабах систем получения воды из атмосферы до сих пор не нашло широкого применения, что является значительным тормозящим фактором в развитии таких систем. Если говорить об основных факторах, определяющих эффективность и экономическую целесообразность систем получения пресной воды из атмосферы, то к ним можно отнести следующие требования: она должна быть эффективной, дешевой, масштабируемой, широкополосной и достаточно стабильной, чтобы работать в течение всего года или, на крайний случай, сезона дождей. На сегодня пока нет ни одной системы получения воды из атмосферы, которая удовлетворяла бы все этим требованиям одновременно. Термодинамический взгляд на эту проблему дает однозначный ответ – процесс получения воды из атмосферы энергетически неэффективен.

Для понимания различных методов получения воды из атмосферы необходимо опираться на основы термодинамики и провести оценку эффективностей различных методов получения воды из атмосферы. Можно провести оценку и для одного метода получения воды из атмосферы, например метода сорбции. Упрощенно работу любой системы по добыче пресной воды из атмосферы можно разделить на два этапа: захват водяного пара из воздуха и конденсация этого пара до состояния жидкой влаги. Естественно, что и процесс захвата водяного пара из атмосферы, и дальнейшая ее конденсация требуют определенных энергетических затрат. И на этом этапе луч-

шими источниками энергии являются возобновляемые источники, такие как солнечная и ветровая энергии. Это обусловлено экономическими затратами и экологическими причинами. Величина эффективности работы систем по добыче пресной воды из атмосферы обычно определяется тремя факторами [19, 20]: количество воды, получаемой ежесуточно с единицы площади системы сбора; количество энергии, затрачиваемой на получение единицы массы воды; показатель рекуперации воздуха, подаваемого в систему. Показатель количества воды, получаемой ежесуточно с единицы площади коллектора системы сбора, обычно используется для измерения водоотдачи пассивных систем получения воды из атмосферного воздуха (подразумевается отсутствие энергопотребления). Показатели количества энергии, затрачиваемой на получение единицы массы воды и рекуперацию воздуха, подаваемого в систему, обычно используют для оценки энергетической эффективности и степени конденсации водяного пара в активных системах получения воды из атмосферного воздуха. Если для сбора воды используется метод ее прямого охлаждения, то показатели количества энергии, затрачиваемой на получение единицы массы воды  $E$  и рекуперации воздуха, подаваемого в систему  $R$ , могут быть определены следующим образом:

$$E = \frac{Q_{\text{конд}}}{m_{\text{вода}}} \approx C_p \left( \frac{\xi_T}{\xi_d} \right) \left( \frac{T_1 - T_{\text{конд}}}{\zeta_1 - \zeta_{\text{конд}}} \right) + h_{\text{конд}},$$

$$R = \xi_d \left( 1 - \frac{\zeta_{\text{конд}}}{\zeta_1} \right).$$

Здесь  $T_1$  и  $\zeta_1$  – значения температуры и показателя влажности воздуха на входе в конденсирующее устройство соответственно;  $T_{\text{конд}}$  – значение температуры, при которой происходит конденсация водяного пара;  $m_{\text{вода}}$  – количество воды, приходящейся на единицу массы воздуха (кг/кг);  $\xi_T$  и  $\xi_d$  – коэффициенты теплообмена и массового обмена конденсирующего устройства соответственно. Общее количество тепла  $Q_{\text{конд}}$ , удаляемого из влажного воздуха, складывается из двух составляющих: первая составляющая определяется изменением температуры влажного воздуха; вторая составляющая связана с энтальпией конденсации  $h_{\text{конд}}$ . Несомненно, что меньшее значение составляющей, определяемой изменением температуры влажного воздуха, может привести к меньшему  $E$ . Это предполагает, что входящий в систему добычи воды из атмосферного воздуха влажный

воздух имеет более высокую относительную влажность. В работе [25] был рассмотрен похожий коэффициент  $KL$ , определяющий степень отбора воды из воздуха. Между показателем количества энергии, затрачиваемой на получение единицы массы воды  $E$  и  $KL$ , существует простая связь:  $E \times KL = h_{\text{конд}}$ . Отталкиваясь от определений  $E$  и  $R$ , можно сделать вывод, что оптимальным режимом для получения воды из атмосферного воздуха являются низкое  $T_{\text{конд}}$  и входящий воздух, для которого  $T_1$  – низкое, а  $\zeta_1$  – высокое.

Целью данной статьи является анализ исторических и современных разработок технологий получения пресной воды из атмосферного воздуха с целью выбора методов, обладающих наибольшим потенциалом для их широкого внедрения.

#### *Методы получения пресной воды из атмосферного воздуха*

Форма присутствия воды в атмосферном воздухе определяет методы и технологии получения пресной воды из воздуха. Первый метод основан на технологиях создания искусственного дождя, т.е. в конечном счете на сборе дождевой воды. Второй, широко практикуемый метод основан на технологиях получения пресной воды из тумана [26–28]. И, наконец, получение воды в виде росы, т.е. сбор росы [29]. Искусственное изменение погоды посредством опрыскивания облаков соответствующими химикатами и создание искусственного дождя может вызвать обильные осадки. Правда, эти осадки происходят в основном только на уровне тропосферы, где часто присутствуют насыщенные водяными парами облака. Однако экспериментальных подтверждений возможности вызвать такие осадки известными и хорошо контролируемыми методами на уровне земной поверхности на сегодняшний день нет [26–27]. В отличие от методов создания искусственных дождей, технологии сбора воды посредством обработки тумана хорошо отработаны. Эти технологии широко используются в засушливых районах и позволяют в значительной мере решать проблемы снабжения питьевой водой [6]. Получение росы и ее последующий сбор можно осуществить посредством пропускания воздуха, желательного влажного, над предварительно охлажденной поверхностью. Важным условием появления росы является то, что температура охлажденной поверхности должна быть ниже точки росы воздуха в данном месте и при данных условиях.

Компенсирование нехватки пресной воды посредством получения ее из водяно-

го пара, присутствующего в тумане, легче всего реализовать, и для этого существуют отработанные технологии в прибрежных районах с недостатком влаги. Наиболее широко распространенный метод сбора водяного пара, присутствующего в тумане, это использование полотна в виде сетки. Поверхность сетки обычно располагают нормально направлению ветров, которые дуют в данном районе, что приводит к тому, что капли воды из тумана прижимаются к сетке и в конечном счете застревают в ней. При достаточно длительном воздействии ветра и тумана капли разрастаются до тех пор, пока под действием силы тяжести не стекают по желобам в расположенные снизу резервуары для воды. В 1957 г. на севере Чили были проведены первые масштабные и убедительные эксперименты по использованию подобных сеток для сбора воды из тумана [30]. В работе [27] представлены результаты, которые развили идеи, предложенные в работе [30], но масштаб экспериментов оказался значительно большим. Эксперименты были проведены в районах, которые выбирались по принципу – районы должны быть засушливыми и прибрежными. Были выбраны пустыни Западной Африки, Южной Америки и Ближнего Востока вблизи побережий морей и океанов.

Успешность рассмотренных выше экспериментов по сбору воды из водяного пара, присутствующего в тумане, подтолкнула многих исследователей по всему миру провести подобные работы практически в промышленных масштабах [31]. Были выяснены наиболее оптимальные условия, при которых возможен выход воды на уровне экономической рентабельности: наличие водяных паров в тумане в диапазоне от 0,2 до 0,6 г/м<sup>3</sup>, коэффициент улавливания капель воды не меньше 60% при скорости ветра не меньше 4 м/с [32]. Результаты всех этих экспериментов позволили создать системы, позволяющие получать в засушливых районах воды не менее 4–8 г/сутки с одного квадратного метра сетки [31, 32]. Важным моментом при получении воды является место расположения систем получения воды из тумана. Все вышерассмотренные проекты располагали свои системы добычи воды вдали от жилых поселений. Это приводило к необходимости проводить трубопроводы от места сбора воды к жилым поселениям. В экономической составляющей систем получения воды стоимость проведения трубопровода от места сбора воды к жителям оказалась основной, причем это также усложняло всю систему из-за необходимости преодолевать гидротехнические проблемы. В работе [33] проведено исследова-

ние возможности расположения систем сбора воды из тумана в непосредственной близости от жилых построек. В работе [34] показано, что система сбора воды из тумана может быть достаточно эффективной и экономически целесообразной, если ее разместить в районах, где туман является достаточно частым и регулярным явлением, причем длительность его наличия должна быть относительно большой. Хорошо удовлетворяют этим критериям, применительно к засушливым районам, высокогорные туманы, которые содержат большое количество водяных паров. Важным фактором эффективности сбора воды является наличие ветра в местах расположения систем сбора воды из тумана.

Если ввести коэффициент эффективности сбора воды из тумана как отношение количества воды, стекающего по сетке в желоба, к общему количеству воды переносимого ветром через поверхность сетки в виде капель воды, то выясняется, что этот коэффициент довольно низкий во всех современных системах сбора воды [31]. На снижение рассмотренного коэффициента сильно влияют два фактора, которые зависят от площади сетки, через которую переносятся капли воды тумана под действием ветра: это возможный унос ветром уже осевших на сетке капель и, если капли не уносятся, то происходит забивание ячеек сетки этими каплями. При проектировании систем сбора воды из тумана проектировщики сталкиваются с дилеммой. Если взять грубую сетку с крупными ячейками, то такая сетка пропускает мелкие капли, что резко понижает эффективность системы сбора воды. Если же взять мелкоячеистую сетку, то возникает проблема засорения сетки каплями воды. Решить проблему засорения можно используя методы супергидрофобной обработки. Правда, такая обработка не обладает достаточной долговечностью. В работе [35] предложен довольно эффективный метод решения указанной проблемы. Авторы использовали в своем проекте вместо крестообразной сетки вертикально расположенные, натянутые, как струны гитары, проволоки. В работе [36] предложен оригинальный формат сетки в виде паутины. Причем паутина соткана таким образом, что вода по ней стекает в заданном направлении. Для этих сеток использовалась не металлическая проволока, а дешевые полые волокна, что значительно снизило их стоимость. Предложенные схемы, несомненно, обладают достаточно высокой эффективностью, в них заложен хороший потенциал, однако пока все результаты по ним получены в строго контролируемых лабора-

торных условиях, а необходимы результаты, полученные в полевых условиях. Полевые условия могут значительно отличаться от условий лаборатории.

Хорошей и достаточно эффективной заменой метода получения воды из тумана может быть сбор воды в виде росы [37–39]. Главное преимущество этого метода получения воды – это отсутствие его зависимости от климата и географии места расположения системы, в отличие от метода получения воды из тумана. С экономической точки зрения этот метод также оказывается более рентабельным, чем создание искусственных дождей в малооблачных и засушливых районах. Сбор росы до последних лет был в основном сосредоточен на излучающих конденсирующих устройствах пассивного типа [40]. Такие устройства не требуют дополнительных затрат энергии. Однако такие устройства способны работать только в ночное время, что обусловлено тем фактором, что в дневное время поверхность нагревается до более высоких температур, чем окружающая среда.

Обобщенную и экспериментально обоснованную теорию эффективных излучающих конденсирующих устройств предложили исследователи в работах [3, 4]. Полученные по всему миру экспериментальные результаты и их теоретическое обобщение позволили выработать международные стандарты по основным параметрам сбора росы – это и методология, и приборы, используемые при сборе росы. В качестве одного из этих стандартов предлагается использовать для сбора росы специальную белую пленку, изготовленную из полиэтилена низкой плотности. Указанная полиэтиленовая пленка обладает высокой гидрофильностью, что резко снижает размеры капель воды, при которых начинается процесс конденсации. Кроме того, материал обладает высоким коэффициентом излучения в ближней инфракрасной области, т.е. обеспечивает достаточно быстрое охлаждение под пленкой. Данные параметры являются важнейшими при формировании росы. Теоретический предел образования росы только за счет охлаждения посредством излучения достигает 0,9 кг/сутки с одного квадратного метра. Практические значения выхода росы в районах, характеризующихся сильной засушливостью, не превышают для лучших систем сбора воды 0,35–0,65 кг/сутки с одного квадратного метра площади поверхности. Если обобщить полученные экспериментальные результаты, то можно сделать вывод, что процесс получения воды через формирование росы ограничен скоростью потери тепла посредством из-

лучения, погодными условиями на момент сбора росы и в какой-то мере особенностями поверхности в точке сбора. Погодные условия достаточно сильно определяют уровень теплообмена между поверхностью и воздухом.

При разработке эффективных промышленных методов кондиционирования воздуха были предложены во множестве различные активные методы формирования росы и сбора воды [38]. Все эти методы требуют дополнительных затрат энергии. Хотя первые активные методы формирования росы были предложены еще в 1930-х гг., начали развиваться они только после 1980-х гг., с широким внедрением эффективных промышленных методов механического охлаждения воздуха. В настоящее время именно активные методы конденсации воды получают самое широкое применение в районах не только с недостатком питьевой воды, но и в районах, где качество такой воды низкое. Работа активных систем конденсации воды аналогична работе обычных осушителей воздуха. Среди работ, исследующих возможности использования активных методов конденсации воды встречаются работы, сообщающие о слишком высоком потреблении энергии систем конденсации воды [41]. Однако, как показывает анализ этих работ, это связано со слабым процессом теплообмена и малым количеством воды, получаемой небольшими установками. В работах [42] рассмотрены конструкции систем кондиционирования воды активного типа. Рассмотрены модели переносного вида производительностью до 5 л/сутки и стационарные промышленного типа, используемые для сельскохозяйственных целей, производительностью до 250000 л/сутки. Конструкционные особенности систем кондиционирования воздуха активного типа определяют потребление ими энергии. На сегодняшний день промышленные системы получения воды из воздуха используют в основном обычные, хорошо отработанные технологии кондиционирования воздуха, причем среднее потребление электрической энергии находится в пределах от 0,6 до 0,8 кВт·ч/кг. Наилучшая на сегодняшний день эффективность систем получения воды из воздуха достигает 0,25 кВт·ч/кг [43]. Добиться улучшения одной из важнейших характеристик, влияющих на повышение эффективности систем получения воды из воздуха, понижения температуры влажного воздуха можно посредством прямого расширения воздуха в детандере. Данный подход является более простым и во многих случаях более эффективным. Теоретический анализ возможности использования расширителя

был проведен в работе [44]. Результатом проведенного анализа стали разработки нескольких прототипов экспериментального характера.

Энергетические затраты при получении воды из воздуха активными методами довольно высокие при использовании энергии, полученной из ископаемого топлива. Поэтому было предложено множество разработок, использующих в качестве источника энергии возобновляемые источники, такие как солнце или ветер [45]. Различными исследователями было предложено два основных метода получения воды из воздуха, которые получили высокую оценку: один – это метод, использующий сорбцию, регенерацию и конденсацию [38], второй метод – это метод сбора росы сорбционным охлаждающим устройством, использующим солнечную энергию [38]. Метод, использующий сорбцию, регенерацию и конденсацию – это один из самых старых методов. В этом методе используются поглотители влаги для сбора влаги из воздуха в тени. Следующий шаг – это вытяжка воды из поглотителя влаги на солнце. В результате вытяжки образуется водяной пар, который конденсируют и собирают в виде жидкости. Поглотитель влаги, из которого удалена вода, повторно охлаждается в тени и используется для дальнейших циклов улавливания воды. В указанном цикле предпочтительней всего было бы использовать жидкий осушитель. Однако охлаждение реактивированного раствора задача достаточно сложная, требующая более низких температур и больших охлаждающих поверхностей. В работе [41] предлагается модификация рассмотренной выше системы получения воды из воздуха. Материалы, поглощающие влагу, используются для улавливания влаги из воздуха только в ночное время, а процесс отбора влаги из этих материалов происходит в дневное время с использованием солнечной энергии. В данном случае материал, поглощающий влагу, на этапе поглощения воды может охлаждаться непосредственно прохладным ночным воздухом в течение всей ночи. На сегодняшний день представлены три базовых типа систем получения воды, использующих сорбцию, регенерацию и конденсацию. Первый тип – это обычная застекленная теплица, которую иногда называют солнечной батареей [32–33]. В ночное время створки стеклянного покрытия теплицы раскрываются, внутрь теплицы подается внешний влажный воздух (подача осуществляется за счет естественной либо принудительной конвекции). Материал, поглощающий влагу, отбирает ее у влажного воздуха. В дневное

время створки закрываются, солнечное тепло проникает внутрь теплицы, поглотитель влаги нагревается, вода испаряется и конденсируется на стеклянных стенах теплицы или специальном конденсирующем устройстве, который работает только от внешнего охлаждения.

Получение воды с помощью росы с использованием промышленных систем охлаждения на основе сорбции можно проводить круглые сутки, при условии, что они состыкованы с системами накопления тепла. В системах, использующих метод прямого охлаждения при сборе росы, данная технология является преобладающей.

Конденсаторы, использующие в качестве источников энергии фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии в электрическую [30–31], в основном используются в портативных устройствах получения воды из воздуха в специальных случаях в производствах с низким уровнем потребности воды, так как имеют небольшой объем и низкую стоимость. Так, например, в работе [34] рассмотрен генератор пресной воды, работающий от фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии, индивидуального пользования, который можно использовать при перемещении в засушливых и пустынных районах.

Неожиданный и интересный метод получения воды из воздуха связан с системами вентиляции, кондиционирования и в какой-то мере даже с отоплением. Если рассматривать системы кондиционирования воздуха в летнее время, то видно, что воздух в такой системе охлаждается обычно ниже точки росы. То есть в системах кондиционирования образуется много конденсированной воды, которая обычно выбрасывается. Иными словами, такая конденсированная вода просто оказывается в системе городской канализации. Если же состыковать систему кондиционирования и систему сбора воды, то решаются сразу две проблемы – охлаждение воздуха и получение пресной воды, причем энергетические затраты остаются в тех же пределах. Такое рассмотрение систем вентиляции, отопления и кондиционирования воздуха позволяет получать пресную воду из воздуха бесплатно, как побочный продукт работы этих систем.

### Заключение

Технологии получения воды из воздуха можно свести к трем основным типам: получение воды прямым методом, посредством конденсации воды; увеличение концентрации водяного пара посредством использования мембран или материалов,

поглощающих влагу; получение пресной воды, как побочного продукта работы систем вентиляции, отопления и кондиционирования воздуха. В свою очередь, и метод увеличения концентрации пара с использованием мембран и осушителей, и метод конденсации водяного пара можно разделить на две подгруппы: пассивные методы, без использования внешних источников энергии, и активные, использующие дополнительные внешние источники энергии. В каждом отдельном случае выбор необходимого метода получения воды из воздуха зависит от таких факторов, как региональные климатические условия и экономическая необходимость – капитальные, эксплуатационные и энергетические затраты.

За последние несколько десятилетий было проведено множество исследований, на основе которых были разработаны несколько модификаций систем сбора воды из воздуха, в которых были учтены воздействия различных климатических и погодных условий, материалов и конструкционных особенностей базовых коллекторов, были значительно улучшены такие характеристики, как продуктивность и эффективность использования воды. И тем не менее, даже после всех этих модификаций использование традиционных устройств получения воды из атмосферного воздуха не пошло дальше мелкомасштабного производства питьевой воды и снабжения районов, пострадавших от стихийных бедствий. Это совсем далеко от того, что ожидали от технологий получения воды из воздуха – промышленное производство воды с использованием энергетически эффективных технологий. Получение воды из тумана – достаточно эффективный способ добычи воды, однако его существенный недостаток – сильное ограничение по месту использования. Устройства сбора воды, в котором происходит конденсация водяных паров за счет охлаждения при излучении энергии в окружающую среду, при отсутствии внешних источников энергии имеют низкое значение удельного выхода воды, получаемого в сутки с единицы площади коллектора. Системы сбора воды на базе сорбции пассивного типа также имеют низкое значение удельного выхода воды, получаемого в сутки с единицы площади коллектора, из-за невысокого значения коэффициента рекуперации подаваемого воздуха. Устройства получения воды из воздуха, использующие промышленные системы кондиционирования воздуха для охлаждения, потребляют большое количество энергии на единицу массы продукции, что напрямую связано с низким значением КПД промышленных систем

кондиционирования воздуха. Тем не менее устройства получения воды из воздуха сорбционного типа, использующие в качестве внешнего источника солнечную энергию, т.е. конденсирующие устройства активного типа, обладают значительным потенциалом из-за их компактности, эффективности и широкой приспособляемости.

### Список литературы

1. William G.E., Mokhamed M.Kh., Fatouh M. Desiccant system for water production from humid air using solar energy. *Energy*. 2015. No. 90. P. 1707–1720.
2. Kumar M., Yadav A. Experimental investigation of solar powered water production from atmospheric air by using composite desiccant material. *Desalination*. 2015. No. 367. P. 216–222.
3. Kim Kh., Yang S., Rao S.R. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight. *Science*. 2017. No. 356. P. 430–434.
4. Bergmair D. Design of a System for Humidity Harvesting Using Water Vapor Selective Membranes. *Energy*. 2015. No. 92. P. 2021–2030.
5. Bergmair D., Metz S.J., de Lange Kh.C. A low pressure recirculated sweep stream for energy efficient membrane facilitated humidity harvesting. *Sep. Purif. Technol.* 2015. No. 150. P. 112–118.
6. Woods J. Membrane processes for heating, ventilation, and air conditioning. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014. No. 33. P. 290–304.
7. Bergmair D., Metz S.J., de Lange Kh.C. System analysis of membrane facilitated water generation from air humidity. *Desalination*. 2014. No. 339. P. 26–33.
8. Yin Y., Qian J., Zhang X. Recent advancements in liquid desiccant dehumidification technology. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014. No. 31. P. 38–52.
9. Bui D.T., Nida A., Ng K.C. Water vapor permeation and dehumidification performance of poly(vinyl alcohol)/lithium chloride composite membranes. *J. Membr. Sci.* 2016. No. 498. P. 254–262.
10. Bui T.D., Wong Y., Thu K. Effect of hygroscopic materials on water vapor permeation and dehumidification performance of poly(vinyl alcohol) membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. No. 134. P. 640–643.
11. Magrini A., Cattani L., Cartesegna M. Production of water from the air: the environmental sustainability of air-conditioning systems through a more intelligent use of resources. The advantages of an integrated system. *Energy Procedia*. 2015. No. 78. P. 1153–1158.
12. Dalai P., Nanda P., Mund C. An experimental study on water harvesting from a modified window air-conditioner. *Energy Procedia*. 2017. No. 109. P. 253–260.
13. Joshi V.P., Joshi V.S., Kothari Kh.A. Experimental investigations on a portable fresh water generator using a thermoelectric cooler. *Energy Procedia*. 2017. No. 109. P. 161–166.
14. Liu S., He W., Hu D. Experimental analysis of a portable atmospheric water generator by thermoelectric cooling method. *Energy Procedia*. 2017. No. 142. P. 1609–1614.
15. Zhang S., Huang J., Chen Z. Bioinspired special wettability surfaces: from fundamental research to water harvesting applications. *Small*. 2017. No. 13. P. 1602992.
16. Cao M., Ju J., Li K. Facile and large-scale fabrication of a cactus-inspired continuous fog collector. *Adv. Funct. Mater.* 2014. No. 24. P. 3235–3240.
17. Gürsoy M., Harris M.T., Carletto A. Bioinspired asymmetric an isotropic (directional) fog harvesting based on the arid climate plant *Eremopyrum orientale*. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. No. 529. P. 959–965.

18. Gürsoy M., Harris M.T., Downing J.O. Bioinspired fog capture and channel mechanism based on the arid climate plant *Salsola crassa*. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2017. No. 529. P. 195–202.
19. Park K.-C., Kim P., Grinthal A. Condensation on slippery asymmetric bumps. *Nature*. 2016. No. 531. P. 78–82.
20. Shang L., Fu F., Cheng Y. Bioinspired multifunctional spindle-knotted microfibers from microfluidics. *Small*. 2017. No. 13. P. 1600286.
21. Gido B., Friedler E., Broday D.M. Liquid-desiccant vapor separation reduces the energy requirements of atmospheric moisture harvesting. *Environ. Sci. Technol.* 2016. No. 50. P. 8362–8367.
22. Beysens D., Clus O., Mileta M. Collecting dew as a water source on small islands: the dew equipment for water project in Bis-evo (Croatia). *Energy*. 2012. No. 32. P. 1032–1037.
23. Alnaser W.E., Barakat A. Use of condensed water vapour from the atmosphere for irrigation in Bahrain. *Appl. Energy*. 2011. No. 65. P. 13–18.
24. Sharan G. Harvesting dew with radiation cooled condensers to supplement drinking water supply in semi-arid. *IJSLE*. 2011. No. 6. P. 130–150.
25. Sharma D.C. How Indian scientists have started harvesting potable drinking water from dew. *Appl. Energy*. 2017. P. 34–41.
26. Jacobs A.F.G., Heusinkveld B.G., Berkowicz S.M. Passive dew collection in a grassland area, The Netherlands. *Atmos. Res.* 2011. No. 87. P. 377–385.
27. Clus O., Ouazzani J., Muselli M. Comparison of various radiation cooled dew condensers using computational fluid dynamics. *Desalination*. 2012. No. 249. P. 707–712.
28. Sharan G., Clus O., Singh S. A very large dew and rain ridge collector in the Kutch area (Gujarat, India). *J. Hydrol.* 2011. No. 405. P. 171–181.
29. Mokhamed M. Kh., William G.E., Fatouh M. Solar energy utilization in water production from humid air. *Sol Energy*. 2017. No. 148. P. 98–109.
30. Davtalab R., Salamat A., Oji R. Water harvesting from fog and air humidity in the warm and coastal regions in the south of Iran. *Irrig. Drain.* 2013. No. 62. P. 281–288.
31. Schemenauer R.S., Joe P.I. The collection efficiency of a massive fog collector. *Atmos. Res.* 2011. No. 124. P. 53–69.
32. Regalado C.M., Ritter A. The design of an optimal fog water collector: a theoretical analysis. *Atmos. Res.* 2016. No. 178. P. 45–54.
33. Seo D., Lee J., Lee C. The effects of surface wettability on the fog and dew moisture harvesting performance on tubular surfaces. *Sci. Rep.* 2016. No. 6. P. 24276.
34. Azad M.A.K., Ellerbrok D., Barthlott W. Fog collecting biomimetic surfaces: influence of microstructure and wettability. *Bioinspir. Biomim.* 2015. No. 10. P. 016004.
35. Rajaram M., Heng X., Oza M. Enhancement of fog-collection efficiency of a Raschel mesh using surface coatings and local geometric changes. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2016. No. 508. P. 218–229.
36. Domen J.K., Stringfellow W.T., Camarillo M.K. Fog water as an alternative and sustainable water resource. *Clean. Technol. Envir.* 2014. No. 16. P. 235–249.
37. Brown P.S., Bhushan B. Bioinspired materials for water supply and management: water collection, water purification and separation of water from oil. *Philos. Trans. Royal Soc. A*. 2016. No. 374. P. 1–15.
38. Zheng Y., Bai H., Huang Z. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature*. 2011. No. 463. P. 640–643.
39. Исманов Ю.Х., Джаманкызов Н.К., Тынышова Т.Д., Алымкулов С.А. Восстановление бесчелевой радужной голограммы когерентной волной // Материалы VII Международной конференции по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 596–597.
40. Исманов Ю.Х. Интерферометрия на основе метода бесчелевой радужной голографии // Вестник КГУСТА. 2015. № 4 (40). С. 194–198.
41. Исманов Ю.Х., Исмаилов Д.А., Жумалиев К.М., Алымкулов С.А. Эффект саморепродуцирования в голографии // Материалы VI Международной конференции по фотонике и информационной оптике: сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2017. С. 646–647.
42. Исманов Ю.Х., Тынышова Т.Д., Алымкулов С.А. Использование приближения Френеля для расчета распределения светового поля, прошедшего сквозь решетку // Вестник КГУСТА. 2017. № 3 (57). С. 171–178.
43. Исманов Ю.Х., Тынышова Т.Д., Абдулаев А.А. Моделирование оптической системы, работающей при некогерентном освещении // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 3. С. 98–102.
44. Исманов Ю.Х. Восстановление изображения волнами различной длины // Известия Национальной Академии наук Кыргызской Республики. 2015. № 4. С. 30–33.
45. Ismanov Y.Kh., Tynyshova T.D., Aidaraliev Z.K. Wide-range holographic interferometer. *Optical Engineering*. 2018. Vol. 57. No. 12. 124106. DOI: 10.1117/1.OE.57.12.124106.

## СТАТЬИ

УДК 615.01

**АНАЛИЗ РЕКЛАМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЛЕКАРСТВЕННЫЕ  
ПРЕПАРАТЫ ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ И МЕДИЦИНСКИХ  
РАБОТНИКОВ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ****<sup>1</sup>Эрмекова Д.У., <sup>2</sup>Жумагулова Ж.О., <sup>1</sup>Мурзабаева Э.Б., <sup>3</sup>Сабирова Т.С., <sup>1</sup>Исмаилов И.З.***<sup>1</sup>Институт химии и фитотехнологии Национальной академии наук Кыргызской Республики,  
Бишкек, e-mail: dinaermekova.de@gmail.com, elusya\_kg@mail.ru, ism-isa@mail.ru;**<sup>2</sup>Департамент лекарственных средств и медицинских изделий при Министерстве  
здравоохранения Кыргызской Республики, Бишкек, e-mail: z.jyldyz@mail.ru;**<sup>3</sup>Кыргызская Государственная медицинская академия им. И.К. Ахунбаева,  
Бишкек, e-mail: sabirova\_ts@mail.ru*

Реклама лекарственных препаратов широко распространена во многих странах мира и как самый доступный источник информации используется потребителями лекарств и специалистами здравоохранения. В статье приведены результаты анализа рекламных материалов на фармацевтическую продукцию за 2018–2020 гг., представленных в уполномоченный государственный орган, в компетенцию которого входит осуществление государственного регулирования сферы обращения лекарственных средств и медицинских изделий. Результаты исследования показали, что за анализируемый период на экспертную оценку было представлено 1118 рекламных материалов, из них 85 % составила реклама лекарственных препаратов. В количественном отношении поступившие рекламные материалы, ориентированные на население и медицинских работников, существенной разницы не имели. При выборе лекарств для самолечения для 22 % респондентов из числа потребителей лекарств определяющую роль играет реклама. Среди основных видов рекламы преобладает печатная реклама, составляя 41 %. Установлено, что реклама лекарственных средств и медицинских изделий в Интернете в Кыргызстане до сих пор не нашла широкого применения, ее доля составила всего 1 %. В топ-10 лидирующих фармакологических групп ЛП, рекламируемых населению и продвигаемых медицинским специалистам в Кыргызской Республике, лидирующее место занимает группа НПВС. Среди них по частоте рекламируемых препаратов первое место принадлежит ибупрофенсодержащим ЛП, второе место занимает кетопрофен и третье – парацетамол. Установлено, что в содержании рекламных материалов больше всего внимания уделяется вопросам эффективности, меньше – вопросам безопасности применения и ценовой доступности лекарств.

**Ключевые слова:** фармацевтический рынок, рекламные материалы, анализ, лекарственные средства

**ANALYSIS OF ADVERTISING MATERIALS ON DRUGS FOR THE POPULATION  
AND HEALTH WORKERS IN THE KYRGYZ REPUBLIC****<sup>1</sup>Ermeкова D.U., <sup>2</sup>Zhumagulova Zh.O., <sup>1</sup>Murzabaeva E.B., <sup>3</sup>Sabirova T.S., <sup>1</sup>Ismailov I.Z.***<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Phytotechnology of the National Academy of Sciences  
of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: dinaermekova.de@gmail.com;**<sup>2</sup>Department of Medicines and Medical Devices under the Ministry of Health  
of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: z.jyldyz@mail.ru;**<sup>3</sup>Kyrgyz State Medical Academy named after I.K. Akhunbaeva, Bishkek, e-mail: sabirova\_ts@mail.ru*

Advertising of drugs is widespread in many countries of the world and is used as the most accessible source of information by drug consumers and healthcare professionals. The article presents the results of the analysis of advertising materials for pharmaceutical products for 2018–2020, submitted to the authorized state body, whose competence includes the implementation of state regulation of the sphere of circulation of medicines and medical devices. The results of the study showed that during the analyzed period 1118 advertising materials were submitted for expert assessment, of which 85 % were advertising for medicinal products. In quantitative terms, the received advertising materials aimed at the population and medical workers did not have a significant difference. Advertising plays a decisive role in the choice of drugs for self-medication for 22 % of respondents among drug users. Print advertising prevails among the main types of advertising, accounting for 41 %. It was found that advertising of medicines and medical products on the Internet in Kyrgyzstan has not yet found widespread use, its share was only 1 %. In the top 10 leading pharmacological groups of drugs advertised to the public and promoted to medical professionals in the Kyrgyz Republic, the NSAID group occupies a leading place. Among them, in terms of the frequency of advertised drugs, the first place belongs to ibuprofen-containing drugs, the second place is occupied by ketoprofen and the third is paracetamol. It was found that in the content of advertising materials, most of all attention is paid to the issues of effectiveness, less to the issues of safety of use and the affordability of drugs.

**Keywords:** pharmaceutical market, advertising materials, analysis, medicines

По определению Всемирной организации здравоохранения, реклама фармацевтических продуктов включает в себя «все информационные действия производителей

и дистрибьюторов, результатом которых является побуждение к назначению, поставке, покупке и/или использованию лекарственных препаратов» [1].

Реклама служит обязательным условием реализации и важным инструментом конкурентной борьбы в условиях рыночной экономики. При этом реклама как один из основных методов продвижения лекарственных препаратов является сферой деятельности, в которой пересекаются интересы производителей лекарств, принципы этики, которыми должны руководствоваться врачи и фармацевты, а также нормы законодательства о рекламе.

Фармацевтическая промышленность тратит от 15 % до 25 % своего общего бюджета на рекламную деятельность, а в развивающихся странах, к которым относится и Кыргызстан, этот показатель еще выше. Известно, что агрессивное продвижение фармацевтических препаратов может представлять этическую угрозу профессионализму, поскольку такая деятельность способна повлиять на поведение врачей и фармацевтов при назначении лекарств, не принося пользу пациентам [2, 3].

К примеру, расходы на здравоохранение в США являются самыми высокими в мире и в 2016 г. составляли 3,3 трлн долларов США – 17,8% валового внутреннего продукта. Так, исследование, опубликованное в журнале American Medical Assn., представляет наиболее полный отчет о маркетинговых усилиях в сфере здравоохранения на сегодняшний день – с 1997 по 2016 гг. общие годовые расходы на рекламную деятельность фармацевтической продукции увеличились с 17,7 до 29,9 млрд долларов США. На маркетинг для медицинских работников приходилась самая высокая доля расходов, которая увеличилась с 15,6 млрд долларов в 1997 г. (88 % от общих расходов) до 20,3 млрд долларов в 2016 г. (68 % от общих расходов), при этом большая часть расходов была потрачена на маркетинг рецептурных лекарств [4, 5]. Резко

возросли и расходы на рекламу лекарств среди населения, эта сумма увеличилась с 2,1 млрд долларов (11,9 % от общих расходов) до 9,6 млрд долларов (32,1 % от общих расходов) [6, 7].

Цель исследования: анализ рекламных материалов на фармацевтическую продукцию, представленных в уполномоченный государственный орган, в компетенцию которого входит осуществление государственного регулирования сферы обращения лекарственных средств и медицинских изделий за период 2018–2020 гг.

### Материалы и методы исследования

Материалами исследования явились поступившие на согласование рекламные материалы на фармацевтическую продукцию за период 2018–2020 гг. При проведении данного исследования нами использовались методы наблюдения, сравнения, группировки, ранжирования, а также документального и структурно-логического анализа. Статистическая обработка данных производилась с использованием пакета Microsoft Excel и Microsoft Word.

### Результаты исследования и их обсуждение

Проведенное исследование позволило провести количественный и качественный анализ, а также сегментирование рекламных материалов по конечным потребителям и основным видам рекламных материалов, представленных в уполномоченный орган по рассмотрению рекламных материалов на фармацевтическую продукцию.

При изучении мнений респондентов – потребителей ЛП относительно источников информации при выборе лекарств для самолечения 22 % респондентов отметили, что при выборе ЛП для них большую роль играет реклама (рис. 1).

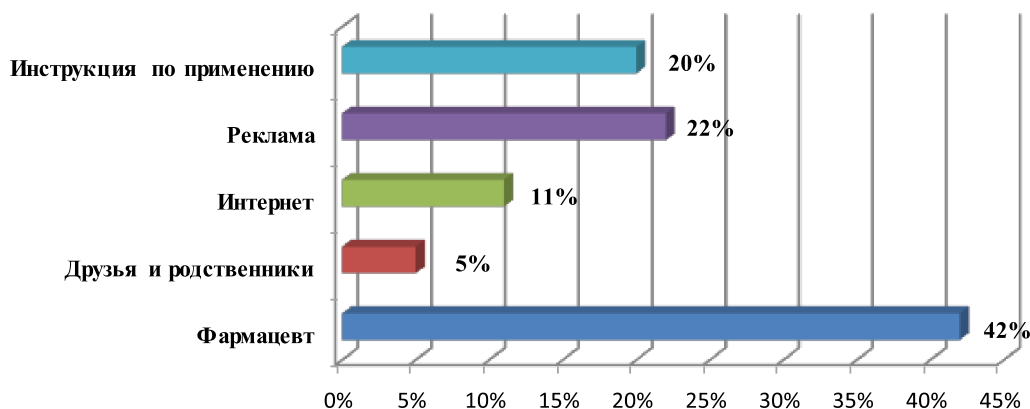


Рис. 1. Источники информации при выборе лекарственных средств для самолечения, n = 510

По данным исследования за трехлетний период (2018–2020 гг.), на экспертную оценку было представлено 1118 рекламных материалов, наибольшее количество которых (659) приходилось на 2018 г.

При сегментировании материалов по типу рекламируемых объектов было выявлено, что 85 % из них составляют рекламные материалы по лекарственным препаратам.

Результаты сегментирования по целевой аудитории показали небольшую разницу в количестве поступивших рекламных материалов – для населения были предназначены 536, а для медицинских работников – 582 (рис. 2).

При изучении вопроса относительно основных видов рекламы фармацевтической продукции за анализируемый период было

выявлено, что доминирующей была печатная реклама, составляя 41 % (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что в нашей стране до сих пор реклама лекарств и медицинских изделий в Интернете не нашла широкого применения, ее доля составила всего 1 %.

Рис. 4 наглядно демонстрирует топ-10 лидирующих фармакологических групп ЛП, рекламируемых населению и продвигаемых медицинским специалистам.

Как видно на рис. 4, нестероидные противовоспалительные средства (НПВС) занимают первую позицию (21 %) среди наиболее рекламируемых фармакологических групп ЛП. Далее идут средства, влияющие на ЦНС, – 10%; респираторные, противокашлевые средства занимают третью позицию с долей 8 %.

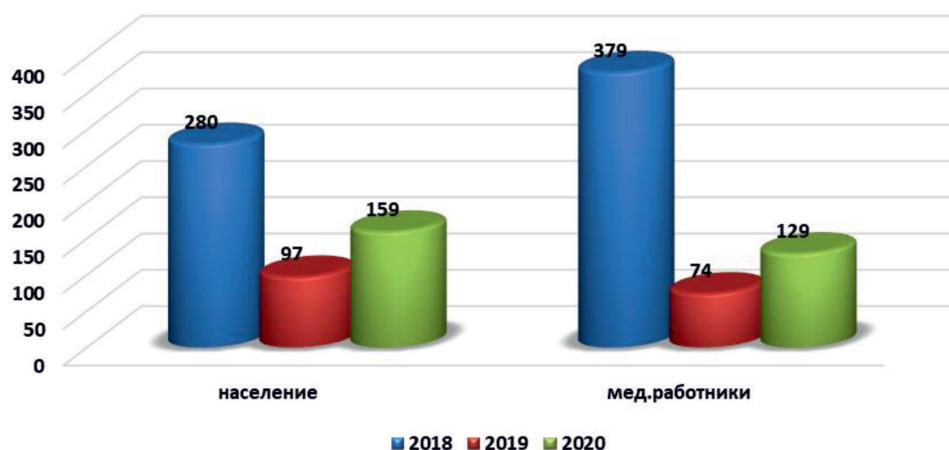


Рис. 2. Сегментирование рекламных материалов по целевой аудитории ( $n = 1118$ )



Рис. 3. Процентное соотношение представленных рекламных материалов за 2018–2020 гг. ( $n = 1118$ )

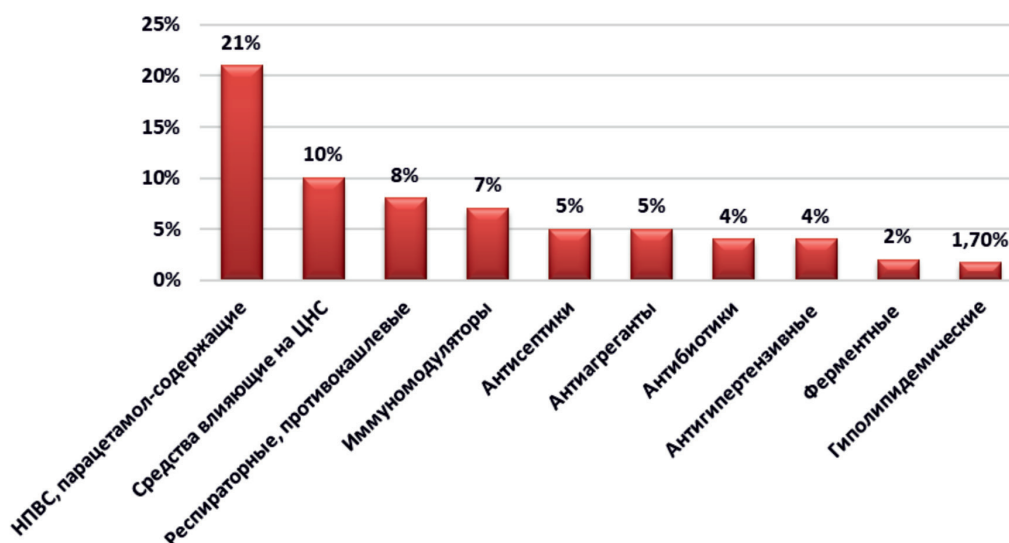


Рис. 4. Топ-10 рекламируемых фармакологических групп ЛП ( $n = 1118$ )

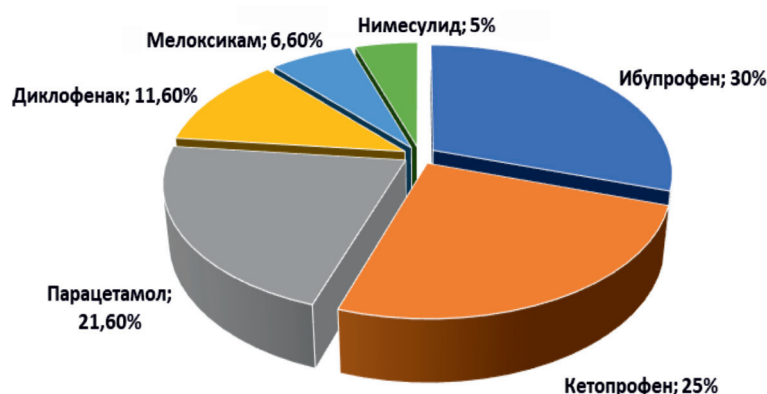


Рис. 5. Наиболее часто рекламируемые препараты из группы НПВС

При более детальном рассмотрении рекламных материалов на ЛП из группы НПВС были выявлены 3 наиболее часто рекламируемых препарата: ибупрофен-содержащие ЛП, доля которых составила 30 %, кетопрофен (25 %) и парацетамол (21,6 %) (рис. 5).

В ходе исследования было установлено, что основные усилия фармацевтических организаций по продвижению ЛП из группы НПВС направлены в основном на потребителей лекарств: доля рекламных материалов по НПВС, предназначенных для населения, составила 87%. Установлено, что рекламные материалы представлены исключительно зарубежными фармацевтическими компаниями.

Следующим этапом наших исследований был анализ информационно-рекламных материалов, предназначенных для населения по вышеуказанной группе препаратов, с целью изучения их соответствия минимальному рекомендованному перечню «Этических критериев продвижения ЛС на рынок», разработанному Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) для содействия рациональному использованию ЛП.

Результаты исследования показали, что по степени соответствия вышеуказанным этическим критериям печатные рекламные материалы показали наибольшую аналогию, чем непечатные (Интернет, СМИ, наружная реклама). Более подробно данная информация представлена в табл. 1, 2.

Таблица 1

Соответствие печатных рекламных материалов этическим критериям

| №  | Этические критерии продвижения ЛП на рынок           | Соответствие представленных рекламных материалов этическим критериям продвижения ЛП на рынок (%) |
|----|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | Торговое наименование и МНН                          | 100                                                                                              |
| 2. | Лекарственная форма                                  | 100                                                                                              |
| 3. | Схема лечения                                        | 100                                                                                              |
| 4. | Показания к применению                               | 100                                                                                              |
| 5. | Противопоказания, особые указания                    | 85                                                                                               |
| 6. | Нежелательные реакции                                | 90                                                                                               |
| 7. | Наименование и адрес производителя или поставщика ЛП | 100                                                                                              |
| 8. | Номер регистрационного удостоверения ЛП              | 100                                                                                              |

Таблица 2

Соответствие непечатных рекламных материалов этическим критериям

| №  | Этические критерии продвижения ЛП на рынок           | Соответствие представленных рекламных материалов этическим критериям продвижения ЛП на рынок (%) |
|----|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | Торговое наименование и МНН                          | 100                                                                                              |
| 2. | Лекарственная форма                                  | 100                                                                                              |
| 3. | Схема лечения                                        | 23                                                                                               |
| 4. | Показания к применению                               | 100                                                                                              |
| 5. | Противопоказания, особые указания                    | 12                                                                                               |
| 6. | Нежелательные реакции                                | 8                                                                                                |
| 7. | Наименование и адрес производителя или поставщика ЛП | 37                                                                                               |
| 8. | Номер регистрационного удостоверения ЛП              | 95                                                                                               |

Информация, представленная в табл. 1, демонстрирует, что представленные печатные рекламные материалы, а именно буклеты и лифлеты, почти полностью соответствуют этическим критериям. Следует отметить, что в данном случае производители, кроме представления информации по основным пунктам этических рекомендаций, помещают в информационно-рекламном носителе инструкцию по медицинскому применению препарата.

Ниже представлена информация по степени соответствия этическим критериям непечатных рекламных материалов (табл. 2).

Данные табл. 2 демонстрируют, что наименее упоминаемой информацией в непечатных рекламных материалах являются сведения по нежелательным реакциям, составляя всего 8%, противопоказания и особые указания составляют 12%, данные по схеме лечения представлены в 23% материалов.

### Выводы

Исходя из вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

1. Представленные на согласование рекламные материалы в 52% случаев пред-

назначены для специалистов здравоохранения.

2. На фармацевтическом рынке Кыргызстана рекламируются в основном ЛП – 85%.

3. Наиболее распространенным видом рекламы лекарственных средств и медицинских изделий ЛС в Кыргызской Республике является печатная реклама (41%), реклама в Интернете до сих пор не нашла широкого применения (1%).

4. Нестероидные противовоспалительные средства – доминирующая группа ЛП среди представленных рекламных материалов (21%).

5. Печатные рекламные материалы показали наибольшую аналогию с «Этическими критериями продвижения ЛП на рынок», разработанными ВОЗ, чем непечатные (Интернет, СМИ, наружная реклама).

### Список литературы

1. World Health Organization. Ethical criteria for medicinal drug promotion. Geneva: WHO, 1988.
2. Olson R., Dr. Randal S., Olson. Design critique: Putting Big Pharma spending in perspective [Electronic resource]. URL: <http://www.randalolson.com/2015/03/01/design-critique-putting-big-pharma-spending-in-perspective> (date of access: 15.08.2021).

3. Global Pharmaceutical Industry 2016 statistics. [Electronic resource]. URL: <http://www.hardmanandco.com/docs/default-source/sector-docs/life-sciences-documents/02.03.17-global-pharmaceutical-industry-2016-statistics.pdf> (date of access: 15.08.2021).
4. Drug Promotion – What We Know, What We Have Yet to Learn – Reviews of Materials in the WHO/HAI Database on Drug Promotion – EDM Research Series No. 032. Apps.who.int. 2017. [Electronic resource]. URL: <http://apps.who.int/medicinedocs/en/d/Js8109e> (date of access: 15.08.2021).
5. Spurling G.K., Mansfield P.R., Montgomery B.D., Lexchin J., Doust J., Othman N., et al Information from pharmaceutical companies and the quality, quantity, and cost of physicians' prescribing: a systematic review. PLoS Med. 2010. V. 10. P. e1000352.
6. Jacob N.T., Clin Br.J. Drug promotion practices: A review. Pharmacol. 2018. V. 84. P. 1659–1667.
7. Schwartz L.M., Woloshin S. Medical Marketing in the United States, 1997-2016. JAMA. 2019. V. 321(1). P. 80–96.

## СТАТЬИ

УДК 51-71:524.83

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ СПИРАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ГАЛАКТИК ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛ КОРИОЛИСА НА ЧЕТЫРЁХМЕРНОЙ ГИПЕРСФЕРЕ

Приходовский М.А.

*Томский университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, e-mail: prihod1@yandex.ru*

Исторически сложилось, что для построения формул сил Кориолиса в трёхмерном пространстве используется такая операция, как векторное произведение векторов. Однако для исследования аналогов сил Кориолиса при движении объектов в четырёхмерном пространстве данный метод не является применимым, так как обобщённое векторное произведение не является бинарной алгебраической операцией. В связи с тем, что видимое пространство трёхмерно, никогда ранее проблема описания действия сил Кориолиса при движении в пространствах размерности, большей трёх, не ставилась и соответствующий математический аппарат для этой цели не разрабатывался. В данной статье восполняется этот пробел, а именно, вводится метод вычисления сил Кориолиса для пространств любой размерности с помощью линейных операторов, исследуется влияние сил Кориолиса на объекты, движущиеся на вращающейся четырёхмерной гипертсфере. Оказывается, что многие явления, связанные с особенностями вращения галактик, которые наука на сегодняшний день относит к необъяснимым аномалиям, получают объяснение, если предположить, что видимое трёхмерное пространство является частью вращающейся четырёхмерной гипертсферы. Известна проблема тёмной материи, которая, согласно некоторым теориям, влияет на вращение галактик, однако она до настоящего времени не обнаружена. Единственная на настоящее время общепринятая в науке гипотеза состоит в том, что в масштабах галактик оказывают влияние только гравитационные силы, из данной гипотезы следует, что существует некая скрытая масса. Автор данной статьи предполагает вторую гипотезу, что влияет не неизвестная масса, а неизвестные ранее силы. В рамках данной статьи получает объяснение плоский характер ротационной кривой, без использования понятия тёмной материи. Также получают объяснение внегалактические аномалии: 1) синхронность периодов вращения галактик разного размера; 2) анизотропное расположение спиральных галактик с право- и левозакрученными спиралями; 3) синхронность вращения спутников больших галактик.

**Ключевые слова:** линейный оператор, силы Кориолиса, галактика

## MATHEMATICAL MODEL OF THE FORMATION OF THE SPIRAL STRUCTURE OF GALAXIES UNDER THE ACTION OF CORIOLIS FORCES ON A FOUR-DIMENSIONAL HYPERSPHERE

Prikhodovskiy M.A.

*Tomsk University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, e-mail: rihod1@yandex.ru*

Historically, such an operation as a vector product of vectors is used to construct the Coriolis force formulas in three-dimensional space. However, for the study of analogues of the Coriolis forces when moving objects in four-dimensional space, this method is not applicable, since the generalized vector product is not a binary algebraic operation. Due to the fact that the visible space is three-dimensional, the problem of describing the action of the Coriolis forces when moving in spaces of dimension greater than three has never been posed before, and the corresponding mathematical apparatus has not been developed for this purpose. This article fills this gap, namely, it introduces a method for calculating the Coriolis forces for spaces of any dimension using linear operators, explores the influence of the Coriolis forces on objects moving on a rotating four-dimensional hypersphere. It turns out that many phenomena associated with the peculiarities of the rotation of galaxies, which science today attributes to unexplained anomalies, get an explanation if we assume that the visible three-dimensional space is part of the rotating 4-dimensional hypersphere. There is a known problem of dark matter, which, according to some theories, affects the rotation of galaxies, but it has not yet been discovered. The only currently accepted hypothesis in science is that on the scale of galaxies only gravitational forces influence, from this hypothesis it follows that there is some hidden mass. The author of this article suggests the second hypothesis that it is not the unknown mass that affects, but previously unknown forces. In the framework of this article, the flat character of the rotation curve is explained, without using the concept of dark matter. Extragalactic anomalies are also explained: 1) synchronization of the rotation periods of galaxies of different sizes. 2) anisotropic arrangement of spiral galaxies with right- and left-handed spirals 3) synchronization of rotation of satellites of large galaxies.

**Keywords:** linear operator, Coriolis forces, galaxy*1. Актуальность темы*

В настоящее время существует множество открытых проблем в области космологии. В частности, до сих пор неизвестно, существуют ли пространства размерности большей трёх [1] или многомерные пространства являются лишь математической абстракцией. В связи с этим логично по-

ставить вопрос о существовании явлений, связанных с многомерной моделью пространства. Если наличие четвёртого пространственного измерения действительно имеет место, это может быть обнаружено по некоторым физическим явлениям, которые до настоящего времени считаются необъяснимыми космологическими анома-

лиями. Большое количество необъяснимых аномалий связано с происхождением, строением, движением галактик, а также их расположением в пространстве.

### 1.1. Проблема происхождения спиральной структуры галактик

Неясно происхождение спиральных рукавов. Неизвестно на сегодняшний день, почему большинство галактик имеют спиральную структуру, но при этом существуют также галактики, не обладающие спиральной структурой. Существует семь различных гипотез, отчасти противоречащих друг другу. «Столь большое число развиваемых в наши дни гипотез происхождения спиральных ветвей галактик показывает, что поставленная проблема не разрешена» [2]. Более того, в 2018 г. астрономов удивил новый открытый факт: на краю галактик оказались старые звезды, в противоположность существующим представлениям и ожидаемым результатам [3]. Кроме того, в [3] также отмечается недавно обнаруженный факт: все галактики, независимо от формы и размера, вращаются с периодом 1 миллиард земных лет. Такая синхронность также не имеет объяснения.

### 1.2. Проблема аномального характера вращения галактик, противоречащего законам Кеплера

В 1959 г. [4] для галактики M33, а позже, в 1970-х гг., и для других галактик был открыт факт аномального характера вращения. Ротационная кривая не убывает обратно пропорционально росту квадратного корня от расстояния, как следовало бы из законов Кеплера, а является почти плоской, то есть линейные скорости звёзд во всём диске галактики практически не отличаются друг от друга. Эта закономерность представлена на рис. 1, где по горизонтали указано расстояние от центра галактики (килопарсек), по вертикали скорость вращения (км/с).

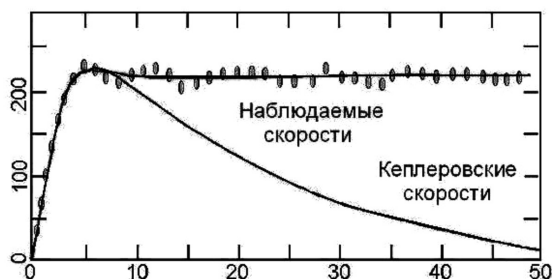


Рис. 1. Ротационная кривая: ожидаемая и фактическая

Более того, по другим данным, ротационная кривая даже несколько возрас-

тает по мере удаления от ядра галактики, что видно из известной диаграммы, представляющей скорости вращения звёзд в галактике M33:

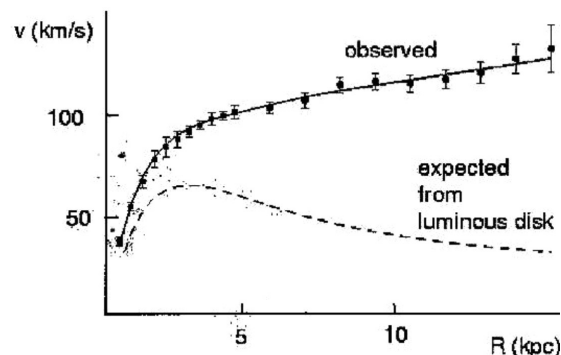


Рис. 2. Скорости вращения звёзд в галактике M33

Таким образом, скорость движения звёзд в галактике не убывает с ростом расстояния до центра галактики, в отличие от подобного изменения скоростей в планетарных системах. В связи с этим необъяснимы следующие явления:

А) Происхождение аномально большого вращательного момента и поддержание такого вращательного момента в течение длительного времени.

Б) Сохранение галактики как единой структуры. При таких линейных скоростях во внешней части диска, звёзды не были бы удержаны гравитацией и должны были уже давно покинуть галактику, рассеявшись в межгалактическое пространство, если бы не существовала либо некая скрытая масса, либо неизвестные дополнительные центростремительные силы.

В) Сохранение спиральной структуры галактик. Время обращения звёзд вокруг ядра галактики составляет сотни миллионов лет, а время существования галактик — миллиарды лет. Спиральные структуры за это время должны были полностью быть размыты и исчезнуть за счёт различий в угловых скоростях вращения звёзд вокруг ядра галактики.

### 1.3. Внегалактические парадоксы

#### 1.3.1. Проблема анизотропного расположения галактик в видимой части Вселенной.

Но ситуация не исчерпывается перечисленными выше проблемами. Существуют необъяснимые явления, связанные с глобальным расположением галактик в видимой части Вселенной. По данным анализа распределения галактик, проведённого группой профессора Майкла Лонго в рам-

ках проекта Galaxy Zoo [5, 6], в северной небесной полусфере более распространены левозакрученные спирали, а в южной – правозакрученные. Этот факт является одной из загадок космологии, ведь очевидно, что Земля, в силу ничтожности своей массы по сравнению с галактиками, не может оказывать влияние на то или иное распределение галактик. Тем более, не может оказывать такого влияния расположение земного экватора, связанное с вращением Земли вокруг своей оси. Поэтому логично предположить существование каких-либо ранее не известных космических сил, обуславливающих такое расположение галактик.

### 1.3.2. Синхронность периода вращения галактик.

В [3] также отмечается недавно обнаруженный факт: все галактики, независимо от формы и размера, вращаются с периодом примерно 1 миллиард земных лет. Такая синхронность также не имеет объяснения и свидетельствует о некотором вселенском надгалактическом процессе.

### 1.3.3. Аномалия вращения спутников больших галактик.

Многие десятилетия астрономы, руководствуясь компьютерными моделями, считали, что карликовые галактики во Вселенной «разбросаны» случайным образом. В 2013 г. было обнаружено, что небольшие галактики движутся по упорядоченным дискообразным орбитам. Это наблюдение сделано международной командой астрономов, в том числе профессором Герейнтом Льюисом (Geraint Lewis) из Школы Физики Сиднея, и опубликовано в журнале Nature. Карликовые галактики, окружающие Туманность Андромеды, вращаются вокруг нее в одной плоскости, диаметр которой более миллиона световых лет. Большая часть пар спутниковых галактик имеет противоположно направленные скорости, в том случае, если они расположены на противоположных сторонах гигантских галактик. Это противоречит всем стандартным космологическим моделям. По мнению ученых, ответ нужно искать в некоем в настоящий момент неизвестном физическом процессе, очевидно, что вследствие большого расстояния (1 миллион световых лет), гравитационных сил недостаточно для того, чтобы данный процесс был возможным.

### 2. Постановка задачи

В процессе поиска решения как галактических парадоксов, так и аномалий движения в Солнечной системе, усилия большинства исследователей сосредоточены на поисках «тёмной материи». Однако асимметричное расположение галактик во Вселенной не объяснить даже с помощью тёмной материи. Возможно, следует

искать вовсе не неучтённую массу, а неизвестные дополнительные силы, которые преобладают (даже по сравнению с гравитационными) для объектов масштаба галактик, аналогично тому, как гравитационные силы преобладают по сравнению с электромагнитными в планетарных системах.

В случае если трёхмерное пространство является четырёхмерной гиперсферой и эта гиперсфера вращается, неизбежно будет иметь место проявление этого вращения в виде действия сил Кориолиса на каждую движущуюся в пространстве частицу. Таким образом, если наличие четвёртого пространственного измерения действительно имеет место, это может быть обнаружено по некоторым физическим явлениям, которые до настоящего времени считаются необъяснимыми космологическими аномалиями. Шарообразность Земли и её вращение можно обнаружить по некоторым наблюдаемым физическим явлениям, аналогичная ситуация возможна и для Вселенной, пространственная размерность которой на один больше, чем изначально наблюдаемая.

Факт вращения четырёхмерной гиперсферы, если таковой имеет место, может быть обнаружен изнутри гиперсферы по наличию дополнительных сил Кориолиса. В данной работе будет установлен вид тензора сил Кориолиса для случая, когда трёхмерное многообразие является фрагментом вращающейся четырёхмерной гиперсферы; построена абстрактная математическая модель, объясняющая, какие физические эффекты происходят вследствие воздействия сил Кориолиса на движущиеся космические тела.

### 3. Сила Кориолиса в пространстве произвольной размерности

Формула вычисления ускорения Кориолиса в трёхмерном пространстве имеет вид  $\vec{a} = 2[\vec{\omega}, \vec{v}]$ , где  $\vec{\omega}$  – вектор, направленный вдоль оси вращения и пропорциональный угловой скорости вращения,  $\vec{v}$  – вектор скорости относительного движения. Ускорение Кориолиса вычисляется по отношению к неподвижной системе отсчёта, поэтому сила Кориолиса направлена в противоположную сторону и при учёте массы  $M$  тела равна  $\vec{F}_k = 2M[\vec{v}, \vec{\omega}]$ . В то же время напрямую перенести формулу сил Кориолиса, известную из трёхмерной физики, на четырёхмерный случай не представляется возможным по следующим причинам:

1) в четырёхмерном пространстве отсутствует такое понятие, как бинарное векторное произведение пары векторов. Существуют обобщения векторного умножения на многомерные случаи, но они не являются бинарными операциями;

2) для вращающейся в  $R^4$  плоскости перпендикулярное направление не единственно, а существует перпендикулярная ей плоскость, поэтому нет однозначно определённого вектора  $\vec{\omega}$ , который присутствует в формулах сил Кориолиса для трёхмерного пространства. Поэтому необходимо изначально как-то иначе описать силы Кориолиса, используя только понятие плоскости вращения, но не используя аппарат векторного умножения. В данной работе это будет сделано с помощью линейных операторов.

Сначала получим метод вычисления силы Кориолиса без использования векторного умножения в трёхмерном пространстве. Пусть в плоскости  $Oxy$  происходит вращение с угловой скоростью  $\omega$ . Тогда движение точек в пространстве задаётся с помощью линейного оператора:

$$L = \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t & 0 \\ \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Пусть точка движется в пространстве таким образом, что траектория является гладкой кривой, тогда уравнения её движения на некотором бесконечно-малом промежутке времени можно представить как уравнения прямолинейного равномерного движения:

$$\begin{cases} x = A + v_1 t \\ y = B + v_2 t, \\ z = C + v_3 t \end{cases}$$

где  $(A, B, C)$  начальная точка,  $(v_1, v_2, v_3)$  вектор скорости относительного движения. Композиция этих движений вычисляется с помощью произведения матриц:

$$\begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t & 0 \\ \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A + v_1 t \\ B + v_2 t \\ C + v_3 t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (A + v_1 t) \cos \omega t - (B + v_2 t) \sin \omega t \\ (A + v_1 t) \sin \omega t + (B + v_2 t) \cos \omega t \\ C + v_3 t \end{pmatrix}.$$

Первая производная этой векторной функции:

$$\begin{pmatrix} v_1 \cos \omega t - v_2 \sin \omega t - \omega(A + v_1 t) \sin \omega t - \omega(B + v_2 t) \cos \omega t \\ v_1 \sin \omega t + v_2 \cos \omega t + \omega(A + v_1 t) \cos \omega t - \omega(B + v_2 t) \sin \omega t \\ v_3 \end{pmatrix}$$

Вторая производная этой векторной функции:

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} -2\omega v_1 \sin \omega t - 2\omega v_2 \cos \omega t - \omega^2(A + v_1 t) \cos \omega t + \omega^2(B + v_2 t) \sin \omega t \\ 2\omega v_1 \cos \omega t - 2\omega v_2 \sin \omega t - \omega^2(A + v_1 t) \sin \omega t - \omega^2(B + v_2 t) \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} = \\ & \begin{pmatrix} -\omega^2(A + v_1 t) \cos \omega t + \omega^2(B + v_2 t) \sin \omega t \\ -\omega^2(A + v_1 t) \sin \omega t - \omega^2(B + v_2 t) \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -2\omega v_1 \sin \omega t - 2\omega v_2 \cos \omega t \\ 2\omega v_1 \cos \omega t - 2\omega v_2 \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} = \\ & \begin{pmatrix} -\omega^2 x(t) \cos \omega t + \omega^2 y(t) \sin \omega t \\ -\omega^2 x(t) \sin \omega t - \omega^2 y(t) \cos \omega t \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -2\omega v_1 \sin \omega t - 2\omega v_2 \cos \omega t \\ 2\omega v_1 \cos \omega t - 2\omega v_2 \sin \omega t \\ 0 \end{pmatrix} = \\ & -\omega^2 \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t & 0 \\ \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{pmatrix} - 2\omega \begin{pmatrix} \sin \omega t & \cos \omega t & 0 \\ -\cos \omega t & \sin \omega t & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Таким образом, вторая производная состоит из двух слагаемых. Одно из них есть вектор, направленный в плоскости вращения к центру (центростремительное ускорение, его модуль равен  $\omega^2 R$ ). Второе – вектор, который лежит в плоскости вращения и перпендикулярен как оси вращения, так и проекции скорости на плоскость вращения. Это и есть ускорение Кориолиса. Так, например, в момент времени  $t = 0$  вторая производная равна

$$\begin{pmatrix} -2\omega v_2 - \omega^2 A \\ 2\omega v_1 - \omega^2 B \\ 0 \end{pmatrix} = -\omega^2 \begin{pmatrix} A \\ B \\ 0 \end{pmatrix} - 2\omega \begin{pmatrix} v_2 \\ -v_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Сила Кориолиса направлена противоположно ускорению Кориолиса и равна

$$\vec{F}_k = 2M\omega \begin{pmatrix} v_2 \\ -v_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Покажем, что это тот же вектор, который получился бы при применении формулы  $\vec{F}_k = 2M[\vec{v}, \vec{\omega}]$ , если ось вращения направлена по оси  $Oz$  и угловая скорость равна  $\omega$ :

$$\vec{F}_k = 2M[\vec{v}, \vec{\omega}] = 2M \begin{vmatrix} i & j & k \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ 0 & 0 & \omega \end{vmatrix} = 2M(v_2\omega i - v_1\omega j + 0k), \text{ где } i, j, k - \text{оси координат. Это}$$

в итоге можно записать в виде вектора-столбца  $\vec{F}_k = 2M\omega \begin{pmatrix} v_2 \\ -v_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$

Таким образом, мы без операции векторного произведения установили тот факт, что сила Кориолиса зависит от величины проекции вектора скорости на плоскость вращения. Если движение точки происходит вдоль оси вращающейся системы и проекция на плоскость вращения нулевая, то сила Кориолиса равна нулю. Теперь получаем возможность исследовать аналог сил Кориолиса в том числе и в многомерных пространствах, а не только в трёхмерном.

#### 4. Вычисление сил Кориолиса в точках четырёхмерной гиперсферы

Кратко опишем структуру вращения в четырёхмерном пространстве. Существуют четыре взаимно перпендикулярных оси, обозначим их  $Ox, Oy, Oz, Ow$ . Вращение происходит в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, пересекающихся лишь в начале координат. Пусть вращение в плоскости  $Oxy$  происходит с угловой скоростью  $\omega_1$ , а в перпендикулярной ей плоскости  $Ozw$  – с угловой скоростью  $\omega_2$ . Тогда вращение всего четырёхмерного пространства может быть задано линейным оператором:

$$L = \begin{pmatrix} \cos \omega_1 t & -\sin \omega_1 t & 0 & 0 \\ \sin \omega_1 t & \cos \omega_1 t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \omega_2 t & -\sin \omega_2 t \\ 0 & 0 & \sin \omega_2 t & \cos \omega_2 t \end{pmatrix}.$$

При этом не существует как таковое понятие оси вращения, привычное в трёхмерном пространстве. В отличие от трёхмерного пространства, перпендикуляр к плоскости вращения не является единственным. Для плоскости  $Oxy$  все векторы плоскости  $Ozw$  являются перпендикулярами к  $Oxy$ . Можно говорить лишь о плоскости того или иного вращения, то есть существуют 2 инвариантных подпространства.

Методом, аналогичным рассмотренному в § 3, получим следующее. Сила Кориолиса зависит от величины проекции вектора скорости на каждую из двух плоскостей вращения и равна

$$\vec{F}_k = 2\omega_1 \begin{pmatrix} v_2 \\ -v_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 2\omega_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ v_4 \\ -v_3 \end{pmatrix}.$$

Проекция вектора скорости точки  $(\hat{v}_1, \hat{v}_2, \hat{v}_3, \hat{v}_4)$  на каждую из двух плоскостей вращения определяет проекцию силы Кориолиса на эту же плоскость. Сумма данных проекций есть сила Кориолиса при движении в четырёхмерном пространстве. Отметим, что в трёхмерном пространстве такая плоскость всего одна.

Однако далее необходимо учесть, что вектор  $v$  не может быть произвольным, так как нам нужно рассматривать только движения, происходящие в трёхмерном многообразии точек, а именно на гиперсфере. Поэтому далее необходимо установить проекцию силы Кориолиса на касательное пространство при движении в том же самом касательном пространстве. Для того чтобы построить тензор сил Кориолиса, действующих в касательном пространстве, необходимо сначала построить там какой-либо ортонормированный базис.

В качестве абстрактной модели рассмотрим вращающуюся четырёхмерную гиперсферу единичного радиуса. Возьмём произвольную точку с координатами  $(a, b, c, d)$  на этой четырёхмерной гиперсфере. Неявное уравнение гиперсферы  $x^2 + y^2 + z^2 + w^2 = 1$ , или в следующем виде:  $F(x, y, z, w) = x^2 + y^2 + z^2 + w^2 - 1 = 0$ . Градиент направлен радиально от центра сферы и равен вектору  $\nabla F(a, b, c, d) = (2x, 2y, 2z, 2w)$ , в точке  $(a, b, c, d)$  соответственно равен  $(2a, 2b, 2c, 2d)$ . Тогда касательное пространство в точке  $(a, b, c, d)$  задаётся уравнением  $2a(x - a) + 2b(y - b) + 2c(z - c) + 2d(w - d) = 0$ , что сводится к виду  $ax + by + cz + dw = 1$ .

Очевидно, в касательном пространстве размерности 3 существует бесконечное множество ортонормированных базисов. Нам достаточно построить какой-либо один из них. Сначала возьмём вектор  $(b, -a, 0, 0)$ , заведомо лежащий в касательном пространстве, так как он ортогонален вектору нормали к гиперсфере  $\nabla F(a, b, c, d) = (2x, 2y, 2z, 2w)$ . Нормируя его, получаем  $\bar{\xi}_1 = \left( \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \frac{-a}{\sqrt{a^2 + b^2}}, 0, 0 \right)$ . Принимая этот вектор в качестве первого базисного вектора ортонормированного базиса касательного пространства, найдём второй вектор. Он ортогонален как первому вектору, так и градиенту гиперсферы. Тогда его можно найти из двух условий:

$$\begin{cases} bx_1 - ax_2 = 0 \\ ax_1 + bx_2 + cx_3 + dx_4 = 0 \end{cases}$$

В качестве базисного минора можно рассматривать, к примеру, второй и третий столбцы основной матрицы и выразить  $x_2, x_3$  через  $x_1, x_4$ .

$$x_2 = \frac{b}{a}x_1. \text{ Тогда } ax_1 + b\frac{b}{a}x_1 + cx_3 + dx_4 = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{a^2 + b^2}{a}x_1 + cx_3 + dx_4 = 0 \Rightarrow cx_3 = -\frac{a^2 + b^2}{a}x_1 - dx_4.$$

Итак,  $x_2 = \frac{b}{a}x_1$ ,  $x_3 = -\frac{a^2 + b^2}{ac}x_1 - \frac{d}{c}x_4$ , т.е. общее решение есть вектор

$$\left( x_1, \frac{b}{a}x_1, -\frac{a^2 + b^2}{ac}x_1 - \frac{d}{c}x_4, x_4 \right).$$

Фундаментальная система решений состоит из двух векторов, но при этом, конечно же, нет гарантии, что они ортогональны между собой, поэтому мы возьмём какой-либо один вектор из ФСР, а уже третий (последний) вектор базиса вычислим позже как общий перпендикуляр к двум исходным векторам и нормали к гиперсфере.

При  $a_1 = a, x_4 = 0$  получается  $\left( a, b, -\frac{a^2 + b^2}{c}, 0 \right)$ . Нормируем этот вектор. Его модуль равен  $\sqrt{a^2 + b^2 + \frac{(a^2 + b^2)^2}{c^2}} = \sqrt{\frac{c^2(a^2 + b^2)}{c^2} + \frac{(a^2 + b^2)^2}{c^2}} = \frac{\sqrt{(a^2 + b^2)(a^2 + b^2 + c^2)}}{c}$ .

Тогда получаем такой единичный вектор

$$\bar{\xi}_2 = \left( \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, 0 \right).$$

Последний вектор ортонормированного базиса найдём как обобщённое векторное произведение трёх векторов:

$$\bar{\xi}_1 = \left( \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}}, \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}}, 0, 0 \right),$$

$$\bar{\xi}_2 = \left( \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, 0 \right)$$

и вектора  $(a, b, c, d)$  в четырёхмерном пространстве.

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_3 &= \begin{vmatrix} \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} & \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}} & 0 & 0 \\ \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 \\ a & b & c & d \\ e_1 & e_2 & e_3 & e_4 \end{vmatrix} = \\ &= -e_1 \begin{vmatrix} \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}} & 0 & 0 \\ \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 \\ b & c & d \end{vmatrix} \\ &+ e_2 \begin{vmatrix} \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} & 0 & 0 \\ \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 \\ a & c & d \end{vmatrix} \\ &- e_3 \begin{vmatrix} \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} & \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}} & 0 \\ \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 \\ a & b & d \end{vmatrix} \end{aligned}$$

$$+e_4 \begin{vmatrix} \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} & \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}} & 0 \\ \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ a & b & c \end{vmatrix}$$

Вычисляя эти определители, получаем четыре координаты вектора  $\bar{\xi}_3$ .

$$\bar{\xi}_3 = \left( -\frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \sqrt{a^2+b^2+c^2} \right)$$

Этот вектор является единичным по построению, как обобщённое векторное произведение трёх единичных векторов.

Итак, мы получили ортонормированный базис из трёх векторов в касательном пространстве к данной четырёхмерной гиперсфере:

$$\begin{aligned} \bar{\xi}_1 &= \left( \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}}, \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}}, 0, 0 \right) \\ \bar{\xi}_2 &= \left( \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, 0 \right) \\ \bar{\xi}_3 &= \left( -\frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \sqrt{a^2+b^2+c^2} \right) \end{aligned}$$

Всякий вектор скорости  $(v_1, v_2, v_3)$  в касательном трёхмерном подпространстве выражается в четырёхмерном пространстве в виде:  $v_1\bar{\xi}_1 + v_2\bar{\xi}_2 + v_3\bar{\xi}_3$ . Итак,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \hat{v}_1 \\ \hat{v}_2 \\ \hat{v}_3 \\ \hat{v}_4 \end{pmatrix} &= v_1 \begin{pmatrix} \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} \\ \frac{-a}{\sqrt{a^2+b^2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + v_2 \begin{pmatrix} \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ 0 \end{pmatrix} + v_3 \begin{pmatrix} -\frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ \sqrt{a^2+b^2+c^2} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \hat{v}_1 \\ \hat{v}_2 \\ \hat{v}_3 \\ \hat{v}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -v_1 \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -v_2 \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ v_3 \sqrt{a^2+b^2+c^2} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

При этом для получающегося вектора  $(\hat{v}_1, \hat{v}_2, \hat{v}_3, \hat{v}_4)$ , сила Кориолиса в расчёте на единичную массу имеет вид

$$2\omega_1 \begin{pmatrix} \hat{v}_2 \\ -\hat{v}_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 2\omega_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \hat{v}_4 \\ -\hat{v}_3 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} \omega_1 \hat{v}_2 \\ -\omega_1 \hat{v}_1 \\ \omega_2 \hat{v}_4 \\ -\omega_2 \hat{v}_3 \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$\bar{F}_k = 2 \begin{pmatrix} \omega_1 \hat{v}_2 \\ -\omega_1 \hat{v}_1 \\ \omega_2 \hat{v}_4 \\ -\omega_2 \hat{v}_3 \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} -v_1 \omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} + v_2 \omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} - v_3 \omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \\ -\omega_1 v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} - \omega_1 v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} + \omega_1 v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \\ \omega_2 v_3 \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \\ \omega_2 v_2 \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} + \omega_2 v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \end{pmatrix}$$

Величина действия данной силы на объекты в трёхмерном пространстве определяется проекцией этой силы на касательное трёхмерное пространство. Поэтому далее необходимо найти проекции полученного вектора  $\bar{F}_k$  на все три вектора ранее построенного трёхмерного базиса  $(\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3)$ . Учитывая тот факт, что базис ортонормированный, нужно найти только скалярные произведения  $\bar{F}$  на  $\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, \bar{\xi}_3$ , делить на квадраты их модулей не нужно. Рассматриваем  $(\bar{F}, \bar{\xi}_1)$  как произведение строки на столбец:

$$\begin{aligned} (\bar{F}, \bar{\xi}_1) &= \left( \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}}, \frac{-a}{\sqrt{a^2 + b^2}}, 0, 0 \right) \cdot \\ &= 2 \begin{pmatrix} -v_1 \omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} + v_2 \omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} - v_3 \omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \\ -\omega_1 v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} - \omega_1 v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} + \omega_1 v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \\ \omega_2 v_3 \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \\ \omega_2 v_2 \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} + \omega_2 v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \end{pmatrix} = \\ &= 2 \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} \left( -v_1 \omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} + v_2 \omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} - v_3 \omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) \\ &- 2 \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \left( -\omega_1 v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2}} - \omega_1 v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2 + b^2} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} + \omega_1 v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) = \\ &= -2v_1 \omega_1 \frac{ab}{a^2 + b^2} + 2v_2 \omega_1 \frac{b^2 c}{(a^2 + b^2) \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} - 2v_3 \omega_1 \frac{b^2 d}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \sqrt{a^2 + b^2}} + \\ &+ 2\omega_1 v_1 \frac{ab}{a^2 + b^2} + 2\omega_1 v_2 \frac{a^2 c}{(a^2 + b^2) \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} - 2\omega_1 v_3 \frac{a^2 d}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \sqrt{a^2 + b^2}} = \end{aligned}$$

$$2v_2\omega_1 \frac{c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - 2v_3\omega_1 \frac{d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}.$$

Далее, вектор  $(\bar{F}, \bar{\xi}_2)$  найдём как произведение строки

$$\left( \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, 0 \right)$$

на столбец

$$2 \begin{pmatrix} -v_1\omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2\omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3\omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\omega_1v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} - \omega_1v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_1v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ \omega_2v_3\sqrt{a^2+b^2+c^2} \\ \omega_2v_2 \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_2v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \end{pmatrix}$$

оно равно следующей величине:

$$2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \left( -v_1\omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2\omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3\omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right) \\ + 2 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \left( -\omega_1v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} - \omega_1v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_1v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right) \\ - 2\omega_2v_3\sqrt{a^2+b^2+c^2} \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} = \frac{-2v_1\omega_1c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - 2\omega_2v_3\sqrt{a^2+b^2}.$$

Здесь в первых шести слагаемых не взаимоуничтожаются только первые слагаемые из каждой тройки. И наконец,  $(\bar{F}, \bar{\xi}_3)$  найдём как произведение строки

$$\left( -\frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, -\frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}, \sqrt{a^2+b^2+c^2} \right)$$

на столбец 2

$$2 \begin{pmatrix} -v_1\omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2\omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3\omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\omega_1v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} - \omega_1v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_1v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ \omega_2v_3\sqrt{a^2+b^2+c^2} \\ \omega_2v_2 \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_2v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \end{pmatrix}$$

$$-2 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \left( -v_1\omega_1 \frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}} + v_2\omega_1 \frac{bc}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} - v_3\omega_1 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right)$$

$$\begin{aligned}
& -2 \frac{bd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \left( -\omega_1 v_1 \frac{b}{\sqrt{a^2+b^2}} - \omega_1 v_2 \frac{ac}{\sqrt{a^2+b^2}\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_1 v_3 \frac{ad}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right) \\
& -2 \frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \omega_2 v_3 \sqrt{a^2+b^2+c^2} + 2 \sqrt{a^2+b^2+c^2} \left( \omega_2 v_2 \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + \omega_2 v_3 \frac{cd}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \right) = \\
& 2v_1 \omega_1 \frac{(a^2+b^2)d}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}\sqrt{a^2+b^2}} - 2\omega_2 v_3 cd + 2 \left( \omega_2 v_2 \sqrt{a^2+b^2} + \omega_2 v_3 cd \right) = \\
& 2v_1 \omega_1 \frac{\sqrt{a^2+b^2}d}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} + 2\omega_2 v_2 \sqrt{a^2+b^2}.
\end{aligned}$$

Итак, мы получили три величины, которые можно записать в виде вектора-столбца:

$$\begin{pmatrix} 0v_1 + 2\omega_1 \frac{c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}v_2 - 2\omega_1 \frac{d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}v_3 \\ \frac{-2\omega_1 c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}v_1 + 0v_2 - 2\omega_2 \sqrt{a^2+b^2}v_3 \\ 2\omega_1 \frac{\sqrt{a^2+b^2}d}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}}v_1 + 2\omega_2 \sqrt{a^2+b^2}v_2 + 0v_3 \end{pmatrix}$$

Это проекция вектора силы Кориолиса на касательное пространство к четырёхмерной гиперсфере. Тогда отображение вектора скорости в вектор силы Кориолиса в виде линейного оператора (в расчёте на единичную массу):

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} 0 & \frac{\omega_1 c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{\omega_1 d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\frac{\omega_1 c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 & -\omega_2 \sqrt{a^2+b^2} \\ \frac{\omega_1 d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & \omega_2 \sqrt{a^2+b^2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, тензор сил Кориолиса имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{2\omega_1 c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & -\frac{2\omega_1 d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} \\ -\frac{2\omega_1 c}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 0 & -2\omega_2 \sqrt{a^2+b^2} \\ \frac{2\omega_1 d\sqrt{a^2+b^2}}{\sqrt{a^2+b^2+c^2}} & 2\omega_2 \sqrt{a^2+b^2} & 0 \end{pmatrix},$$

то есть он задаётся некоторой антисимметрической матрицей, имеющей структуру:

$$\begin{pmatrix} 0 & k & m \\ -k & 0 & s \\ -m & -s & 0 \end{pmatrix}.$$

Для всякого линейного оператора, имеющего такую структуру, существует единственное действительное собственное значение  $\lambda = 0$ .

$$|\lambda E - A| = \begin{vmatrix} \lambda & -k & -m \\ k & \lambda & -s \\ m & s & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^3 + \lambda(m^2 + k^2 + s^2) = 0, \text{ откуда } \lambda(\lambda^2 + (m^2 + k^2 + s^2)) = 0,$$

Собственное подпространство, соответствующее собственному значению  $\lambda = 0$ , определяется порождающим его вектором  $\Omega = (s, -m, k)$ , кроме того, существует ортогональное ему двумерное инвариантное подпространство.

Покажем, что выполняется  $F_k \perp v$ . Если  $\begin{pmatrix} kv_2 + mv_3 \\ -kv_1 + sv_3 \\ -mv_1 - sv_2 \end{pmatrix}$ ,  $v = (v_1, v_2, v_3)$ , то их скалярное

произведение  $v_1(kv_2 + mv_3) + v_2(-kv_1 + sv_3) + v_3(-mv_1 - sv_2) = 0$ .

Также покажем, что  $F_k \perp \Omega$ . Если  $\bar{F}_k = \begin{pmatrix} 0 & k & m \\ -k & 0 & s \\ -m & -s & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} kv_2 + mv_3 \\ -kv_1 + sv_3 \\ -mv_1 - sv_2 \end{pmatrix}$ , причём

$\Omega = (s, -m, k)$ , то их скалярное произведение  $s(kv_2 + mv_3) - m(-kv_1 + sv_3) + k(-mv_1 - sv_2) = 0$ .

Таким образом, на вращающейся четырёхмерной гиперсфере, в каждой точке касательного трёхмерного пространства существует прямая, такая, что при движении тела вдоль неё сила Кориолиса нулевая. При движении в плоскости, ортогональной этой прямой, на тело действует сила Кориолиса, направленная в той же плоскости перпендикулярно движению.

Данный факт может иметь весьма значительные приложения к космологии для объяснения процессов, считающихся необъяснимыми и аномальными на сегодняшний день.

#### 5. Влияние сил Кориолиса на формирование и вращение спиральных галактик

При испускании потоков вещества (при выбросе джета из ядра галактики) в плоскости, перпендикулярной вектору  $\Omega$ , сила Кориолиса действует продолжительное время на частицы, движущиеся прямолинейно, отклоняя их в направлении, перпендикулярном движению. При выбросе потоков материи из галактического ядра, за длительное время их удаления, силы Кориолиса действуют дольше на дальние части рукавов, в результате чего они приобретают большую тангенциальную скорость. Таким образом, вещество расположится в виде спирали. Чем меньше угол между плоскостью, перпендикулярной оси  $\Omega$ , и направлением выброса вещества, тем более выражен данный эффект. Возможно, поэтому большинство галактик имеют спиральную структуру. Если выброс вещества происходит вдоль оси  $\Omega$ , то сила Кориолиса близка к нулю.

В процессе образования спирали, частицы, расположенные дальше от центра галактики, приобрели за счёт силы Кориолиса

большую тангенциальную скорость, чем те, которые ближе к центру. При этом сила Кориолиса продолжает действовать, но направлена она уже не по касательной, как было в начале процесса удаления от ядра, а почти к центру галактики, действуя вместе с гравитационной силой. Вспомним, что гравитационная сила, порождаемая массой галактик, в несколько раз меньше той, которая была бы необходима для удержания звёзд и обеспечения наблюдаемого вращения галактик. Аналогично тому, как электромагнитные силы играют роль на малых расстояниях и практически не влияют на движение планет в Солнечной системе, подчиняющееся законам Кеплера, так и гравитационные силы играют малую роль в процессе образования и вращения галактик. Для объектов таких масштабов определяющую роль играют силы Кориолиса, возникающие за счёт вращения Вселенной как четырёхмерной гиперсферы.

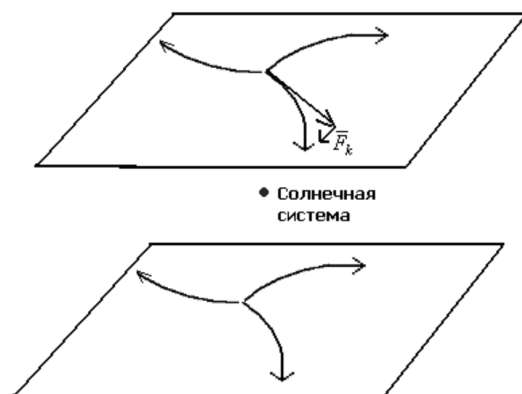


Рис. 3. Иллюстрация асимметричного расположения лево- и правозакрученных галактик

Образовавшиеся из-за воздействия сил Кориолиса галактические рукава закручены в одну и ту же сторону; таким образом, для наблюдателя, находящегося в произвольной точке на планете около одной из звёзд, они будут выглядеть как закрученные влево с одной стороны от плоскости эклиптики и как закрученные вправо с другой стороны от плоскости эклиптики. Именно это и наблюдается в действительности. Более того, вероятно, если изменить условия классификации галактик в проекте Galaxy Zoo, рассматривая две половины небесной сферы не относительно плоскости земного экватора, а относительно плоскости эклиптики, то асимметрия распределения галактик будет ещё более характерно выражена. В видимой нами части Вселенной закручивание галактик под действием сил Кориолиса происходит преимущественно в одну и ту же сторону, аналогично тому, как вихри в земной атмосфере закручены в одну сторону в северном полушарии и в другую – в южном.

### Выводы

В рассмотренной абстрактной модели было установлено, что, если движение трёхмерных объектов происходит на вращающейся четырёхмерной гиперболле, это приводит к появлению дополнительных сил Кориолиса, в результате чего будут наблюдаться следующие явления:

1. При движении потоков вещества, изначально имеющих прямолинейную траекторию (например, выброшенных при взрыве из ядра галактики), сила Кориолиса будет отклонять их, в результате чего потоки ве-

щества постепенно приобретут спиральную структуру.

2. Из любой точки будет наблюдаться анизотропный характер закрученности спиралей окружающих данную точку галактик.

3. Вращение карликовых галактик вокруг крупных будет происходить упорядоченно, несмотря на недостаточность гравитационных сил для таких расстояний.

4. Будет наблюдаться согласованность периодов вращения галактик независимо от их размера и типа. Малые линейные скорости звёзд в малых галактиках соответственно приводят к меньшим значениям сил Кориолиса, что означает прохождение звёзд по окружностям меньших радиусов, но с тем же самым периодом обращения.

### Список литературы

1. Гинзбург И.Ф. Нерешённые проблемы фундаментальной физики. УФН 179. С. 525–529 (2009).
2. Проблема происхождения спиральных ветвей галактик [Электронный ресурс]. URL: <http://www.allkosmos.ru/problema-proisxozhdeniya-spiralnyx-vetvej-galaktik/> (дата обращения: 09.08.2021).
3. Gerhardt R. Meurer, Danail Obreschkow, O. Ivy Wong, Zheng Zheng, Fiona M. Audcent-Ross, D.J. Hanish. Cosmic clocks: A Tight Radius – Velocity Relationship for HI-Selected Galaxies. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society March 14th, 2018.
4. Volders L. Neutral hydrogen in M 33 and M 101. Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands. 14 (492): P. 323–334.
5. Michael J. Longo. Does the Universe Have a Handedness? [Electronic resource]. URL: <http://arxiv.org/abs/0812.3437> (date of access: 09.08.2021).
6. Michael J. Longo. Detection of a dipole in the handedness of spiral galaxies with redshifts  $z < 0.04$ . Physics Letters B 699 (2011). P. 224–229.
7. Приходовский М.А. Математическая модель формирования и вращения галактик под действием сил Кориолиса на четырёхмерной гиперболле. Препринт. Томск: Изд-во «Иван Фёдоров», 2019. 46 с.

УДК 51-32

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВИРТУАЛЬНОСТИ****Селивёрстова И.Ф.***Красноярский институт железнодорожного транспорта – филиал Иркутского государственного университета путей сообщения, Красноярск, e-mail: seliverstova-if@yandex.ru*

В статье на нескольких примерах рассмотрен математический подход к изучению виртуальных явлений, начиная с арифметики и заканчивая изучением свойств тонкой материальности нашего бытия. В случае арифметики показана возможность быстро записать ответ произведения двух сомножителей, один из которых состоит из одинаковых цифр в количестве  $n_1$ , а второй – из произвольных цифр в количестве  $n_2$ . Для случая  $n_2 > n_1$ , если известен ответ их произведения, когда  $n_1 > n_2$ . В случае  $n_1 = n_2$  сначала надо найти виртуальное число средней части ответа. При вычислении интегралов получаем множество геометрических фигур (например, парабола  $y = x^2$ , расположенных симметрично вдоль Oy), но, чтобы реализовать какую-либо из них, необходимо задать конкретное значение константы интегрирования. При изучении физических процессов имеем дело с дифференциальными уравнениями, в которых для конкретизации и изучения какого-либо процесса потребуются уже начальные условия или начальные и граничные (краевые) условия. В качестве примера в статье рассматриваются известные закон изменения скорости падения тела и уравнение колебания струны. В статье упоминается, что при изучении тонкоматериальных проявлений, например, природных светящихся образований (вакуумных доменов), помимо основных систем уравнений Максвелла и Хевисайда используются дополнительные уравнения Дятлова (неустойчивые), которые и управляют процессами вхождения инноматериальности в наш трехмерный мир. Задавая любые постановки задач для изучения вакуумных доменов, необходимо модифицировать дополнительные уравнения в соответствии с конкретной задачей.

**Ключевые слова:** математический подход, виртуальные явления, арифметика, вычисление интегралов, уравнения Дятлова

**MATHEMATICAL ASPECTS OF VIRTUALITY****Seliverstova I.F.***Krasnoyarsk Railway Transport Institute, branch of Irkutsk State Transport University, Krasnoyarsk, e-mail: seliverstova-if@yandex.ru*

The article uses several examples to consider a mathematical approach to the study of virtual phenomena, starting with arithmetic and ending with the study of the properties of the subtle materiality of our being. In the case of arithmetic, it is shown that it is possible to quickly write down the answer of the product of two factors, one of which consists of identical digits in the number  $n_1$ , and the second – of arbitrary digits in the number  $n_2$ . For the case  $n_2 > n_1$ , if the answer of their product is known, when  $n_1 > n_2$ . In the case of  $n_1 = n_2$ , you first need to find the virtual number of the middle part of the answer. When calculating integrals, we get a set of geometric shapes (for example, a parabola  $y = x^2$  located symmetrically along Oy), but to implement any of them, you need to set a specific value of the integration constant. In the study of physical processes, we are dealing with differential equations in which the initial conditions or initial and boundary conditions are required to specify and study a process. As an example, the article considers the well-known law of changes in the velocity of falling of a body and the equation of string vibration. The article mentions that in the study of subtle-matter manifestations, for example, natural luminous formations (vacuum domains), in addition to the basic systems of Maxwell's and Heaviside equations, additional Dyatlov equations (unstable) are used, which control the processes of entry of other-materiality into our three-dimensional world. When setting any problem statements for the study of vacuum domains, it is necessary to modify the additional equations in accordance with the specific problem.

**Keywords:** mathematical approach, virtual phenomena, arithmetic, calculation of integrals, Dyatlov equations

Виртуальность – это объект или состояние, которые реально не существуют, но могут возникнуть при определённых условиях. Виртуальный – вероятный, возможный; нечто, что может или должно произойти, проявиться при наличии определенных условий [1].

В работе предпринята попытка показать существование виртуального мира, который может проявлять себя при определенных начальных и граничных условиях в моделях исследуемых и еще не исследованных явлений.

Цель статьи – демонстрация нового способа вычисления произведений целых чисел в уме, основанного на понятии вир-

туальности, освещение значения виртуальности для нашего трехмерного мира.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Приведём несколько примеров виртуальности.

1. В арифметике мы встречаемся с понятием виртуальности при умножении первого сомножителя, состоящего из одинаковых цифр, в количестве  $n_1$  на второй, состоящий из произвольных цифр, в количестве  $n_2$ , причём  $n_2 \leq n_1$ . В этом случае ответ состоит из трёх частей: первой, средней (второй) и последней (третьей) [2].

В нашем случае интерес представляет вторая (средняя) часть. Она состоит из определённого количества периодических цифр (в некоторых случаях со сбоем, т.е. когда последняя цифра этой части на единицу меньше периодической).

Все периодические цифры существуют, но их количество в ответе реализуется в зависимости от величины  $\Delta$  – разности количества цифр первого и второго сомножителей ( $\Delta = n_1 - n_2$ ), т.е. периодическое число средней части является виртуальным.

Например,

$$\begin{array}{r} 888888 \\ \times \quad 328 \\ \hline 291555364 \end{array}$$

Здесь  $\Delta = n_1 - n_2 = 3$ , следовательно, количество цифр в средней части – 3, т.е. 555.

$$\begin{array}{r} 8888 \\ \times \quad 328 \\ \hline 2915264 \end{array}$$

Здесь  $\Delta = 1$ , и периодическая цифра во второй части ответа одна, т.е. равна 5.

Заметим, что, зная виртуальные цифры второй части ответа произведений однородных цифр первого сомножителя на второй ( $n_2 < n_1$ ), можно записать ответы аналогичных сомножителей, когда  $n_2 > n_1$  (при  $n_2 = n_1$ ;  $\Delta = 0$ , средней части в ответе нет, но ее можно найти [2]).

Примеры:

а) Вторая часть ответа исходного произведения без сбоя

1) Дано:

$$(*) \begin{array}{r} 8888 \\ \times \quad 32 \\ \hline 284416 \end{array}$$

Найти:

$$\begin{array}{l} 88 \cdot 32 = ? \\ 8 \cdot 32 = ? \end{array}$$

Решение:

Среднее периодическое число 44 ( $\Delta = 2$ ).

Согласно [2]:

$$\begin{array}{r} 888 \\ \times \quad 32 \\ \hline 28416 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 88 \\ \times 32 \\ \hline 2816 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 8 \\ \times 32 \\ \hline 256 \end{array}$$

Здесь  $\Delta = n_2 - n_1 = -1$ ,

28 – первая часть ответа. Из (\*) имеем  $28 + 1 - 4 = 25$ . 1 – первое число третьей части ответа. Отрицательная величина  $\Delta$  указывает на количество отнимаемых виртуальных цифр (число 4) Последняя цифра ответа неизменна во всех случаях.

Получим  $8 \cdot 32 = 256$ .

$$(*) \begin{array}{r} 4444 \\ \times \quad 967 \\ \hline 4297348 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 44 \cdot 967 = ? \\ 4 \cdot 967 = ? \end{array}$$

Решение:

Периодическое число средней части 7.

Аналогично предыдущему примеру уменьшаем  $\Delta$ :

$$\begin{array}{r} 444 \\ \times \quad 967 \quad \Delta = 0 \\ \hline 4297348 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 44 \\ \times \quad 967 \quad \Delta = -1 \\ \hline 42548 \end{array}$$

Так как  $n_1 = 2$ , то в результате сохраняются две последние из ответа (\*) – 48.

Среднее число 7 отнимается один раз, так как  $\Delta = -1$ , а 3 – первое число третьей части – прибавляем к первой части ответа (\*).

Получим:  $429+3-7=425$  – первые цифры ответа, а окончательный ответ: 42548.

$$\begin{array}{r} 4 \\ \times 967 \\ \hline 3868 \end{array}$$

$\Delta = -2$ ; так как  $n_1 = 1$ , то в ответе сохраняется только одна последняя цифра 8 (из \*). Так как  $\Delta = -2$ , то отнимаем число, состоящее из двух виртуальных цифр (77). Получим  $429 + 34 - 77 = 386$  и окончательный ответ 3868.

3) Дано:

(\*)

$$\begin{array}{r} 77777 \\ \times 1356 \\ \hline 105465612 \end{array}$$

Найти:

$$\begin{array}{l} 777 \cdot 1356 = ? \\ 77 \cdot 1356 = ? \\ 7 \cdot 1356 = ? \end{array}$$

Решение:

$$\begin{array}{r} 7777 \\ \times 1356 \\ \hline 10545612 \end{array}$$

При  $\Delta = 0$  средняя часть ответа исчезает.  
6 – периодическое число средней части.

$$\begin{array}{r} 777 \\ \times 1356 \\ \hline 1053612 \end{array}$$

$\Delta = -1$ . Из (\*) имеем:  $1054+5-6=1053$ . Так как  $n_1 = 3$ , то в этом ответе сохраняются три последние цифры ответа (\*). Тогда по аналогии с предыдущими случаями ответ равен 1053612. (Так как  $n_1 = 3$ , то в ответе сохраняются 3 последние цифры третьей части.)

$$\begin{array}{r} 77 \\ \times 1356 \\ \hline 104412 \end{array}$$

$\Delta = -2$ . Так как  $n_1 = 2$ , то сохраняются две последние цифры третьей части ответа из (\*).  
К первой части ответа прибавляем две первые цифры третьей части ответа (56) и отнимаем двучлен из периодических цифр (66), т.е.  $1054+56-66=1044$ . Ответ: 104412.

$$\begin{array}{r} 7 \\ \times 1356 \\ \hline 9492 \end{array}$$

$\Delta = -3$ . Аналогично предыдущим случаям имеем  $1054+561-666=949$ .  
Так как  $n_1$  – одна цифра, то в ответе  $7 \times 1356$  сохраняется только последняя цифра (2).

б) Ответ исходного произведения содержит сбой в средней части.

Здесь, в отличие от предыдущих случаев, к первой части ответа добавляется слагаемое, представляющее собой разность десятков последнего двучлена средней (второй) части ответа (периодической цифры и цифры сбоя) и числа 10 в случае  $\Delta = -1$ , при  $\Delta = -2$  прибавляется число в 100 раз большее и т.д. и отнимается соответствующее каждому  $\Delta$  числу виртуальных (периодических) цифр второй (средней) части ответа (\*).

Примеры:

1) Дано:

(\*)

$$\begin{array}{r} 88888 \\ \times 736 \\ \hline 65421568 \end{array}$$

Найти:

$$\begin{array}{l} 88 \cdot 736 = ? \\ 8 \cdot 736 = ? \end{array}$$

Решение:

Периодическое число средней части ответа (\*) равно 2. Её двучлен 21 – со сбоем.

$$\begin{array}{r} 88 \\ \times 736 \\ \hline 64768 \end{array}$$

$\Delta = -1$ . Добавляем число  $20 - 10 = 10$ . Периодическое число, которое отнимается от первой части ответа произведения (\*) равно 22 и, аналогично, предыдущим случаям прибавляется при  $\Delta = -1$  первая цифра третьей части.  
Итак:  $654 + 5 + 10 - 22 = 647$

Ответ: 64768. Из последних цифр ответа (\*) сохраняются две последние, так как  $n_1 = 2$  (т.е. число 68).

$$\begin{array}{r} 8 \\ \times 736 \\ \hline 5888 \end{array}$$

$\Delta = -2$ ,  $n_1 = 1$ . Тогда  $654 + 56 + 100 - 222 = 588$ .  
 Ответ: 5888 (так как  $n_1 = 1$ , то сохраняется в ответе одна цифра из (\*)).

$$\begin{array}{r} 888 \\ \times 736 \\ \hline 653568 \end{array}$$

$\Delta = 0$ ,  $n_1 = 3$ . Аналогично методике предыдущих случаев имеем:  $654 + 0 + 1 - 2 = 653$   
 Ответ: 653568 ( $n_1 = 3$ )

1) Дано:

Найти:

(\*)

$$\begin{array}{r} 77777 \\ \times 8967 \\ \hline 697426359 \end{array}$$

$$777 \cdot 8967 = ?$$

$$77 \cdot 8967 = ?$$

$$7 \cdot 8967 = ?$$

Решение:

Двучлен средней части ответа (\*) 32 – со сбоем.

Периодическое число 3

Решая аналогично предыдущему случаю, получим

$$\begin{array}{r} 777 \\ \times 8967 \\ \hline 6967359 \end{array}$$

$\Delta = -1$ ;  $n_1 = 3$ . Тогда  $6974 + 6 + 20 - 33 = 6967$   
 (20 = 30 – 10)  
 Ответ: 6967359

$$\begin{array}{r} 77 \\ \times 8967 \\ \hline 690459 \end{array}$$

$\Delta = -2$ ;  $n_1 = 2$ . Тогда  $6974 + 63 + 200 - 333 = 6304$   
 Ответ: 690459

$$\begin{array}{r} 7 \\ \times 8967 \\ \hline 62769 \end{array}$$

$\Delta = -3$ ;  $n_1 = 1$ . Тогда  $6974 + 635 + 2000 - 3333 = 6276$   
 Ответ: 62769

2. При вычислении неопределённых интегралов ответ обязательно включает произвольную постоянную  $C$ .

Например,  $y = \int x dx = \frac{x^2}{2} + C$ , где  $C$  – const – любое действительное число.

Парабол  $y = \frac{x^2}{2} + C$  существует бесконечное множество, а чтобы реализовать необходимую, надо задать соответствующее значение  $C$ .

В общем случае все параболы вида  $y = \frac{x^2}{2} + C$  расположены вдоль оси  $Oy$  (от минус до плюс бесконечности), параллельно друг другу симметрично относительно оси  $Oy$ . Аналогично для кубической параболы  $y = \int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + C$ , но эти параболы симметричны относительно начала координат, при  $C = 0$ . Но с изменением

$C = \text{const}$  центр симметрии параболы смещается вдоль  $Oy$ .

То есть здесь мы имеем реализацию конкретной геометрической фигуры из их бесчисленного множества, задавая соответствующую константу  $C$  [3].

3. Класс виртуальных возможностей расширяют дифференциальные уравнения. Здесь мы имеем дело с процессами, протекающими в природе, в различных технических системах. Но здесь мы также имеем дело с неопределённым интегралом, содержащим при вычислении произвольную постоянную  $C$ . Её нахождение в этом случае решается другим путем.

Известный пример [3, гл. XIII]:

Пусть с некоторой высоты падает тело массой  $m$ . Установить закон изменения скорости падения тела, если на него, кроме силы тяжести, действует сила сопротивления воздуха (пропорциональная скорости) с коэффициентом пропорциональности  $k$ , т.е. найти  $v = f(t)$ .

Решение.

Согласно второму закону Ньютона

$m \frac{dv}{dt} = F$ , где  $\frac{dv}{dt}$  – ускорение движущегося тела.

Но  $F = mg - kv$ , где  $mg$  – сила тяжести, а  $kv$  – сила

Тогда  $m \frac{dv}{dt} = mg - kv$  есть дифференциальное уравнение относительно функции  $v$ .

Решить его – значит найти  $v = f(t)$ , удовлетворяющее данному уравнению.

Таких функций существует бесчисленное множество. Какая же из них реализуется?

Решая это линейное уравнение, получим

$$v = C e^{\frac{k}{m}t} + \frac{mg}{k}. \quad (*)$$

Оно удовлетворяет исходному уравнению при любом  $C = \text{const}$ .

Чтобы найти исходную зависимость  $v$  от  $t$ , используется дополнительное условие: в начальный момент  $t = 0$ , телу была придана известная начальная скорость  $v_0$  (которая может быть и равна 0). Тогда  $v(t)$  должна быть такой, чтобы при  $t = 0$  выполнялось условие  $v = v_0$ .

Подставив в решение (\*) эти значения, получим

$$v_0 = C + \frac{mg}{k} \text{ или } C = v_0 - \frac{mg}{k}.$$

Тогда искомая зависимость (\*) имеет вид

$$v = \left( v_0 - \frac{mg}{k} \right) e^{\frac{kt}{m}} + \frac{mg}{k}.$$

Для вакуумной среды ( $k = 0$ ) получаем  $v_0 + g_t$ .

Подставляя другие начальные условия в это же уравнение (матрица \*), получим различные соотношения, удовлетворяющие данному исходному уравнению. То есть возможностей множество, но они реализуются при определенных заданных начальных условиях. Заметим, что в качестве начальных условий в других задачах не обязательно выступает время.

Графически общее решение (\*) – это семейство кривых на координатной плоскости, а частное – соответствует конкретному решению  $C$ .

Рассмотрим уравнение колебания струны [3]

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (*)$$

где  $u = u(x, t)$  описывает процесс колебания струны (величину перемещения струны

с абсциссой  $x$  в момент времени  $t$ );  $a^2 = \frac{T}{\rho}$ ,

где  $T$  – натяжение во всех точках струны (силы  $T$  действуют по касательной к струне);  $\rho$  – линейная плотность струны. Концы струны закреплены в точках  $x = 0$  и  $x = l$ .

Уравнение (\*) – волновое уравнение. При его решении получим две произвольные постоянные  $C_1$  и  $C_2$ , а потому  $u = u(x, t)$  должна удовлетворять помимо начальных условий, которые заключаются в том, что в начальный момент  $t = 0$  струна имеет определенную форму, которую ей придали (пусть  $f(x)$ ). Тогда  $u(x, 0) = u|_{t=0} = f(x)$ . Но еще должна быть задана скорость в каждой строчке струны –  $\phi(x)$ , т.е.  $\frac{\partial u}{\partial x}|_{t=0} = \phi(x)$ .

Итак, **начальные условия** для колебаний струны:

$$\begin{cases} u(x, 0) = u|_{t=0} = f(x) \\ \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=0} = \phi(x) \end{cases}.$$

Функция  $u(x, t)$  должна удовлетворять еще и граничным условиям, указывающим, что делается на концах струны:  $x = 0$  и  $x = l$ .

Совокупность граничных и начальных условий называется краевыми условиями.

Множество их вариаций задает множество конкретных реализаций состояния струны, удовлетворяющих общему решению уравнения колебаний. Реализация виртуальности процесса усложняется.

4. В качестве еще одного примера можно привести матрицу систем уравнений Максвелла – Хевисайда – Дятлова, описывающую модель модифицированного физического вакуума (тонкоматериальной субстанции эфира). В ней виртуально содержатся все обозримые качества физического вакуума, каждое из которых можно исследовать, задавая соответствующие начальные и граничные условия и соответствующие коэффициенты [4, 5].

А.Н. Дмитриев утверждает [4, 5]: «Определение вакуумных поляризаций позволило получить первый вариант поляризационной модели неоднородного физического вакуума в виде системы векторных уравнений в частных производных 4-го порядка. Эти уравнения в различных конкретных случаях можно представить в виде самосогласованных (замкнутых) систем уравнений в различных задачах при необходимых начальных и граничных условиях, соответствующих рассмотрению различных физических свойств и особенностей вакуумных доменов».

### Заключение

Математика лежит в основе изучения не только нашего вещественного мира, но и позволяет с помощью дополнительных уравнений, описывающих процессы с различными краевыми условиями (при неизменности основных), изучать тонкую (например, эфирную) структуру нашего мира. В частности, это продемонстрировано на примере предложенного устного арифметического способа умножения больших чисел.

### Список литературы

1. Егорова Т.В. Словарь иностранных слов современного русского языка. М.: Аделант, 2014. 800 с.
2. Тихонов Д.А., Селиверстова И.Ф. Занимательная арифметика // Международный студенческий научный вестник». 2018. № 5. [Электронный ресурс]. URL: <https://eduherald.ru/ru/article/view?id=18931> (дата обращения: 13.08.2021).
3. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисления для втузов. Т. 1. М.: Наука, 1985. Т. 1. 432 с.
4. Дмитриев А.Н. Планетофизические перемены Земли // Казначеевские чтения, 2012. № 1. Сборник статей и докладов Дмитриева А.Н. Новосибирск: ЗСО МСА, 2012. 354 с. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.phantastike.com/universe/changes\\_earth/pdf/](https://www.phantastike.com/universe/changes_earth/pdf/) (дата обращения: 13.08.2021).
5. Дмитриев А.Н. Планетофизические перемены Земли. Второй сборник. Новосибирск: Окарина, 2015. 210 с.

СТАТЬИ

УДК 662.61:66.071.9:66.074.3

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ ПО УТИЛИЗАЦИИ CO<sub>2</sub> С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

<sup>1</sup>Досмухамедов Н.К., <sup>2</sup>Каплан В.А., <sup>1</sup>Жолдасбай Е.Е.,

<sup>1</sup>Курмансеитов М.Б., <sup>1</sup>Аргын А.А., <sup>1</sup>Егизеков М.Г.

<sup>1</sup>Satbaev University, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

<sup>2</sup>Weizmann Institute of Science, Реховот

В работе приведены результаты технологических опытов по утилизации CO<sub>2</sub> из отходящих газов ТЭЦ, предварительно очищенных от SO<sub>2</sub> и NOx. Опыты проводились с использованием более совершенной конструкции электролизера, электродов и методики проведения электролиза, которая базировалась на результатах термодинамического и электрохимического анализа. Результаты составов газовой фазы, выделяющихся в катодном и анодном пространстве, показали, что катодный газ, получаемый при электролизе, содержит не менее 97% CO. Остаточная концентрация CO<sub>2</sub> в катодных газах была ниже предела обнаружения 0,5%. Анодный газ при электролизе в установившемся режиме содержал не менее 97% O<sub>2</sub>, при концентрации CO<sub>2</sub> – ниже предела обнаружения. Экспериментально измеренный методом линейной аппроксимации электрохимический потенциал разложения Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 800 и 900 °С, составил  $U_d = 0,866 \pm 0,014$  В, что соответствовало эффективности электролиза  $86 \pm 5\%$  в условиях проведенных опытов. Установлены причины снижения термодинамической эффективности электролиза: во-первых, это высокое перенапряжение катодной реакции ~80 мВ, которое составляет более половины общего перенапряжения 135 мВ и, во-вторых, влияние омического сопротивления графитового анода, 60 мВ. Показано, что скорость реакции разложения карбоната лития при нагревании на воздухе до своего оксида с выделением CO<sub>2</sub> зависит от парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом. Установлено, что разложение Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при нагреве увеличивается с ростом парциального давления CO<sub>2</sub> над расплавом. Карбонат лития полностью разлагается при температуре 900 °С в непрерывном потоке воздуха, который удаляет CO<sub>2</sub> по мере его производства в закрытом тигле.

**Ключевые слова:** карбонат лития, электролиз, монооксид углерода, парциальное давление, плотность тока, катод, анод, газ, перенапряжение

## TECHNOLOGICAL EXPERIENCES ON CO<sub>2</sub> UTILIZATION WITH RECEIPT OF COMMODITY PRODUCTS

<sup>1</sup>Dosmukhamedov N.K., <sup>2</sup>Kaplan V.A., <sup>1</sup>Zholdasbay E.E.,

<sup>1</sup>Kurmanseitov M.B., <sup>1</sup>Argyn A.A., <sup>1</sup>Egizekov M.G.

<sup>1</sup>Satbayev University, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

<sup>2</sup>Weizmann Institute of Science, Rehovot

The paper presents the results of technological experiments on the utilization of CO<sub>2</sub> from waste gases of TPPs plants, previously purified from SO<sub>2</sub> and NOx. The experiments were carried out using a more advanced design of the electrolyzer, electrodes and electrolysis technique, which was based on the results of thermodynamic and electrochemical analysis. The results of the compositions of the gas phase released in the cathode and anode spaces showed that the cathode gas obtained during electrolysis contains at least 97% CO. The residual CO<sub>2</sub> concentration in the cathode gases was below the detection limit of 0.5%. During steady state electrolysis, the anode gas contained no less than 97% O<sub>2</sub>, and with CO<sub>2</sub> concentration, it was below the detection limit. The electrochemical decomposition potential of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 800 and 900 °C, experimentally measured by the method of linear approximation, was  $U_d = 0.866 \pm 0.014$  V, which corresponded to the electrolysis efficiency of  $86 \pm 5\%$  under the conditions of the experiments performed. The reasons for the decrease in the thermodynamic efficiency of electrolysis have been established: firstly, this is a high overvoltage of the cathodic reaction of ~80 mV, which is more than half of the total overvoltage of 135 mV and, secondly, the effect of the ohmic resistance of the graphite anode, 60 mV. It is shown that the rate of the decomposition reaction of lithium carbonate when heated in air to its oxide with the release of CO<sub>2</sub> depends on the partial pressure of CO<sub>2</sub> over the melt. It was found that the decomposition of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> upon heating increases with an increase in the partial pressure of CO<sub>2</sub> over the melt. Lithium carbonate decomposes completely at 900 °C in a continuous stream of air that removes CO<sub>2</sub> as it is produced in a closed crucible.

**Keywords:** lithium carbonate, electrolysis, carbon monoxide, partial pressure, current density, cathode, anode, gas, overvoltage

Проблема стабилизации и улучшения качества окружающей среды, обеспечения экологической безопасности населения от деятельности металлургических предприятий и ТЭЦ приобретает острый характер и требует незамедлительного решения [1]. В этой связи разработка новых технологий, позволяющих проводить глубокую очистку отходящих газов от SO<sub>2</sub> с даль-

нейшей полной утилизацией парникового газа (CO<sub>2</sub>) из очищенных от серы газов ТЭЦ и металлургических предприятий, становится значимой не только в национальном, но и в международном масштабе.

Электрохимическое восстановление CO<sub>2</sub> считается одним из самых привлекательных способов хранения возобновляемых источников энергии, так как количество

$\text{CO}_2$  может быть уменьшено до газообразного CO или жидкого топлива: муравьиная кислота, метанол и углеводороды, технология переработки которых хорошо развита [2–4]. Поскольку скорость электродных реакций быстро увеличивается при нагревании, в настоящее время процессу электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  до CO при высоких температурах уделяется особое внимание [5–7]. Высокотемпературный электролиз расплавленных карбонатов требует поиска решений, ввиду наличия серьезных проблем, связанных с материальной устойчивостью электролизера к агрессивным средам. В работах [8–10] показано, что механизм процесса электролиза сульфатно-карбонатных расплавов более сложный, чем механизм процесса электролиза чистых карбонатных расплавов, ввиду протекания значительного количества побочных реакций между сульфатами и карбонатами с образованием различных продуктов.

В настоящей работе приведены результаты технологических опытов по утилизации парниковых газов путем электролиза жидкого карбоната лития с получением чистого CO и кислорода.

#### Материалы и методы исследования

Технологические опыты проводили в сварной ячейке, изготовленной из титана.

Выбор и обоснование конструкции электролизера, электродов и методика проведения опытов базировалась на результатах термодинамического и электрохимического анализа и технологических опытов электролиза карбоната лития с получением CO, изложенных в работе [11].

Опыты проводились с рабочими электродами из титана и графита при 850 и 900 °C с использованием прибора VersaSTAT3–200 Princeton Applied Research (макс. 2,5 A) со скоростью сканирования 1–50 мВ/с. Для расчетов использовался программный

пакет V3-Studio. Длительный электролиз проводился при плотности катодного тока – 132 мА/см<sup>2</sup> и плотности анодного тока – 92 мА/см<sup>2</sup>.

Во всех опытах в качестве противозэлектрода служила графитовая пластина размером 40×20×10 мм. Соотношение плотности тока между рабочими электродами и противозэлектродом составляло 1:5.

Исходная масса  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в ячейке – 2,52 ± 0,05 кг, глубина расплава – 100 ± 5 мм.

Свободный объем катодного и анодного пространства над расплавом – 900 ± 100 см<sup>3</sup>.

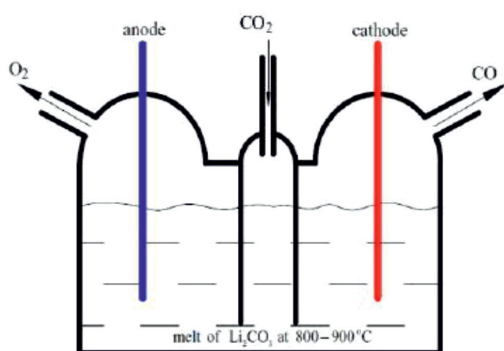
Анализ состава газа проводился с использованием хроматографа GOW-MAC серии 350 с детектором теплопроводности и двумя колонками: молекулярные сита (0,5 нм) и Porapak Q. Типичный объем пробы составлял 5 см<sup>3</sup>. Точность определения состава газа +/- 0,5 %. Термогравиметрический анализ разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  был проведен с использованием прибора TGA SDT Q600 V8.3.

Во время опыта электролит контактировал с  $\text{CO}_2$ , который поглощался через поверхность. Скорость поглощения  $\text{CO}_2$  увеличивалась постепенно от начала электролиза, а через 10 ч была постоянной. Электролиз проводили в течение 120 ч непрерывно. За 700 ч общего времени работы изменения в плотности тока в сумме составляли 5 %. Это указывает на достижение равновесия между электрохимическим восстановлением карбонатного иона  $\text{CO}_3^{2-}$  и поглощением расплавом газообразного  $\text{CO}_2$ .

Титановый корпус ячейки, титановый катод и часть графитового анода, погруженного в расплав, во всех проведенных опытах признаков коррозии не показали.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Конструкция электролизера и его общий вид показан на рис. 1.



а)



б)

Рис. 1. Конструкция (а) и общий вид (б) электролизера

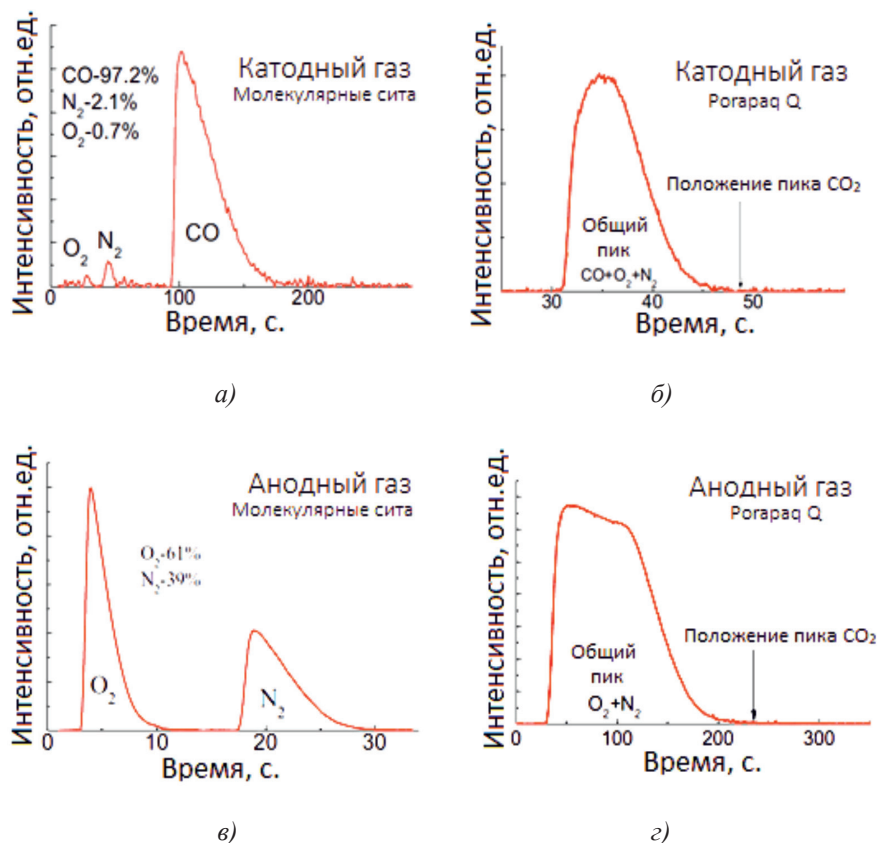


Рис. 2. Результаты составов газовой фазы, выделяющихся в катодном и анодном пространстве: а) катодный газ на колонке с молекулярными ситами; б) катодный газ на колонке Porapak Q ( $\text{CO}_2$  отсутствует); в) анодный газ на колонке с молекулярными ситами; г) анодный газ на колонке Porapak Q ( $\text{CO}_2$  отсутствует)

Ячейка изготовлена из сварных титановых пластин. Конструктивные размеры рабочего отсека (ширина  $\times$  длина  $\times$  высота): 120  $\times$  110  $\times$  260 мм. Ячейка внутри разделена стенками из титана на три секции – анодную, катодную и газопоглощающую.

Часть расплава контактировала в отдельном отсеке с чистым газом  $\text{CO}_2$  99,9% при атмосферном давлении (рис. 1). В качестве электрода сравнения использовалась платиновая проволока или емкость с титаном. Из-за медленной коррозии Pt проволоки в расплаве каждый эксперимент с Pt проволокой проводился со свежим электролитом. Для каждого опыта использовался свежий Ti-электрод.

Составы газовой фазы, выделяющиеся в катодном и анодном пространстве, показаны на рис. 2.

Катодный газ содержал не менее 97% CO (рис. 2, а). Концентрация  $\text{CO}_2$  была ниже предела обнаружения 0,5%, (рис. 2, б). Анодный газ в установившемся режиме составил не менее 97%  $\text{O}_2$  (рис. 2, в). Концентрация  $\text{CO}_2$  – ниже предела обнаружения (рис. 2, г).

Достигнута высокая эффективность электролиза, которая составила не менее 96%.

Экспериментально измеренный методом линейной аппроксимации электрохимический потенциал разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при 800 и 900  $^\circ\text{C}$ , составил  $U_d = 0,866 \pm 0,014$  В (рис. 3), что соответствует эффективности электролиза  $86 \pm 5\%$  в условиях проведенных опытов.

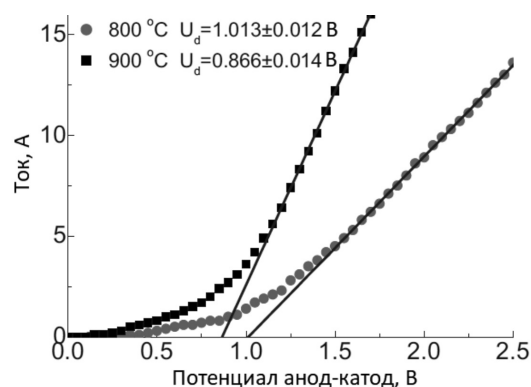


Рис. 3. Электрохимический потенциал разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

Можно предположить существование двух возможных источников снижения эффективности электролиза. Во-первых, перенапряжение катодной реакции при 132 мА/см<sup>2</sup> составила ~80 мВ, которая в условиях эксперимента была эквивалентна более половины общего перенапряжения равного 135 мВ. Во-вторых, немаловажный вклад в снижение эффективности процесса вносит омическое сопротивление графитового анода – 60 мВ.

#### Стабильность электролита

При нагревании на воздухе,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  разлагается с образованием оксида лития и газа  $\text{CO}_2$ , скорость которого зависит от парциального давления  $\text{CO}_2$  над расплавом.

Согласно результатам работы [12], равновесное давление  $\text{CO}_2$  над чистым  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при 900 °С составляет 36 Торр, что намного выше парциального давления  $\text{CO}_2$  в атмосфере (0,24 Торр). Авторы работы [13] показали, что при парциальном давлении  $\text{CO}_2$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм.}$  и температуре 1000 °С, карбонат лития сохраняет свою стабильность. Для проверки этих предположений были проведены экспериментальные исследования с использованием термогравиметрического анализа  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Количество исходной навески – 10 мг, подвергали термической обработке со скоростью нагрева 10 °С/мин. Установлено, что термическое разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  увеличивается с ростом парциального давления  $\text{CO}_2$  над расплавом (рис. 4, а).

Разложение всей навески  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  достигнуто при температуре 900 °С при подаче непрерывного потока воздуха, который удалял  $\text{CO}_2$  по мере его производства в закрытом тигле. Установленный факт легко интерпрети-

руется исходя из фазовой диаграммы состояния  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  [14]. Согласно фазовой диаграмме  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  (рис. 4, б), предел растворимости  $\text{Li}_2\text{O}$  в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при 900 °С составляет 24 % (моль.). Следовательно, в результате плавления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  образуется раствор, представляющий растворенный в  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  оксид лития.

Если электролиз проводится при 900 °С без внешнего источника  $\text{CO}_2$ , то  $\text{Li}_2\text{O}$  накапливается в расплаве, и в конечном итоге суспензия мелких кристаллов  $\text{Li}_2\text{O}$  размером 0,1 мм образуется у поверхности электролита.

Когда электролиз проводится при 900 °С с внешним источником  $\text{CO}_2$ , расплав электролита находится в устойчивом состоянии в течение сотен часов и образования кристаллов не наблюдается. Кроме того, как упоминалось выше, концентрация  $\text{CO}_2$  в катодном и анодном пространстве электролизера ниже 0,5 %, то есть 3,8 Торр, хотя на аноде должен выделяться  $\text{CO}_2$ . Это означает, что парциальное давление  $\text{CO}_2$ , находящегося в равновесии с расплавом в электролизной ячейке, ниже 3,8 Торр. Поэтому  $\text{CO}_2$  газ, образующийся в результате анодной реакции и термического разложения, полностью поглощается расплавом.

Попытка измерить концентрацию  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве во время стационарного электролиза не увенчалась успехом, поскольку при охлаждении и последующем извлечении электролита он активно поглощает  $\text{CO}_2$  из атмосферы. Однако, в зависимости от количества переданного заряда и количества газообразных продуктов, комбинированных анодных и катодных реакций, концентрацию  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве при электролизе можно оценить следующим образом.

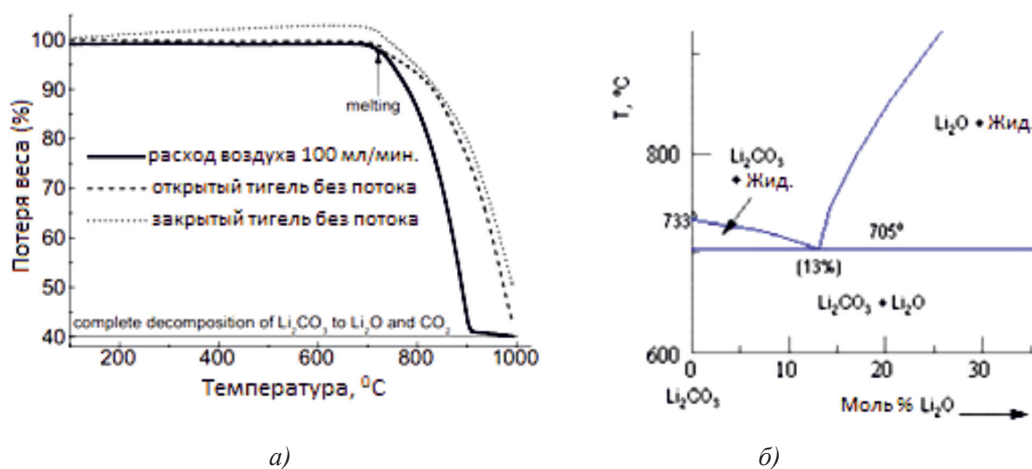


Рис. 4. Термогравиметрический анализ разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : а) зависимость потери веса  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  от температуры; б) фазовая диаграмма состояния  $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$  [14]

Количество  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при стационарном режиме зависит как от процесса электролитического разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , так и от его термического разложения. За 10 ч электролиза расплава в количестве 2,52 кг до достижения установившегося равновесного состояния, при токе 18 А, общий переносимый заряд  $6,48 \times 10^5$  производит 3,36 моль кислорода при эффективности Фарадея 100 %. Если не учитывать поступающий извне  $\text{CO}_2$ , который может взаимодействовать с оксидным ионом в расплаве с образованием карбоната, молярное отношение этого количества оксид-иона к карбонату составляет 0,1 (2,52 кг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  составляет приблизительно 34 моля). Принимая во внимание количество  $\text{CO}_2$ , поступающее извне, можно предположить, что установленное отношение будет ниже. Уравнение термического разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при 900 °С приводит к равновесному давлению  $\text{CO}_2$  над расплавом,  $P_{\text{CO}_2} = 37$  Торр [12]. В случае, если объем анодного или катодного пространства электролизера (рис. 4) менее 1 л, то  $P_{\text{CO}_2} = 37$  Торр будет соответствовать  $8 \times 10^{-4}$  молей  $\text{CO}_2$ . Тогда равное молярное количество кислорода будет присутствовать в расплаве. Это связано с тем, что давление газа  $\text{CO}_2$  над расплавом в катодном или анодном пространстве меньше, чем 3,8 Торр. Следовательно, количество ионов оксида лития в расплаве, образующееся в результате термического разложения карбоната лития, будет незначительным. При этом верхняя граница молярного отношения оксида лития к его карбонату в равновесном расплаве будет равна 0,1.

Полученные результаты по равновесному давлению  $\text{CO}_2$  над расплавом  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{CO}_3$  позволяют сделать важный вывод для практики. Поскольку равновесное давление  $\text{CO}_2$  в электродных отсеках электролизера составляет 3,8 Торр (0,5 % атм), расплав может абсорбировать  $\text{CO}_2$  из любой газовой смеси, содержащей парциальное давление  $\text{CO}_2$  выше 3,8 Торр. На практике это означает, что отходящие газы, содержащие 75–80 %  $\text{N}_2$ , 15–20 %  $\text{CO}_2$ , являются подходящим источником  $\text{CO}_2$  для электрохимического процесса, описанного выше.

### Закключение

1. Установлено, что электролиз расплавленного  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с Ti-катодом и графитовым анодом – эффективный метод для электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  до СО. Показано, что в течение длительного электролиза (сотни часов), эффективность процесса при 900 °С близка к 100 %.

2. Показано, что термодинамический КПД электролиза при 100 мА/см<sup>2</sup> составляет не менее 85 %. Установлено, что, несмо-

тря на некоторое разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  до  $\text{Li}_2\text{O}$ , концентрация  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве не достигает предела растворимости.

3. Установлено, что электролиз может осуществляться непрерывно до тех пор, пока есть источник газа с хотя бы несколькими процентами  $\text{CO}_2$ .

*Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2020–2022 гг. по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № AP08856384 «Разработка новой высокотехнологичной технологии утилизации  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  из отходящих газов ТЭЦ и металлургических предприятий с получением товарных продуктов».*

### Список литературы

1. Калутин В.Г. Промышленная экология. Учебное пособие для вузов. М.: Академия. 2010. 432 с.
2. Wang T., Lackner K.S. and Wright A.B. Moisture-swing sorption for carbon dioxide capture from ambient air: a thermodynamic analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15 (2). P. 504–514.
3. Lote D.A. Literature Survey on Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$ . *International Journal of Electronic and Electrical Engineering*. 2014. Vol. 7, (4). P. 341–346.
4. Ross M.B., Phil De Luna, Li Y., Cao-Thang Dinh, Kim D., Yang P., Sargent E.H. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling. Review Article. *Nature Catalyst*. 2019. P. 648–658.
5. Rosen J., Hutchings G.S., Qi Lu, Rivera S., Zhou Y., Dionisios G., Vlachos D.G., Jiao F. Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of  $\text{CO}_2$  to CO on Nanostructured Ag Surfaces. *ACS Catal*. 2015. Vol. 5. P. 4293–4299.
6. Ahmad F. Carbon Dioxide Electrochemical Reduction over Metal and Metal Free Nanostructures: Recent Progress and Future Perspective. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. 2020. Vol. 3 (1). P. 70–93.
7. Yue X., Irvine J.T.S. Understanding of  $\text{CO}_2$  Electrochemical Reduction Reaction Process via High Temperature Solid Oxide Electrolysers. *ECS Transactions*. 2015. Vol. 68 (1). P. 3535–3551.
8. Wang X., Liu X., Licht G., Wang B., Licht S. Exploration of alkali cation variation on the synthesis of carbon nanotubes by electrolysis of  $\text{CO}_2$  in molten carbonates. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*. 2019. Vol. 34. P. 303–312.
9. Ren J., Lau J., Leffler M., Licht S. The Minimum electrolytic Energy Needed To Convert Carbon Dioxide to Carbon by Electrolysis in Carbonate Melts. *J. Phys. Chem*. 2015. Vol. 119. P. 23342–23349.
10. Dufek E.J., Lister T.E., McIlwain M.E. Influence of S Contamination on  $\text{CO}_2$  Reduction at Ag Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011. Vol. 158 (11). P. B1384–B1390.
11. Досмухамедов Н.К., Каплан В.А., Жолдасбай Е.Е., Курмансеитов М.Б., Аргын А.А. Электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$  до СО в условиях электролиза карбоната лития при 900 °С // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2021. № 3. С. 59–66.
12. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология // М.: Атомиздат, 1960. 200 с.
13. Yamauchi M., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. Lithium carbonate-metal oxide mixtures and its application for a  $\text{CO}_2$  absorbent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006. Vol. 114 (1331). P. 648–650.
14. Смирнов М.В. Фазовая диаграмма системы карбонат лития – оксид лития // *Журнал неорганической химии*. 1971. № 16 (1). С. 251–257.

УДК 544.16:547.314

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 4-ЭТОКСИБЕНЗИЛИДЕН-4'-БУТИЛАНИЛИНА

Нуртаева А.К., Абуляисова Л.К.

Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда,

e-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Молекулярная структура и спектральные характеристики конформаций 4-этоксипбензилиден-4'-бутиланилина (ЭББА) рассчитаны квантово-химическим методом функционала электронной плотности DFT/B3LYP/6-31G(d). Колебательные расчеты выполнены для конформации, моделирующей кристаллическую структуру, и двух конформаций свободной молекулы с разнонаправленным азометиновым мостиком. Полные электронные энергии молекул уточнены на уровне теории B3LYP/cc-pVTZ. В соответствии с результатом колебательного анализа рассмотренные структуры отвечают двум истинным минимумам и седловой точке 1-го порядка на поверхности потенциальной энергии. Наиболее энергетически стабильной является конформация с полным  $p, \pi$ - и  $\pi, \pi$ -сопряжением. Отклонения от собственной симметрии, присущей изолированной молекуле, приводят к дестабилизации двух остальных структур. Реализация в кристалле энергетически невыгодной конформации объясняется межмолекулярными силами и упаковкой молекул. Последнее определяет также геометрические особенности кристаллической конформации. Проведен сравнительный анализ оптимизированных геометрических параметров газофазных конформаций ЭББА и доступных РСА-данных: кристаллографические межъядерные расстояния и углы между связями меньше расчетных. Проведено отнесение полос в экспериментальном спектре, сопоставлены колебательные частоты и интенсивности полос поглощения инфракрасных спектров расчетных конформаций. Теоретические частоты качественно согласуются с литературными экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** этоксипбензилиденбутиланилин, ЭББА, квантово-химический расчет, метод функционала плотности, колебательный ИК-спектр

## QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF THE EBBA MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA

Nurtaeva A.K., Abulyaisova L.K.

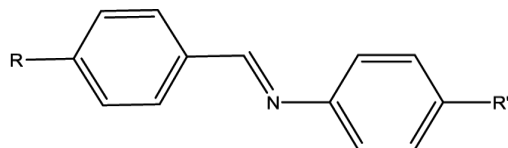
Karaganda Buketov University, Karaganda, e-mail: abu.lyazzat@gmail.com

The molecular structure and spectral characteristics of the conformations of 4-ethoxybenzylidene-4'-butylaniline (EBBA) were calculated by the quantum-chemical method of electron density functional DFT/B3LYP/6-31G(d). Vibrational calculations were performed for a conformation that simulates the crystal structure and two conformations of a free molecule with an azomethine bridge in different directions. The total electronic energies of the molecules were refined at the B3LYP/cc-pVTZ theory level. In accordance with the result of vibrational analysis, the considered structures correspond to two true minima and saddle point of the first order on the surface of potential energy. The most energetically stable is the conformation with complete  $p, \pi$ - and  $\pi, \pi$ -conjugation. Deviations from the intrinsic symmetry inherent in an isolated molecule lead to destabilization of the other two structures. The realization of an energetically unfavorable conformation in a crystal is explained by intermolecular forces and molecular packing. The latter also determines the geometric features of the crystalline conformation. A comparative analysis of the optimized geometric parameters of the gas-phase conformations of the EBBA and the available X-ray diffraction data is carried out. The crystallographic internuclear distances and the bond angles are less than the calculated ones. The assignment of bands in the experimental spectrum is carried out, the vibrational frequencies and intensities of the absorption bands of the IR spectra of the calculated conformations are compared. The theoretical frequencies are in qualitative agreement with the literature experimental data.

**Keywords:** ethoxybenzylidenebutylaniline, EBBA, quantum-chemical calculation, density functional method, vibrational IR spectrum

4-этоксипбензилиден-4'-бутиланилин (ЭББА) принадлежит к семейству соединений, содержащих двойную связь -CH=N- (основания Шиффа), которые представляют интерес для многих областей химии (жидкие кристаллы и нелинейная оптика) и биохимии [1–3]. Структурные исследования бензилиденанилинов установили неплоскую конформацию молекул в твердой, газовой фазах и в растворе [4]. Неплоскостность молекул связана с ненулевыми значениями двух параметров, которые определяют молекулярную конформацию: углов

вращения относительно связей N-фенил и C-фенил:



где  $R = OC_2H_5$ ,  $R' = C_4H_9$  в молекуле ЭББА.

В твердом состоянии в ЭББА реализуется триклинная пространственная группа P-1 ( $a = 5,673 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,546 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,858 \text{ \AA}$ ) [5]

с двумя молекулами в элементарной ячейке (одна кристаллографически независимая молекула) (рис. 1). Структура характеризуется сонаправленными связями C11=N13 и C2-C3 (рис. 2, а), акомпланарными между собой фенильными кольцами и необычной, с точки зрения стереоэлектронных требований устойчивой конфигурации, *gt* (гош-транс-) конфигурацией терминального C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-заместителя. Азометиновый мостик, этоксибензилиденовый и анилиновый кольца образуют единую систему с *p*, $\pi$ - и  $\pi$ , $\pi$ -сопряжением. Сопряженные связи и бензольные кольца придают жесткости молекулам мезоморфных соединений. Напротив, присутствие мостиковых групп и терминальных заместителей влияет на конформационное состояние их молекул: изолированная молекула ЭББА является конформационно нежесткой.

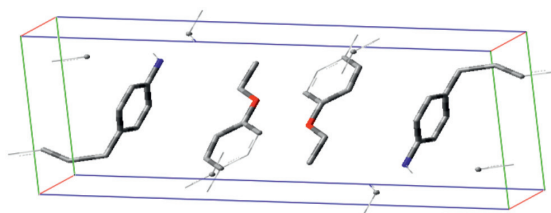


Рис. 1. Кристаллическая структура ЭББА [5]

В работах [6, 7] показано, что для описания состояния азометинов в изотропно-жидком и мезоморфном состояниях предпочтительнее использовать квантово-химические молекулярные параметры, нежели рентгеноструктурные данные для кристаллических образцов.

Цель исследования заключалась в моделировании возможных конформаций 4-этоксibenзилиден-4'-бутиланилина, определении и сравнительном анализе структурных, энергетических и спектральных свойств газозафазных и кристаллической структур с помощью расчетов квантово-химическими методами.

### Материалы и методы исследования

Квантово-химические расчеты структурных характеристик, частот колебаний и интенсивностей полос поглощения ИК-спектров возможных конформаций ЭББА выполнены методом DFT/B3LYP/6-31G(d) [8] в рамках программы GAUSSIAN16. Расчеты привели к истинным минимумам и одной седловой точке первого порядка. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений частот колебаний достигнуто с помощью масштабировющего множителя, равного 0,9613 (метод B3LYP/6-31G(d)) [9]. Для уточнения конформационных энергий также был использован корреляционно-согласованный базисный набор Даннинга cc-pVTZ.

### Результаты исследования и их обсуждение

Квантово-химические расчеты выполнены для различных вращательных изомеров ЭББА: конформации, моделирующей кристаллическую структуру (рис. 2, а), и конформаций свободной молекулы с азометиновым мостиком, сонаправленным либо связи C2-C3 (рис. 2, б), либо C3-C4 (рис. 2, в). Согласно методу B3LYP/6-31G(d), газозафазная конформация 2, б, с сонаправленными связями C11-N13 и C2-C3 является наиболее устойчивой из трех структур.

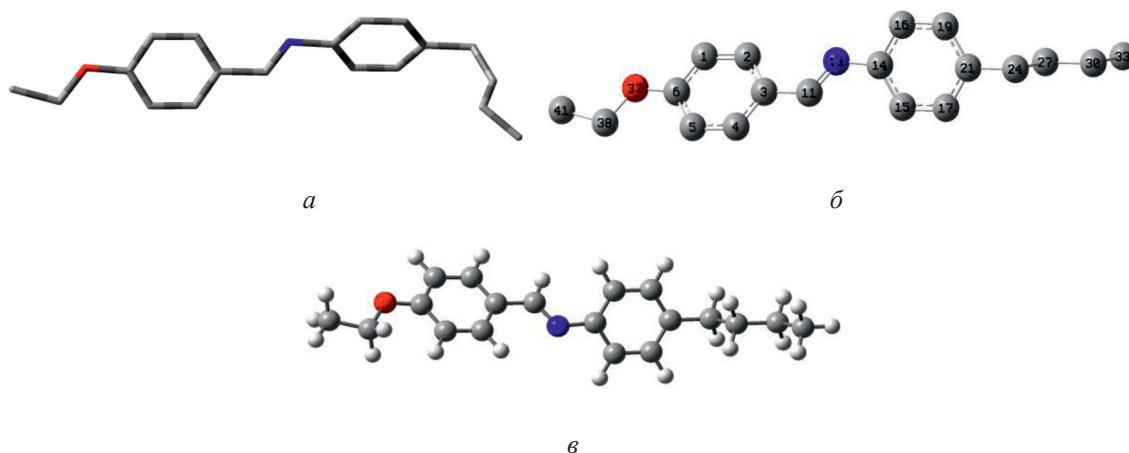


Рис. 2. Молекулярные структуры ЭББА (атомы водорода в а и б опущены для ясности) (метод B3LYP/6-31G(d)); (а) конформация, реализованная в кристалле, (б), (в) газозафазные конформации

Таблица 1

Электронные энергии (а.е.) ЭББА  
(методы B3LYP/6-31G(d), B3LYP/сс-pVTZ)

| Конформация C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -радикала | C11-N13 и C2-C3 сонаправлены           | C11-N13 и C3-C4 сонаправлены         |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
|                                                     | акопланарные фенильные кольца          |                                      |
| <i>tt</i> -конформация                              | -867.855148<br>(-868.159484)*<br>(2б)  | -867.855040<br>(-868.159330)<br>(2в) |
| <i>gt</i> -конформация                              | -867.829613**<br>(-868.134247)<br>(2а) | -                                    |

\*Данные согласно методу B3LYP/сс-pVTZ.

\*\*Седловая точка.

Поскольку разность энергий конформеров ЭББА 2б и 2в мала (0.000108 а.е.), значения энергии были уточнены на уровне теории B3LYP/сс-pVTZ (ранее нами было показано небольшое влияние базисов на геометрию стилибенов [10]), что несколько улучшило результат (0.000154 а.е.), но все еще находится в пределах погрешности процедуры оптимизации. Последнее объясняется тем, что отклонение от собственной симметрии, присущей изолированной молекуле ЭББА (рис. 2, б), невелико: конформация 2в получена только в результате поворота вокруг связи С-фенил. Однако при этом происходит нарушение электронного сопряжения: в 2в уже отсутствуют условия для возникновения сопряжения неподеленных пар электронов кислородного атома с  $\pi$ -орбиталями С=N-связи, что является хотя и слабым, но дестабилизирующим фактором. В сравнении с 2б и 2в «кристаллическая» конформация 2а гораздо менее стабильна в газовой фазе (выше 2б на 67 кДж/моль, имея лишь одну отличительную черту: *gt*-конфигурацию бутильного радикала), но реализована в кристалле (табл. 1).

Колебательные расчеты показали, что эта структура является седловой точкой 1-го порядка ввиду наличия одной мнимой частоты. Присутствие этой энергетически невыгодной конформации в кристаллической структуре ЭББА можно объяснить межмолекулярными силами, которые могут существенно повлиять на углы внутреннего вращения, заставляя молекулу приобрести неустойчивую в газовой или жидкой фазе конформацию.

Небольшая перестройка одного фрагмента молекулы отражается не только на энергетике изомеров. Происходящие при этом изменения в сопряженной системе могут проявиться и в других свойствах, на-

пример структурных, спектральных, что показано далее.

В конформации 2б С=N-связь лежит практически в плоскости этоксибензольного фрагмента (двугранный угол C2-C3-C11=N13 составляет 1.25°), ароматическое ядро бутиланилинового фрагмента отклонено от плоскости связи углерод – азот на 37.70°. В конформации 2в соответствующие углы составляют 1.35° (C4-C3-C11=N13) и 37.69°, в «кристаллической» структуре 2, а – 1.10° (C2-C3-C11=N13) и 37.46° соответственно. Различия и сходство геометрии остальных фрагментов молекул между собой и в сравнении с экспериментальными данными очевидны из табл. 2. Кристаллографические длины связей рассматриваемого азометина в основном короче расчетных (на 0.005–0.103 Å), причем заметно короче для C24-C27, хотя углы при этой связи совпадают для кристаллической и газофазных конформаций. Разница в валентных углах, расчетных и экспериментальных, – в пределах 2°, при этом меньшие углы показывают РСА-данные, что обусловлено, по-видимому, кристаллической упаковкой молекул. Для двугранных углов расчеты и рентгеноструктурный анализ дают практически одинаковые результаты.

Как было указано выше, даже небольшое изменение в структуре проявляется и в колебательном спектре. На рис. 3 представлены доступный экспериментальный газофазный ИК спектр ЭББА (в координатах интенсивности поглощения, % – волновое число, см<sup>-1</sup>) [11] и теоретико-расчетные спектры (в координатах коэффициента поглощения – частота) рассматриваемых конформаций.

Из сравнения экспериментального спектра 4-этоксибензилиден-4'-бутиланилина и теоретических спектров соединения следует, что картина их качественно схожа между собой, однако есть и отличия. Инфра-

красный спектр молекулы ЭББА, содержащей 44 атома, включает 126 нормальных колебаний. Характеристические полосы дают колебания легких атомов: C–H или кратных C=C и C=N-связей. Действительно, в экспериментальном ИК-спектре можно наблюдать полосы поглощения в интервале 2800–3000 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным симметричным и асимметричным колебаниям C–H при насыщенных атомах углерода CH<sub>3</sub> и метиленовых групп. Колебания  $\nu_{\text{C-H}}$  бензольного кольца проявляются в виде по-

лос средней интенсивности в области 3020–3100 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания углерод-углеродных связей бензольного ядра дают полосы достаточной интенсивности в области 1300–1600 см<sup>-1</sup>. Около 1600 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания C=N-связи. Валентные колебания углерод-углеродных связей, деформации валентных углов СОС, ножничные колебания метиленовых групп, симметричные и асимметричные деформационные колебания CH<sub>3</sub>-групп и циклов наблюдаются в интервале 1500–600 см<sup>-1</sup>.

Таблица 2

Расчетно-теоретические геометрические параметры конформаций ЭББА  
в сравнении с литературными РСА-данными  
(нумерация атомов соответствует приведенной на рис. 2)

| Параметр            | Эксп. [5] | B3LYP/6-31G( <i>d</i> ) |            |            |
|---------------------|-----------|-------------------------|------------|------------|
|                     |           | 2 <i>a</i>              | 2 <i>б</i> | 2 <i>в</i> |
| Длина связи (Å)     |           |                         |            |            |
| C2-C3               | –         | 1.410                   | 1.410      | 1.407      |
| C3-C4               | 1.386     | 1.400                   | 1.400      | 1.404      |
| C3-C11              | –         | 1.463                   | 1.463      | 1.463      |
| C6-O37              | 1.366     | 1.360                   | 1.360      | 1.360      |
| C11=N13             | –         | 1.283                   | 1.283      | 1.283      |
| N13-C14             | 1.430     | 1.405                   | 1.405      | 1.405      |
| C17-C21             | 1.373     | 1.402                   | 1.401      | 1.401      |
| C21-C24             | 1.513     | 1.518                   | 1.513      | 1.513      |
| C24-C27             | 1.458     | 1.561                   | 1.542      | 1.542      |
| C30-C33             | –         | 1.530                   | 1.532      | 1.532      |
| O37-C38             | 1.432     | 1.429                   | 1.429      | 1.429      |
| Валентный угол (°)  |           |                         |            |            |
| C3-C11=N13          | –         | 122.86                  | 122.87     | 122.94     |
| C6-O37-C38          | 117.96    | 119.00                  | 119.02     | 119.09     |
| C11=N13-C14         | –         | 120.14                  | 120.14     | 120.14     |
| N13-C14-C15         | 122.78    | 123.80                  | 123.75     | 123.75     |
| C21-C24-C27         | 113.84    | 112.65                  | 113.26     | 113.26     |
| C24-C27-C30         | 139.64    | 139.64                  | 113.22     | 113.22     |
| C27-C30-C33         | –         | 110.12                  | 113.12     | 113.12     |
| Торсионный угол (°) |           |                         |            |            |
| C3-C11=N13-C14      | –         | –177.19                 | -177.13    | -177.08    |
| C5-C6-O37-C38       | -2.99     | 0.06                    | 0.04       | -0.04      |
| C11=N13-C14-C15     | –         | 37.46                   | 37.70      | 37.69      |
| C17-C21-C24-C27     | 84.32     | -84.32                  | 89.67      | 89.83      |
| C21-C24-C27-C30     | 21.92     | -21.92                  | 179.91     | 179.89     |
| C24-C27-C30-C33     | –         | 176.92                  | 179.97     | 180.00     |

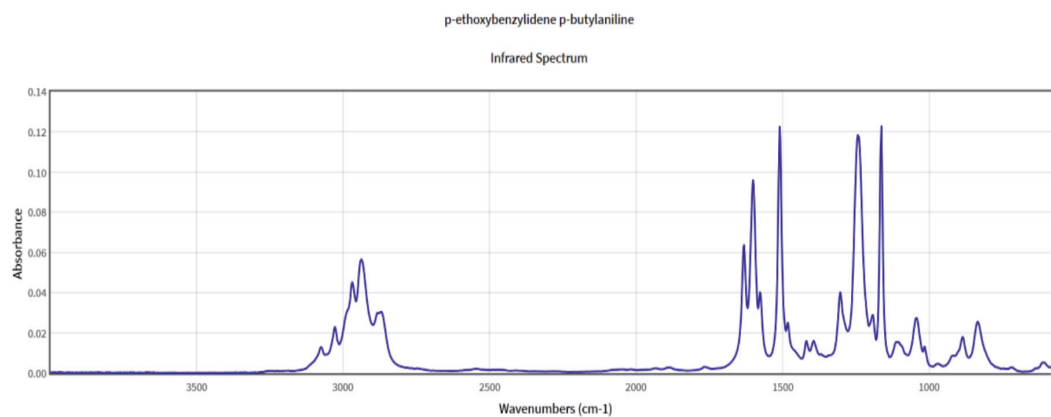
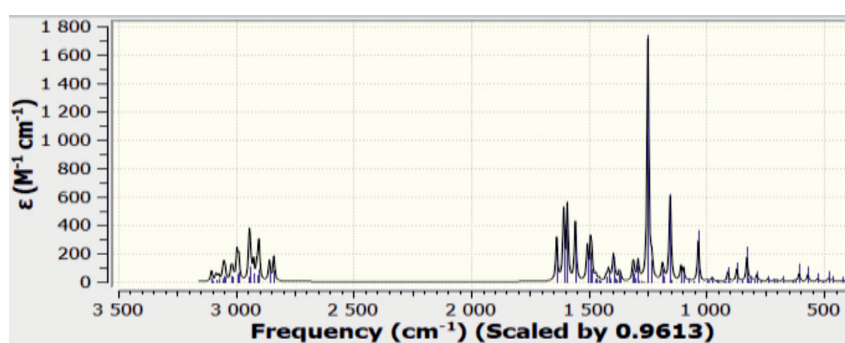
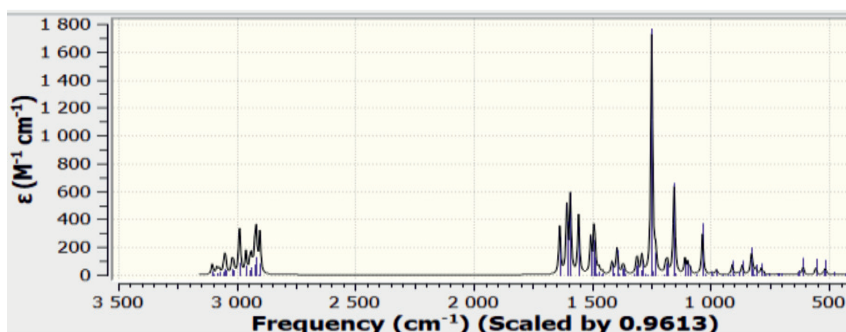
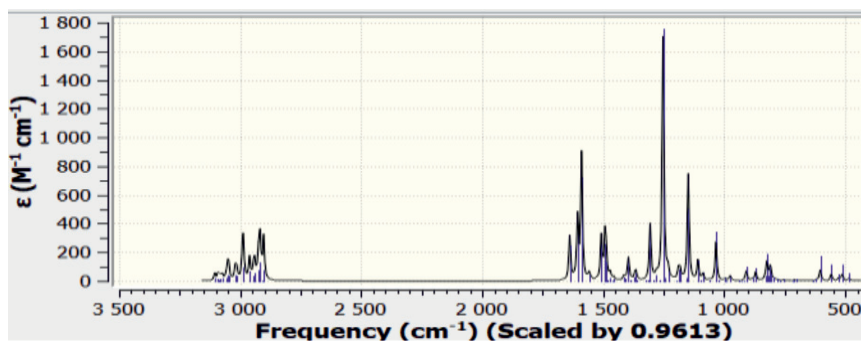
*a**б**в**г*

Рис. 3. Экспериментальный и теоретические ИК-спектры ЭБА; (а) экспериментальный [13], (б) спектр конформации 2а, (в) спектр конформации 2б, (г) спектр конформации 2в

Таблица 3

Теоретические (метод B3LYP/6-31G(d)) частоты и интенсивности валентных, средне- и низкочастотных колебаний в конформерах ЭББА

| Мода   | Масштабированная частота, см <sup>-1</sup> |         |         | Интенсивность, км/моль |        |        |
|--------|--------------------------------------------|---------|---------|------------------------|--------|--------|
|        | 2a                                         | 2б      | 2в      | 2a                     | 2б     | 2в     |
| 14     | 211.06                                     | 210.80  | 209.53  | 2.64                   | 3.21   | 3.34   |
| 19(20) | 335.25                                     | 316.92  | 315.56  | 6.86                   | 3.48   | 3.30   |
| 27(28) | 480.91                                     | 515.43  | 512.50  | 8.43                   | 12.61  | 13.87  |
| 31     | 605.45                                     | 608.88  | 603.09  | 17.64                  | 17.46  | 24.02  |
| 44(45) | 827.84                                     | 826.35  | 823.81  | 47.23                  | 37.28  | 35.31  |
| 49(50) | 908.49                                     | 908.41  | 908.66  | 21.45                  | 21.74  | 21.19  |
| 58(59) | 1034.20                                    | 1034.04 | 1033.62 | 86.95                  | 87.97  | 81.48  |
| 65(66) | 1153.31                                    | 1153.17 | 1148.13 | 165.74                 | 175.77 | 133.26 |
| 72(73) | 1248.24                                    | 1248.30 | 1252.78 | 503.55                 | 511.59 | 509.18 |
| 79(80) | 1311.83                                    | 1309.26 | 1305.73 | 26.90                  | 23.08  | 116.84 |
| 85(86) | 1395.19                                    | 1395.01 | 1395.56 | 55.85                  | 56.21  | 48.40  |
| 97(98) | 1492.52                                    | 1492.49 | 1507.60 | 73.09                  | 85.42  | 92.08  |
| 101    | 1591.26                                    | 1591.90 | 1589.32 | 157.37                 | 166.43 | 265.03 |
| 108    | 2910.44                                    | 2917.72 | 2917.75 | 33.86                  | 87.15  | 87.16  |
| 115    | 2987.88                                    | 2986.87 | 2986.79 | 47.30                  | 62.76  | 62.94  |
| 126    | 3104.26                                    | 3104.10 | 3105.05 | 18.79                  | 19.08  | 14.89  |

В теоретическом спектре масштабированные частоты ближе к частотам экспериментального спектра (рис. 3, табл. 3). Согласно методу B3LYP/6-31G(d), валентные колебания углерод-водород в метильных, метиленовых и метиновых группах ЭББА проявляются в области 3105–2840 см<sup>-1</sup>. Картина спектра в этой области для конформации 2a, имеющей искаженную конфигурацию бутильного заместителя, отличается от почти идентичных между собой спектров двух других конформаций, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-радикал которых имеет *транс-транс*-конфигурацию. Колебательная мода 126 с низкой интенсивностью принадлежит колебаниям связей C2-H8, C4-H9 и C5-H10 с частотами, приведенными в табл. 3. Асимметричные колебания C-H, CH<sub>2</sub>- и CH<sub>3</sub>-группировок проявляются в более высокочастотной области, чем симметричные [9]. Несколько колебаний имеют высокую интенсивность: моды 65–66, отвечающие деформационным колебаниям C-H-групп арильных колец, и мода 101, принадлежащая валентному колебанию связи C=N.

Наиболее интенсивная полоса обусловлена валентным колебанием C-O-связи (моды 72–73). Асимметричные деформационные колебания метильных групп

и ножничные колебания CH<sub>2</sub>-групп наблюдаются как довольно слабые полосы в области 1508–1455 см<sup>-1</sup> спектра. Симметричное деформационное «зонтичное» CH<sub>3</sub>-колебание проявляется в расчетном спектре при 1386 см<sup>-1</sup> и 1396 см<sup>-1</sup> (моды 85, 86 соответственно). Скелетные колебания ν(C–C) смешиваются с крутильными колебаниями метиленовых групп, а также маятниковыми колебаниями CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>-групп (1305–1310 см<sup>-1</sup>). Здесь также следует отметить особенности трех спектров. В области 1300–1600 см<sup>-1</sup> спектры 2a и 2б-конформаций почти неразличимы, тогда как эта область в спектре структуры 2в отличается, поскольку азометиновый мостик изменил направление. При 800 см<sup>-1</sup> происходят пульсационные колебания циклов, которые соответствуют симметричному уширению и сокращению циклов (моды 44, 45). Полосы в районе 600–900 см<sup>-1</sup> относятся к неплоским деформационным колебаниям углерод – водород бензольного кольца. Анализ колебаний в области < 400 см<sup>-1</sup> показал, что все еще активными являются маятниковые колебания CH<sub>2</sub> (мода 14) и других групп, происходят изменения валентных углов между связями C-C (моды 19, 20), СОС, качание всего скелета молекулы [9]. Анализ

интенсивностей полос поглощения показал их изменение, особенно заметное для мод 65(66), 101, 108, при переходе от конформации *2a* к *2в* (табл. 3), что связано с перераспределением электронной плотности и подтверждается величинами дипольного момента структур: для *2a–2в* составляют 3.09, 3.01 и 1.81Д соответственно. Первые два значения практически одинаковы ввиду сохранения системы сопряжения в конформациях *2a* и *2б*, последняя величина вдвое меньше в результате поворота группы атомов, изменения направления азометинового мостика и, как следствие, нарушения электронного сопряжения.

#### Заключение

Таким образом, квантово-химическое изучение ароматического основания Шиффа проведено в структурном и спектроскопическом отношении. С помощью V3LYP-расчетов в комбинации с расширенными базисами 6-31G(*d*) и cc-pVTZ:

– оптимизированы геометрии возможных конформаций молекулы и идентифицированы стационарные точки; оценены различия в структурной стабильности конформеров ЭББА;

– показана энергетическая предпочтительность в газовой фазе ациклической сопряженной системы, образованной мостиковой группой и бензольными кольцами, а также *транс*-конформации бутильного заместителя, расположенного ортогонально относительно ближайшего кольца;

– сопоставлены и проанализированы геометрические особенности экспериментальной конформации и теоретических структур; проведены отнесение полос в экспериментальном спектре ЭББА, идентификация формы нормальных колебаний; показаны сходство и различие теоретических колебательных инфракрасных спектров между собой и с экспериментальным спектром.

*Работа профинансирована Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (проект № 0120PK00274).*

#### Список литературы

1. Беляев В.В., Чилая Г.С. Жидкие кристаллы в начале XXI века. М.: ИИУ МГОУ, 2015. 136 с.
2. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. 480 с.
3. De Souza T.E., Landre I.M.R., Legendre A.O., Paschoal D., Maia L.J.Q., Dos Santos H.F., Felipe T.M., Doriguetto A.C. Non-centrosymmetric crystals of new N-benzylidene-aniline derivatives as potential materials for non-linear optics. Acta Crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials. 2015. Vol. 71. P. 416–426. DOI: 10.1107/S2052520615008859.
4. Неверов В.С., Комолкин А.В. Компьютерное моделирование жидких кристаллов, содержащих бензол с заместителями в пара-положении // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. 2012. Вып. 1. С. 29–44.
5. Sereida S.V., Antipin M.Yu., Timofeeva T.V., Struchkov Yu.T., Shelyazhenko S.V., Fialkov Yu.A. Structure of crystal precursors of mesophases. 4-Ethoxybenzylidene-4'-*n*-butylaniline and 4-ethoxybenzylidene-4'-(4"-trifluorobutyl)aniline. Kristallografiya. 1989. Vol. 34. P. 333–344.
6. Wang L., Cao C., Cao Ch. Substituent effects on the stretching vibration of C=N in multi-substituted benzylidenanilines. Journal of Physical Organic Chemistry. 2019. Vol. 32. P. 3969. DOI: 10.1002/poc.3969.
7. Усанова Н.Н., Клюев М.В., Волкова Т.Г. Квантово-химические расчеты молекул азометинов ряда *n*-алкилоксибензилиден-*n*'-толуидинов // Химия и химическая технология. 2007. Вып. 10. С. 13–17.
8. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Reviews B. 1988. Vol. 37. P. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
9. Abulyaissova L.K., Adekenov S.M. Quantum Chemical Analysis of the Molecular Structure and Vibrational Spectrum of Arglabin. Journal of Structural Chemistry. 2015. Vol. 56. P. 865–873. DOI: 10.1134/S0022476615050078.
10. Abulyaissova L.K. DFT-based molecular conformational analysis of a diarylethylene cyano-derivative. Journal Structural Chemistry. 2019. Vol. 60. P. 179–185. DOI: 10.26902/JSC\_id39170.
11. NIST Mass Spectrometry Data Center, William E. Wallace, «Infrared Spectra» in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. Linstrom P.J. and Mallard W.G., National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. DOI: 10.18434/T4D303.

УДК 665.642

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.

ФБГУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,  
Томск, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

Статья посвящена исследованию влияния температуры процесса на состав продуктов термолитиза тяжелых нефтей различной химической природы с различным содержанием высокомолекулярных компонентов – смол, асфальтенов, твердых парафинов и серы. Проведен термолитиз нефтей при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С, 500 °С. Представлены данные материального баланса, компонентного составов продуктов термолитиза нафтенной и метановой зунбаянской нефтей. Показано, что с увеличением температуры процесса выход газообразных и твердых продуктов, концентрация асфальтенов в жидких продуктах термолитиза обеих нефтей увеличивается. Для смол же четкой закономерности изменения содержания не установлено. Методом хромато-масс-спектрометрии изучен углеводородный состав термолитизатов. Повышение температуры процесса приводит к увеличению содержания n-алканов, алкилзамещенных ароматических углеводородов. Количество цикланов в термолитизатах обеих нефтей снижается, и при температуре 500 °С цикланы не определяются. Существенные изменения качественного состава моноароматических УВ в продуктах термолитиза нафтенной нефти обусловлены особенностями состава этих соединений в исходной нефти. Изменения группового состава алкилзамещенных нафталинов и фенантронов при повышении температуры термолитиза указывают на протекание реакций деметилирования. При температуре 450–500 °С в продуктах термолитиза обеих нефтей идентифицированы ПАУ – пирен, флуорантен, метилпирен, терфенилы, хризен, трифенилен, бензопирен, бензофлуорантен.

**Ключевые слова:** тяжелые нефти, термолитиз, углеводороды, асфальтены, смолы, превращения

## INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE COMPOSITION OF HEAVY OIL THERMOLYSIS PRODUCTS

Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
Tomsk, e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

The paper is devoted to study of process temperature influence on the composition of heavy oils thermolysis products, which differ in chemical nature, contents of high-molecular weight compounds – resins, asphaltenes, paraffins and sulfur. Thermolysis is conducted at temperatures of 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C. Data on mass balance and SARA composition of thermolysis products of the naphthenic Usa and paraffinic Zuun-Bayan oils are presented. It is shown that the yield of gaseous and solid products, the content of asphaltenes in liquid thermolysis products of both oils increases with increase of process temperature. A clearly visible trend in the change of the resin content depending on the temperature of the process is not established. According to GCMS analysis data the changes in the hydrocarbon composition of liquid thermolysis products are studied. An increase of process temperature leads to increase in content of n-alkanes, alkyl-substituted aromatic compounds. Content of cyclanes in liquid thermolysis products of both oils decreases with process temperature, they are not detected at 500 °C. The significant changes in the composition of monoaromatic hydrocarbons of naphthenic oil thermolysis products are due to their distribution in the initial oil. Changes in group composition of alkyl-substituted naphthalene and phenanthrene homologues with increasing thermolysis temperature indicate the demethylation reactions behavior. PAHs – pyrene, fluoranthene, methylpyrene, terphenyls, chrysene, triphenylene, benzopyrene, benzofluorene are identified in the thermolysis products of both oils at a temperature of 450–500 °C.

**Keywords:** heavy oil, thermolysis, hydrocarbons, asphaltenes, resins, transformations

Высокое содержание смол, асфальтенов, полиароматических углеводородов, а также гетероатомов (серы, азота) является характерной особенностью тяжелых нефтей и природных битумов. Асфальтены и смолы обладают высокой коксуетостью и содержат много ванадия и никеля, что делает неэффективной и дорогостоящей каталитическую переработку тяжелого нефтяного сырья. Вместе с тем в составе такого сырья содержатся парафиновые, нафтен-овые и ароматические углеводороды, которые теоретически могут быть преобразова-

ны в светлые нефтепродукты. Асфальтены и смолы содержат до 1/3 алифатического углерода, способного образовывать легкие топливные фракции.

Информация о трансформации углеводородов, изменениях состава и структуры высокомолекулярных соединений при термическом воздействии востребована при разработке эффективных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья [1, 2]. Вклад углеводородных компонентов в процесс термической деструкции зависит от их химической природы и стро-

ения, молекулярной массы, определяющих их реакционную способность. Изменения в составе углеводов также могут быть связаны с термической деструкцией смол и асфальтенов, приводящей к образованию низкомолекулярных углеводородных фрагментов.

Цель исследования – изучение влияния температуры на термические превращения углеводов тяжелых нефтей различной химической природы.

#### Материалы и методы исследования

Для исследования взяты тяжелые нефти, различающиеся по физико-химическим характеристикам, составу и химическому типу: нефтяная нефть Усинского месторождения (Республика Коми, Россия) и высокопарафинистая метановая нефть Зуунбаянского месторождения (Монголия). В отличие от зуунбаянской, в усинской нефти содержится значительное большее количество асфальтенов и смол, а также общей серы (табл. 1).

квадрупольной системы GCMS-QP5050A «Shimadzu» с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для деления использовали капиллярную кварцевую колонку CR5-MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Хроматограммы снимали в условиях линейного программирования температуры с 80 °C до 290 °C со скоростью нагрева 2 °C/мин и изотермой при 290 °C в течение 20 мин. Газ-носитель – гелий. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили с использованием литературных данных и библиотеки масс-спектров NIST.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Данные по составу продуктов термолитиза представлены в табл. 2, из которой видно, что повышение температуры до 450–500 °C приводит к значительному увеличению выхода газообразных и твердых продуктов как для нефтяной, так и для метановой нефтей. При этих температурах интенсивно протекают реакции деструкции

Таблица 1

Физико-химические характеристики нефтей

| Тип нефти / месторождение | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Содержание, % мас. |       |       |                  |       |
|---------------------------|------------------------------|--------------------|-------|-------|------------------|-------|
|                           |                              | Асфальтены         | Смолы | Масла | Твердые парафины | Собщ. |
| Метановая/ Зуунбаян       | 887                          | 0,2                | 14,7  | 85,1  | 11,1             | 0,02  |
| Нефтяная/ Усинское        | 967                          | 8,1                | 18,0  | 73,9  | 1,2              | 1,98  |

Термолитиз проводили в течение 2 ч в автоклаве при температурах 350 °C, 400 °C, 450 °C, 500 °C. В жидких продуктах термолитиза определяли содержание асфальтенов, смол и масел по методике [3]. Для выделения асфальтенов – веществ, нерастворимых в алифатических растворителях, – исходную нефть и термолитизаты разбавляли 40-кратным избытком н-гексана и оставляли на 24 ч. Выпавший осадок асфальтенов отфильтровывали, промывали н-гексаном для удаления соэлюированных мальтенов. Растворитель отгоняли и определяли выход асфальтенов. Полученные деасфальтенизаты наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала н-гексаном элюировали масла (концентрат углеводов), а затем смесью бензола и этанола (1:1) – смолы. После отгона растворителя и доведения до постоянного веса определяли содержание масел и смол.

Анализ углеводородного состава термолитизатов проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ–МС) с использованием

молекул смол и асфальтенов, содержание которых в нефтяной нефти выше, чем в метановой.

Концентрация асфальтенов в жидких продуктах и нефтяной и метановой нефтей превышает их количество в исходных нефтях. С увеличением температуры термолитиза от 350 °C до 500 °C количество асфальтенов в термолитизатах повышается. Различия в химической природе изученных нефтей оказывают влияние на направленность термических превращений их компонентов. Так, в термолитизате нефтяной нефти при 500 °C содержание асфальтенов увеличивается в 1,5 раза по сравнению с термолитизатом при 350 °C, тогда как в метановой – в 10,4 раза. При этом следует отметить, что твердых продуктов в термолитизате нефтяной нефти образуется больше, чем в метановой.

Для смол же четкой закономерности изменения содержания с увеличением температуры не выявлено, наблюдается только тенденция уменьшения их количества.

Таблица 2

Компонентный состав продуктов термоллиза нефтей

| Компоненты          | Содержание, % мас. |                            |      |      |      |
|---------------------|--------------------|----------------------------|------|------|------|
|                     | Исходная нефть     | Температура термоллиза, °С |      |      |      |
|                     |                    | 350                        | 400  | 450  | 500  |
| Нафтеновая нефть    |                    |                            |      |      |      |
| Газ                 |                    | 0,2                        | 0,6  | 6    | 16   |
| Твердые             |                    | 0                          | 0,2  | 13,5 | 26,1 |
| Жидкие, в том числе |                    | 99,8                       | 99,2 | 80,5 | 57,9 |
| Масла               | 73,9               | 69,0                       | 70,9 | 45,4 | 38,6 |
| Смолы               | 18,0               | 22,5                       | 19,5 | 22,1 | 6,4  |
| Асфальтены          | 8,1                | 8,4                        | 8,7  | 13,0 | 12,9 |
| Метановая нефть     |                    |                            |      |      |      |
| Газ                 |                    | 0,1                        | 0,2  | 0,8  | 8,4  |
| Твердые             |                    | 0                          | 0    | 0,1  | 1,8  |
| Жидкие, в том числе |                    | 99,9                       | 99,8 | 99,1 | 89,9 |
| Масла               | 85,1               | 85,9                       | 83,3 | 84,9 | 72,1 |
| Смолы               | 14,7               | 13,5                       | 14,8 | 9,9  | 12,6 |
| Асфальтены          | 0,2                | 0,5                        | 1,7  | 4,3  | 5,2  |

Таблица 3

Групповой состав углеводородов продуктов термоллиза

| Углеводороды     | Содержание, % мас. |                            |       |       |       |
|------------------|--------------------|----------------------------|-------|-------|-------|
|                  | Исходная нефть     | Температура термоллиза, °С |       |       |       |
|                  |                    | 350                        | 400   | 450   | 500   |
| Нафтеновая нефть |                    |                            |       |       |       |
| Алканы           | 0,44               | 0,21                       | 0,58  | 1,37  | 2,19  |
| Цикланы          | 0,10               | 0,06                       | 0,12  | 0,04  | н.о.  |
| Всего насыщенных | 0,54               | 0,28                       | 0,71  | 1,41  | 2,19  |
| Моноарены        | 0,03               | 0,02                       | 0,07  | 0,01  | 0,11  |
| Биарены          | 0,07               | 0,05                       | 0,12  | 0,12  | 0,79  |
| Триарены         | 0,04               | 0,03                       | 0,07  | 0,04  | 0,46  |
| ПАУ              | н.о.               | н.о.                       | н.о.  | 0,03  | 0,08  |
| Всего аренов     | 0,16               | 0,13                       | 0,29  | 0,24  | 1,62  |
| Метановая нефть  |                    |                            |       |       |       |
| Алканы           | 21,29              | 21,59                      | 14,24 | 15,16 | 20,62 |
| Цикланы          | 0,09               | 0,07                       | 0,07  | 0,03  | н.о.  |
| Всего насыщенных | 21,38              | 21,66                      | 14,30 | 15,19 | 20,62 |
| Моноарены        | 0,15               | 0,13                       | 0,11  | 0,13  | 0,57  |
| Биарены          | 0,03               | 0,03                       | 0,02  | 0,02  | 0,55  |
| Триарены         | 0,03               | 0,03                       | 0,02  | 0,04  | 0,29  |
| ПАУ              | 0,001              | 0,001                      | 0,001 | 0,006 | 0,144 |
| Всего аренов     | 0,20               | 0,14                       | 0,12  | 0,15  | 1,33  |

Примечание: н.о. – не определено.

Методом ГХ-МС проанализирован углеводородный состав жидких продуктов термоллиза. В составе термоллизатов идентифицированы насыщенные углеводороды (УВ) – н-алканы, трицикланы, тетрацикланы (стераны), пентацикланы (гопаны)

и алкилзамещенные ароматические УВ: соединения ряда бензола (моноарены), нафталина (биарены), фенантрена, (триарены) и полиарены (ПАУ). Данные по групповому составу насыщенных и ароматических УВ представлены в табл. 3.

Установлено, что с повышением температуры процесса в продуктах термолитза нафтенной нефти содержание нормальных алканов возрастает с 0,54 % в исходной нефти до 2,19 % мас. (табл. 3). Увеличение количества н-алканов происходит в результате деструкции молекул смол и асфальтенов за счет отрыва алифатических заместителей, а также реакций деалкилирования циклических насыщенных и ароматических УВ [4, 5]. При термолитзе метановой нефти с увеличением температуры до 400 °С происходит снижение содержания н-алканов, но затем при дальнейшем повышении температуры их количество увеличивается.

Содержание цикланов в термолитзатах обеих нефтей снижается, и при температуре 500 °С цикланы в термолитзатах не определяются (табл. 3). Деструкция цикланов при термолитзе может происходить за счет реакций дегидрирования с образованием нафеноароматических соединений и/или радикалов, которые могут являться структурными фрагментами продуктов уплотнения – асфальтенов и кокса.

Таким образом, содержание насыщенных УВ в продуктах термолитза нафтенной нефти с повышением температуры увеличивается, тогда как в продуктах термолитза метановой нефти – уменьшается или остается на уровне исходной нефти.

Суммарное содержание алкилзамещенных ароматических углеводородов в термолитзатах обеих нефтей увеличивается при повышении температуры термолитза (табл. 3).

Изменения группового состава отдельных классов алкиларенов были также проанализированы.

В составе моноаренов идентифицированы н-алкилбензолы (н-АБ) ( $m/z$  91, 92), изо-

меры алкилтолуолов (н-АТ) ( $m/z$  105, 106), алкилксилолы ( $m/z$  119, 120) с алкильной цепью нормального строения и триметилалкилбензолы (ТМАБ) с изопреноидной боковой цепью ( $m/z$  133, 134) с числом атомов углерода в молекулах от 12 до 28. Алкилзамещенные моноароматические УВ ряда бензола в нафтенной нефти представлены преимущественно ТМАБ, тогда как н-АБ и н-АТ в ней отсутствуют. Такой состав алкилбензолов характерен для нефтей, формирование которых протекало в условиях сероводородного заражения [6]. Показано, что с увеличением температуры в продуктах термолитза нафтенной усинской нефти содержание ТМАБ снижается с 0,05 % мас. до их полного отсутствия в продуктах термолитза при 500 °С (рис. 1). Вместо ТМАБ в их составе идентифицируются метил- и этилзамещенные бензолы с числом атомов углерода от 8 до 10.

В работе [7] показано, что при термическом воздействии реакции деалкилирования ароматических УВ приводят к образованию низкомолекулярных насыщенных соединений. Кроме того, также образуются новые метилзамещенные ароматические УВ и/или их радикалы, которые участвуют в реакциях поликонденсации.

В отличие от моноаренов нафтенной нефти алкилбензолы в метановой нефти и ее термолитзатах присутствуют гомологические серии н-алкилбензолов и орто-, мета- и пара-алкилтолуолов с боковой цепью нормального строения. Алкилбензолы с изопреноидным алкильным заместителем отсутствуют. Суммарное количество моноаренов в термолитзатах метановой нефти возрастает с 0,12 % в исходной нефти до 0,51 % мас.

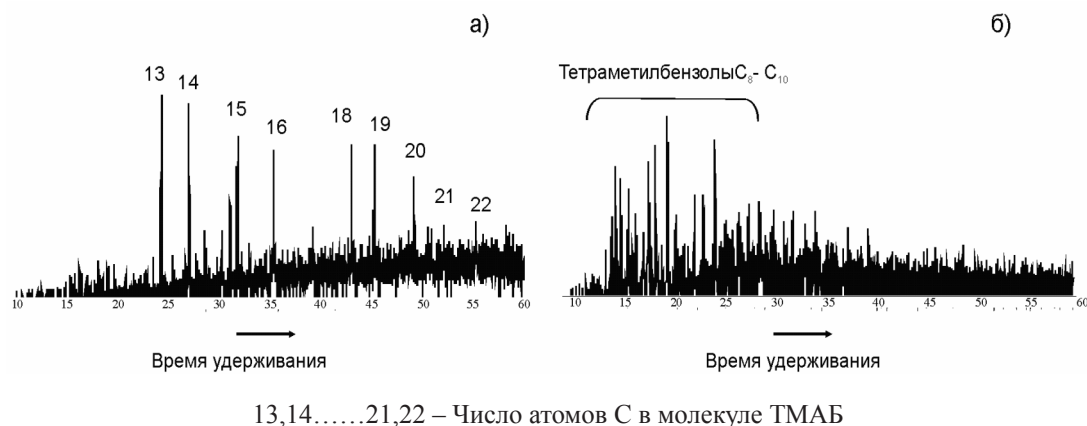


Рис. 1. Масс-фрагментограммы триметилалкилбензолов продуктов термолитза нафтенной нефти: а) при 350 °С; б) при 500 °С

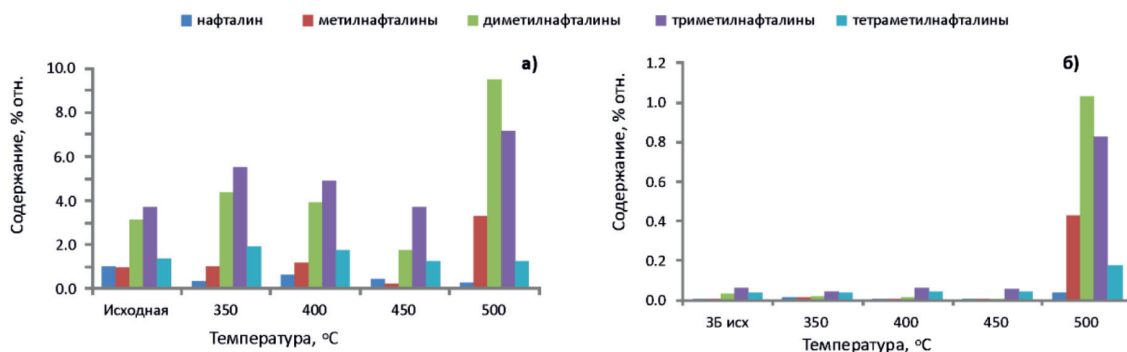


Рис. 2. Групповой состав алкилнафталинов: а) нефтяной; б) метановой нефти

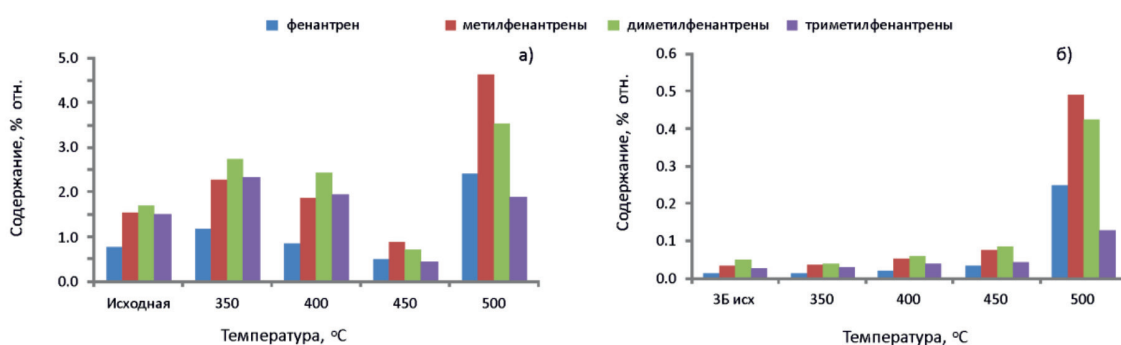


Рис. 3. Групповой состав алкилфенантронов: а) нефтяной и б) метановой нефтей

Среди алкилнафталинов в исходных нефтях и термолизатах идентифицированы голаядерный нафталин, моно-, ди-, три- и тетраметилнафталины ( $m/z$  128, 142, 156, 170, 184). В исходных и в нефтяной и в метановой нефтях и их термолизатах 350–450 °C концентрация этих соединений изменяется в ряду: триметил- > диметил- > тетраметил- > монометилнафталины > голаядерный нафталин (рис. 2). Среди биаренов в термолизатах обеих нефтей, полученных при 500 °C, по концентрациям преобладают диметилнафталины над три- и монометилнафталинами. Эти изменения, вероятно, обусловлены протеканием реакций деметилирования три- и тетразамещенных нафталинов.

Среди алкилфенантронов в обеих исходных нефтях и термолизатах идентифицированы голаядерный фенантрен, моно-, ди-, триметилфенантрены ( $m/z$  178 + 192 + 206) (рис. 3). В исходных нефтях и термолизатах 350–450 °C преобладающими компонентами являются диметилфенантрены, а в термолизате 500 °C – метилзамещенные фенантрены и возрастает доля голаядерного

фенантрена. Этот факт также свидетельствует о протекании реакций деметилирования.

При температуре 450–500 °C в продуктах термолиза обеих нефти идентифицированы такие ПАУ, как: пирен, флуорантен, метилпирен, терфенилы, хризен, трифенилен, бензопирен, бензофлуорантен.

### Закключение

Изучено влияние температуры на состав продуктов термолиза нефтяной усинской и метановой зуунбаянской нефтей. Показано, что повышение температуры при термолизе обеих нефтей способствует увеличению выхода газообразных и твердых продуктов. При повышении температуры термолиза нефтяной нефти от 350 °C до 500 °C выход жидких продуктов снижается в 1,7 раза, а для метановой нефти снижение незначительно – лишь в 1,1 раза. При этом термолизате нефтяной нефти содержание асфальтенов увеличивается в 1,5 раза, а в метановой – в 10,4 раза. Для смол же четкой закономерности изменения содержания с повышением температуры не установлено.

Показано, что содержание насыщенных УВ в продуктах термоллиза нафтенной нефти с повышением температуры увеличивается, тогда как в продуктах термоллиза метановой нефти – уменьшается или остается на уровне исходной нефти. Суммарное содержание алкилзамещенных ароматических углеводородов в термоллизатах обеих нефтей увеличивается при повышении температуры термоллиза.

Существенные изменения качественного состава моноароматических УВ в продуктах термоллиза нафтенной нефти обусловлены особенностями состава этих соединений в исходной нефти. Изменения группового состава алкилзамещенных нафталинов и фенантронов при повышении температуры термоллиза указывают на протекание реакций деметилирования. Термоллиз обеих нефтей при температуре 450–500 °С приводит к образованию пирена, флуорантена, метилпиренов, терфенилов, хризена, трифенилена, бензопирена, бензофлуорантена.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финанси-*

*руемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.*

#### Список литературы

1. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: КДУ, 2016. 279 с.
2. Фаткулин М.Р., Запылкина В.В., Морозов А.Н., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Исследование механизма термоллиза гудрона западносибирской нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 5. С. 29–34.
3. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Свириденко Н.Н. Крекинг мальтенов нафтенной нефти в присутствии WC/Ni–Cr // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 410–416.
4. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 225–230.
5. Головкин А.К., Гринько А.А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термоллизе // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 391–398.
6. Chirkova D.Yu., Krasnoyarskaya N.A., Serebrennikova O.V., Olenov Ya.V. Aryl Isoprenoids in Crude Oils of the Nyulol'ka Depression (Southeast of Western Siberia). Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57. No. 1. P. 54–59.
7. Lawrence Lai, Soumya Gudiyella, Mengjie Liu, William H. Green Chemistry of Alkylaromatics Reconsidered. Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 5489–5500.

УДК 66.08

## ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ И ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК

<sup>1</sup>Яруллин Р.Н., <sup>1</sup>Супырев А.В., <sup>2</sup>Герцен Г.П., <sup>2</sup>Маренный А.М.

<sup>1</sup>ООО «Альцел», Казань, e-mail: yran.1@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГУП Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены Федерального медико-биологического агентства (ФГУП НТЦ РХБГ ФМБА России), Москва, e-mail: ntc\_rhbg@fmbamail.ru

Представлены основные результаты серии исследований и технологических разработок, направленных на подбор химического состава и решение технологических вопросов при изготовлении нитратцеллюлозных пленок толщиной 10–20 мкм, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и стабильность (воспроизводимость) заданных физико-химических характеристик как в пределах производимой партии, так и от партии к партии. В рамках описанного этапа: разработаны методы получения облагороженной хлопковой целлюлозы; исследованы и разработаны режимы этерификации целлюлозы (состав нитросмесей, температура и модуль процесса нитрования) и рекуперации отработанной нитросмеси, позволяющие сохранить у полученных трех образцов нестабилизированных нитратов целлюлозы (НЦ) с содержанием азота 11,3; 11,9 и 12,5% молекулярно-массовое распределение и степень полимеризации исходной целлюлозы, свести к минимуму денитрацию НЦ; изготовлены 9 химически чистых стойких образцов НЦ (СП 200, 300, 400, содержание азота 11,3; 11,9 и 12,5%). Показано, что индикаторы растворимости, химической стойкости, массовой доли золы, прозрачности и цветности раствора, определенные по отраслевым методам испытаний НЦ, указывают на исключительно высокую химическую чистоту полученных образцов НЦ.

**Ключевые слова:** нитрат целлюлозы, химический состав, технология изготовления плёнок, степень полимеризации, нитрация, этерификация

## RESEARCH AND DEVELOPMENT OF THE FORMULATION AND MANUFACTURING PROCESS OF NITRATE CELLULOSE FILMS

<sup>1</sup>Yarullin R.N., <sup>1</sup>Supyrev A.V., <sup>2</sup>Gertsen G.P., <sup>2</sup>Marennny A.M.

<sup>1</sup>Limited Liability Company «Alcel», Kazan, e-mail: yran.1@yandex.ru;

<sup>2</sup>Federal State Unitary Enterprise Scientific and Technical Center for Radiation and Chemical Safety and Hygiene of the Federal Medical and Biological Agency (FSUE STC RHBG FMBA of Russia), Moscow, e-mail: ntc\_rhbg@fmbamail.ru

The main results of a series of studies and technological developments aimed at selecting the chemical composition and solving technological issues in the manufacture of nitrate cellulose films with a thickness of 10–20 microns, ensuring the uniformity of cellulose nitrate and the stability (reproducibility) of the specified physical and chemical characteristics both within the produced batch and from batch to batch, are presented. Within the described stage: methods for obtaining refined cotton pulp have been developed; the modes of cellulose esterification (composition nitrate mixture, temperature and module of the nitration process) and recovery of spent nitrate mixture were studied and developed, allowing to preserve the molecular mass distribution and degree of polymerization of the initial cellulose in the obtained three samples of unstabilized cellulose nitrates (CN) with a nitrogen content of 11.3%, 11.9% and 12.5%, and to minimize the denitration of CN. Indicators of solubility, chemical resistance, mass fraction of ash, transparency and color of the solution indicate the high chemical purity of the obtained samples of CN. 9 chemically pure resistant samples of CN (degree of polymerization 200, 300, 400, nitrogen content of 11.3%, 11.9% and 12.5%) were made. The production of prototypes of films with a thickness of 13 microns (+/- 1 microns) was carried out by irrigation without the use of expensive equipment.

**Keywords:** cellulose nitrate, chemical composition, film production technology, degree of polymerization, nitration, esterification

Природная целлюлоза и ее производные состоят из линейных молекул различной длины, поэтому значение степени полимеризации (СП), например, нитратов целлюлозы (НЦ), определенное с помощью того или иного метода, является средней величиной.

Это приводит к тому, что нитраты целлюлозы с одинаковой средней СП могут обладать совершенно различными химическими и механическими свойствами. Поэтому при изготовлении прецизионных нитратов целлюлозы возникает необхо-

димость в облагораживании целлюлозы перед этерификацией.

Нитраты целлюлозы являются синтетическими высокомолекулярными соединениями, степень полимеризации которых может изменяться в интервале от 100 до 2000 элементарных звеньев [1–3]. Получают их путем обработки природного возобновляемого сырья – целлюлозы – преимущественно азотно-серными кислотными смесями [4–6].

Для производства промышленных нитратов целлюлозы, являющихся полимер-

ной основой порохов, флексографических красок и большого числа других лакокрасочных материалов, а также некоторых видов пленок, в качестве сырья используют два вида целлюлозы – хлопковую целлюлозу и древесную целлюлозу [7, 8].

Качество целлюлозного сырья, способы и специфика его обработки во многом определяют технологические, физико-механические, химические и эксплуатационные характеристики изготавливаемой продукции [7–9]. В значительной степени это касается, в частности, разработок нитроцеллюлозных плёнок с заданными характеристиками для различных целей – изготовления композиционных материалов для электронной аппаратуры [9, 10], детектирования альфа-радионуклидов в объектах окружающей среды [11, 12], производства ядерных микрофильтров [6] и др.

Цель исследования – подбор рецептуры и решение технологических вопросов при изготовлении нитроцеллюлозных пленок толщиной 10–20 мкм, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и воспроизводимость (стабильность) заданных физико-химических характеристик как в пределах производимой партии, так и от партии к партии.

В процессе достижения поставленной цели необходимо разрешить вопросы, связанные с достижением химической чистоты целлюлозы (то есть удалением нецеллюлозных примесей из исходного сырья), формирования путем подбора компонентного состава совокупности физико-химических характеристик и придания целлюлозе физической формы, обеспечивающих однородность нитрата целлюлозы и воспроизводимость (стабильность) физико-химических характеристик НЦ.

#### Материалы и методы исследования

Специфические особенности гетерогенного процесса нитрации целлюлозы об-

условлены структурой и свойствами целлюлозного волокна, влияющими на кинетику процесса и характеристики получаемых нитратов целлюлозы. При нитрации целлюлозы наряду с основным процессом этерификации происходят побочные процессы окисления и гидролиза целлюлозы. В целлюлозе высокого качества, пригодной для химической переработки, должно быть минимальное содержание лигнина, гемицеллюлоз (пентозанов) (то есть должно быть максимальное содержание  $\alpha$ -целлюлозы), смол, минеральных веществ, соринок (посторонних включений). Кроме того, эта целлюлоза должна быть однородной по вязкости (степени полимеризации) и реакционной способности.

Сравнение характеристик древесной (ДЦ) и хлопковой (ХЦ) целлюлоз позволило сделать вывод, что НЦ, предназначенные для специальных составов, следует изготавливать из хлопковой целлюлозы благодаря более высокой ее чистоте и реакционной способности по сравнению с древесной целлюлозой. Хлопковая целлюлоза содержит меньше примесей, чем древесная целлюлоза (ДЦ), имеет более развитую капиллярно-пористую структуру, чем ДЦ, то есть ХЦ более реакционноспособна (табл. 1).

Исходя из производственного опыта, для наших исследований были отобраны партии ХЦ удовлетворительного качества двух производителей: ТОО «Хлопкопром-Целлюлоза» (г. Шымкент, Казахстан) и ООО «Ферганский химический завод» (Узбекистан).

Использованные методы определения характеристик отобранного исходного сырья представлены в табл. 2. Отжим обогащенной целлюлозы производили в лабораторной центрифуге до влажности 28%, рыхление влажной и воздушно-сухой целлюлозы – в лабораторном миксере, сушку целлюлозы – в универсальном сушильном аппарате Retsch TG 200 при температуре осушающего воздуха 30 °С.

Таблица 1

Технические характеристики целлюлоз

| Наименование показателя                                                | Древесная      | Хлопковая, марка 35 |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------|
| 1. Массовая доля альфа-целлюлозы, %, не менее                          | 92             | 97,7                |
| 2. Смачиваемость, г, не менее                                          | 125            | 140                 |
| 3. Влажность при поставке, %, не более                                 | 12             | 10,0                |
| 4. Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, %, не более | –              | 0,30                |
| 5. Массовая доля золы, %, не более                                     | 0,3            | 0,2                 |
| 6. Динамическая вязкость, сП                                           | 30–55          | 31–45               |
| 7. Белизна, %, не менее                                                | –              | 85                  |
| 8. Массовая доля волокнистой пыли, %, не более                         | 3              | 2,0                 |
| 9. Массовая доля смол и жиров, %, не более                             | 0,6            | не нормируется      |
| 10. Массовая доля лигнина, %, не более                                 | 0,4            | –                   |
| 11. Массовая доля железа, мг/кг, не более                              | не нормируется | 25                  |

**Таблица 2**

Определение характеристик сырья для изготовления нитратов целлюлозы

| Наименование показателя                                       | Норма по ГОСТ 595                                                    | Метод испытания           |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. Массовая доля $\alpha$ -целлюлозы, %                       | не менее 97,7                                                        | ГОСТ 595                  |
| 2. Динамическая вязкость, мПа·с                               | 10–20 (для марки 15)<br>21–30 (для марки 25)<br>31–45 (для марки 35) | ГОСТ 14363.2,<br>ГОСТ 595 |
| 3. Массовая доля золы, %                                      | не более 0,2                                                         | ГОСТ 18461,<br>ГОСТ 595   |
| 4. Массовая доля железа, %                                    | не более 0,0025                                                      | ГОСТ 595                  |
| 5. Массовая доля кальция, %                                   | не более 0,015                                                       | ISO 777:2001              |
| 6. Массовая доля смол и жиров, %                              | не более 0,1                                                         | SCAN-CM49:93              |
| 7. Белизна, %                                                 | не менее 85                                                          | ГОСТ 595                  |
| 8. Массовая доля воды, %                                      | не более 8,0                                                         | ГОСТ 16932,<br>ГОСТ 595   |
| 9. Смачиваемость, г                                           | не менее 140                                                         | ГОСТ 595                  |
| 10. Массовая доля остатка, нерастворимого в серной кислоте, % | не более 0,30                                                        | ГОСТ 595                  |
| 11. Массовая доля волокнистой пыли, %                         | не более 2,0                                                         | ГОСТ 595                  |

Для приготовления растворов, используемых во всех операциях, и промывок целлюлозы использовали дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72), натр едкий (ГОСТ Р 55064-2012), перекись водорода (ГОСТ 177-88), соляную кислоту (ГОСТ 3118-77).

Обработка целлюлозы разбавленным щелочным раствором перекиси водорода при повышенной температуре позволяет отмыть целлюлозу от щелочи, удалить из целлюлозы остаточные нецеллюлозные примеси, восстановить реакционную способность целлюлозы.

Отжим облагороженной целлюлозы производили в лабораторной центрифуге до влажности 28%, рыхление влажной и воздушно-сухой целлюлозы – в лабораторном миксере, сушку целлюлозы – в универсальном сушильном аппарате Retsch TG 200 при температуре осушающего воздуха 30 °С.

Химическая чистота и химическая стойкость полученных образцов НЦ достигалась облагораживанием хлопковой целлюлозы перед этерификацией, использованием дистиллята (ГОСТ 6709-72) на всех стадиях обработки сырья и НЦ, проведением процессов в аппаратах из стали 12Х18Н10Т или лабораторной посуде из стекла. Требуемая вязкость для каждого образца НЦ достигалась варьированием времени варки.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Нитраты целлюлозы характеризуются неоднородностью по степени полимеризации (СП), которую они получают от исход-

ной целлюлозы. Важным показателем, наряду со средней степенью полимеризации, является молекулярно-массовое распределение (ММР) целлюлозы, определяющее физико-механические свойства получаемых из нее пленок НЦ.

Чем выше реакционная способность целлюлозы, тем легче и быстрее протекает этерификация и тем однороднее получают-ся НЦ по распределению азота и ММР.

При нитрации целлюлозы наряду с основным процессом этерификации происходят побочные процессы окисления и гидролиза целлюлозы. Эти процессы протекают тем интенсивнее, чем ниже впитывающая способность целлюлозного материала по отношению к нитрующей смеси, а также при повышенном содержании в материале спутников целлюлозы (лигнин, жиры и воски, гемицеллюлозы, зола). Условием быстрого смачивания и пропитки нитруемого материала кислотной смесью является его гидрофильность и способность впитывать достаточное количество кислотной смеси. При этом гидролитические и окислительные процессы и процессы разрыва звеньев макромолекулы нитруемой целлюлозы сводятся к минимуму.

Иными словами, скорость нитрации, выход и качество образующегося нитрата целлюлозы определяются в основном количеством нитросмеси, впитанным целлюлозой в начале нитрации, которое, в свою очередь, обусловлено смачиваемостью и капиллярностью целлюлозы. Чем больше нитросмеси впитала целлюлоза в начальный момент нитрации, тем менее выражены не-

желательные процессы гидролиза и окисления целлюлозы.

Чистота исходного раствора нитрата целлюлозы, температурные и иные характеристики при производстве могут существенно повлиять на свойства плёнок.

В результате серии экспериментов по облагораживанию хлопковой целлюлозы были отработаны оптимальные режимы подготовки исходного сырья, показатели которого определялись по методикам, представленным в табл. 2. В частности, была отработана технология изготовления образцов целлюлозы с узкой градацией степени полимеризации в лабораторных условиях.

Было получено три образца облагороженной целлюлозы, исходным сырьем для которых послужила ХЦ (марки 15, 25 и 35 по ГОСТ 595). Перед нитрацией оно было подвергнуто специальной предварительной подготовке, в ходе которой были решены следующие технические задачи:

- регулирование средней степени полимеризации (СП) целлюлозы с удалением из нее низкомолекулярных фракций;
- достижение однородности по СП и необходимой впитывающей и реакционной способности;

- снижение содержания остаточных нецеллюлозных примесей и зольных веществ.

Показатели растворимости, химической стойкости, массовой доли золы, прозрачности и цветности раствора, определенные по отраслевым методам испытаний НЦ, указывают на исключительно высокую химическую чистоту полученных образцов НЦ.

Использование марки 15 ХЦ для этерификации позволяет существенно сократить продолжительность стабилизации НЦ.

Важнейшим требованием к нитроцеллюлозе для производства плёнок с заданными свойствами является стабильность её физико-химических характеристик в пределах производимой партии плёнок и от партии к партии.

Для обеспечения стабильности при производстве, а также при хранении были применены следующие приёмы при изготовлении исходных растворов нитратов целлюлозы:

- этерификации подвергали только специально отобранные партии хлопковой и льняной целлюлозы с узкими пределами изменения степени полимеризации (СП), минимальным содержанием примесей;

- для получения лабораторных образцов НЦ и НЦ-плёнок использовали специально подобранные нитрующие смеси, которые позволяют получать НЦ с исключительно высокой химической стойкостью;

- для изготовления НЦ с узкой градацией по степени полимеризации (СП) проводили этап стабилизации нитрата целлюлозы.

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в нитрате целлюлозы придает более высокие прочностные характеристики, повышенную твердость и температуростойкость получаемым из него пленкам. Нитраты целлюлозы с большим содержанием низкомолекулярных фракций имеют низкие прочностные свойства и в целом характеризуются худшими механическими свойствами. Средняя степень этерификации нитрата целлюлозы не позволяет сделать однозначный вывод о свойствах НЦ. Образцы НЦ с одинаковой средней степенью этерификации могут обладать различной растворимостью вследствие разного распределения нитратных и гидроксильных групп в отдельных макромолекулах или их звеньях.

Одной из основных практических задач на данном этапе являлась организация производства до 1 кг химически чистого (до 99%) раствора нитрата целлюлозы, содержащего 30% камфары в качестве пластификатора. Указанная доля пластификатора признана оптимальной, например, при производстве тонких плёнок для производства ядерных микрофильтров [5, 6]. Изготовление опытных образцов плёнок толщиной 13 мкм (+1 мкм) производилось методом полива без применения дорогостоящего оборудования.

### Заключение

В результате проведения исследований:

- были разработаны уточненные требования к физико-химическим показателям используемого целлюлозного сырья; рекомендовано в качестве сырья использовать хлопковую целлюлозу, так как облагороженная хлопковая целлюлоза характеризуется более высокой по сравнению с древесной целлюлозой степенью очистки и лучшей смачиваемостью благодаря морфологическим особенностям структуры волокна;

- показано, что важнейшие характеристики нитратов целлюлозы, предназначенных для изготовления плёнок с заданными параметрами, включают в себя: степень этерификации и однородность распределения нитратных групп; среднюю степень полимеризации и полидисперсность; растворимость;

- показано, что средняя степень полимеризации и молекулярно-массовое распределение являются важными контрольными величинами при изготовлении образцов целлюлозы для последующей их переработки в НЦ-плёнки с высокими механическими и физико-химическими свойствами, сохраняющимися в процессе хранения и эксплуатации НЦ-плёнок;

– исследованы и разработаны режимы этерификации целлюлозы (состав нитросмесей, температура и модуль процесса нитрования) и рекуперации отработанной нитросмеси, позволяющие сохранить молекулярно-массовое распределение и степень полимеризации исходной целлюлозы, свести к минимуму денитрацию НЦ при изготовлении образцов нестабилизированных НЦ с содержанием азота 11,3; 11,9 и 12,5 %;

– исследованы и разработаны технологические режимы процесса стабилизации нитратов целлюлозы, с использованием которых были изготовлены в лабораторных условиях 9 химически чистых стойких образцов НЦ (СП 200, 300, 400, содержание азота 11,3; 11,9 и 12,5 %);

– образцы НЦ с одинаковым содержанием азота, но полученные в кислотных смесях различного состава могут существенно отличаться по своим свойствам: растворимости в различных растворителях, значению СП и ММР, содержанию остаточной кислоты, параметрам пористо-капиллярной структуры и другим характеристикам.

– разработан состав растворителя и раствора НЦ, максимально упрощающих технологию формирования и «сушки» нитратцеллюлозной пленки с требуемыми узкими пределами изменения по толщине ( $12 \div 14 \text{ мкм} \pm 1 \text{ мкм}$ );

– экспериментально определены: оптимальные физико-химические характеристики нитрата целлюлозы и оптимальная рецептура нитроцеллюлозного лака, разработана методика формирования монолитной НЦ-пленки из НЦ-лака;

– разработана лабораторная методика изготовления НЦ-пленки и нанесения ее на отделяемую подложку для сохранности при хранении; при этом слои фиксируются друг на друге с помощью адгезии, что обеспечивает при необходимости легкое отделение НЦ-слоя.

## Список литературы

1. А.с. 268634 СССР, МКИ С 08 В 5/02. Способ получения нитроцеллюлозы / Г.Г. Гарифзянов, Р.Н. Яруллин, А.В. Супырев, Г.С. Мишина. № 3148563/05; приоритет 04.08.86.
2. А.с. 277295 СССР, МКИ С 08 В 5/02. Способ получения нитроцеллюлозы / Г.Г. Гарифзянов, Р.Н. Яруллин, А.В. Супырев. № 3159452/23-05; приоритет 10.11.86.
3. Куликов А.В., Супырев А.В. Современные безопасные методы получения высококачественных нитратов и эфиров целлюлоз // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 24. С. 36–41.
4. Пономарев Б.А., Русин Д.Л., Серегин В.В., Леонова Е.В., Беликова Т.А. Получение нитратов целлюлозы из льяной целлюлозы с учетом экономических и экологических факторов // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 12 № 25 (128). С. 40–44.
5. Валишина З.Т., Лисюкова А.В., Шипина О.Т., Косточко А.В. Управление процессом получения полимерных материалов на основе новых видов нитратов целлюлозы // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 7. С. 105–112.
6. Петров В.А., Гибадуллин М.Р., Аверьянова Н.В., Кузнецова Н.В., Захаров А.Д., Хамматов И.А. Получение нанодисперсных нитратов целлюлозы для энергетически конденсированных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 29–31.
7. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии // Вестник Казанского технологического университета. 2011. Т. 12. № 7. С. 205–213.
8. Целлюлоза и её производные [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/201.htm> (дата обращения: 05.08.2021).
9. Трескова В.И. Композиционный материал на основе сложного эфира целлюлозы // Молодой ученый. 2021. № 1. [Электронный ресурс]. URL: <https://moluch.ru/archive/343/77188/> (дата обращения: 05.08.2021).
10. Яруллин Р.Н., Матухин Е.Л., Якушев Х.А. Использование целлюлозы и ее эфиров в технологии изготовления материалов для электронной аппаратуры // Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов: материалы научно-технической конференции (г. Москва, 12–13 апреля 2000 г.). М.: Гос. унитар. предприятие «Всерос. науч.-исслед. ин-т межотраслевой информ. – федер. информ.-аналит. центр оборон. пром-сти» (ГУП «ВИМИ»), 2000. С. 32.
11. Суммарная активность альфа-излучающих радионуклидов в объектах окружающей среды. Измерение проб трековым методом. МУК 2.6.5. 044 – 2016.
12. Маренный А.А. Методические аспекты измерений средней объемной активности радона в помещениях интегральным трековым методом // АНРИ. № 4. 2012. С. 13–19.

## СТАТЬИ

УДК 69.009:656.11

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ  
СОСТАВЛЕНИЯ МАРШРУТОВ МУСОРОУБОРОЧНЫХ МАШИН****Николаева Д.Р., Салова В.В., Николенко Т.А.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: nikolenkota@tyuiu.ru*

В статье рассмотрены основные элементы автоматизированной системы по оптимизации маршрутов мусороуборочных машин. Приводится обоснование и анализ причин, которые в совокупности приводят к нерациональности всего процесса вывоза мусора с дворовых территорий и построению неоптимальных маршрутов мусороуборочных машин в частности. Дано описание и анализ результатов проведенного эксперимента по определению оптимальности маршрутов мусороуборочных машин с дворовых территорий выбранного района г. Тюмени. Проанализированы основные факторы, влияющие на степень наполненности мусорных контейнеров, такие как время суток, день недели, класс жилья. В качестве решения по оптимизации маршрутизации машин, занимающихся вывозом отходов, предлагается описание системы, обеспечивающей автоматизированное составление оптимальных маршрутов и работающей по принципу «Умного дома». Для реализации системы предлагается использовать multifunctional датчики, установленные на контейнерах для сбора данных об уровне заполнения мусорных контейнеров, включающие в себя датчики обнаружения угарного газа, и подключенные к системе искусственного интеллекта. В статье приводятся основные характеристики используемых датчиков и основных компонентов аналитической информационной системы. Разработанная система позволяет сократить затраты на вывоз мусора, выбросы в атмосферу, износ дорожного покрытия и транспортных средств, уменьшает шум.

**Ключевые слова:** оптимизация, логистика, автоматизированная информационная система, датчики**DESIGNING AN AUTOMATED ROUTING SYSTEM FOR GARAGE CARS****Nikolaeva D.R., Salova V.V., Nikolenko T.A.***Tyumen Industrial University, Tyumen, e-mail: nikolenkota@tyuiu.ru*

The article discusses the main elements of an automated system for optimizing the routes of garbage trucks. The substantiation and analysis of the reasons are given, which together lead to the irrationality of the entire process of garbage removal from courtyard territories and the construction of non-optimal routes for waste collection machines, in particular. A description and analysis of the results of the experiment to determine the optimal routes of garbage trucks from the courtyards of the selected district of the city of Tyumen are given. The main factors influencing the degree of filling of garbage containers are analyzed, such as: time of day, day of the week, class of housing. As a solution to optimize the routing of waste disposal vehicles, a description of a system that provides automated compilation of optimal routes and operates according to the «Smart Home» principle is proposed. To implement the system, it is proposed to use multifunctional sensors installed on containers to collect data on the filling level of garbage containers, including sensors for detecting carbon monoxide, and connected to an artificial intelligence system. The article presents the main characteristics of the sensors used and the main components of the analytical information system. The developed system allows to reduce the cost of garbage disposal, air emissions, wear of the road surface and vehicles, and reduces noise.

**Keywords:** optimization, logistics, automated information system, sensors

Последствия научно-технического прогресса, возрастающая численность населения, а также нерациональное использование природных ресурсов привели к целому ряду экологических проблем. Одна из них — пугающее своими масштабами образование отходов. На современном этапе развития общества, характеризующемся переселением людей в крупные города и появлением многомиллионных мегаполисов, проблема обращения с отходами усугубилась многократно [1, 2].

Актуальность темы исследования обусловлена целым комплексом причин, прямо или косвенно связанных с транспортировкой ТКО. Существующие системы сбора отходов работают нерационально, так как в рейс выходит большое количество

мусоровозных машин, которые дублируют часть маршрутов друг друга и совершают заезды в дворовые территории, опорожнение контейнеров в которых не требуется. В связи с этим проблемы, касающиеся разработки автоматизированного составления маршрутов для мусоровозных машин, характеризуются особой остротой и требуют изучения.

Степень изученности проблемы автоматизированной системы составления маршрутов для мусоровозных машин и её значения в решении экологических и экономических задач в России остается весьма низкой. Тогда как в США и Европе этим вопросом занялись серьезно. Существенный вклад в изучение проблемы мониторинга контейнерных баков внесли фирмы Enevo

One и Ecube Labs. Данные системы положительно зарекомендовали себя в странах с умеренным климатом [2].

Цель исследования – оптимизация автоматизированной системы составления маршрутов для мусоровозных машин.

Поставленная в работе цель обусловлена необходимостью решения следующих задач:

- изучить научную литературу, касающуюся темы исследования;
- рассмотреть современные системы сбора отходов с территории и выделить из них самые рациональные;
- провести анализ идеальной системы переработки мусора;
- описать разработку автоматизированной системы составления маршрутов;
- предложить способ по улучшению работы системы мусоротранспортировки.

Научная новизна исследования состоит в том, что многие сложные вопросы, с которыми сталкиваются перевозчики, могут быть решены, если применить датчики, которые информируют о загруженности мусорных контейнеров в режиме реального времени. Проведенный анализ позволит разработать модель автоматизированной системы составления маршрутов и полностью исключить «пустые» маршруты.

Практическая значимость исследования заключается в возможности использования разработанной методики для решения текущих задач в сфере логистической системы сбора мусора с придомовых территорий. Выводы и предложения работы могут быть реализованы в практической деятельности мусороперевозчиков. Полученные научные результаты также могут быть использованы государственными органами при разработке программ совершенствования городского пространства.

#### **Материалы и методы исследования**

В соответствии с намеченной целью и задачами исследования авторами были определены следующие методы:

- теоретический анализ научной и практической литературы по теме исследования;
- синтез, характеристика объекта через описание связей и зависимостей его частей;
- дедукция, логическое выведение частных положений из общей мысли;
- наблюдение или конкретизация – рассмотрение объекта в реальных условиях существования;
- экспериментальный метод, включающий проведение констатирующего эксперимента, анализ и обобщение полученных данных.

Степень достоверности исследования обеспечивается за счет обращения к широкому кругу официальных источников, содержащих значительный объем фактологического материала, а также многочисленным экспериментальным наблюдениям.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

На основе рассмотренного теоретического материала по описанию системы организации управления уборкой мусора в России и других странах было установлено следующее.

Несменяемая система мусоросборников является наиболее производительной, применяется в качестве основной и позволяет наиболее полно использовать мусоровозы и достигнуть высокой производительности труда [1]. Маршрут сбора отходов должен быть непрерывным, повторные пробеги мусоровозов по одним и тем же улицам должны сводиться к минимуму. К сожалению, как уже было указано, уровень переработки ТКО (твердые коммунальные отходы) в России продолжает оставаться недостаточным по сравнению с количеством мусора различного происхождения, и количество регулярно образующихся отходов с каждым годом только увеличивается [3, 4].

В настоящее время процесс сбора отходов опирается на использование статистических маршрутов и графиков. Контейнеры вывозятся ежедневно, независимо от уровня их заполнения. Привязанность к расписанию приводит к тому, что одни баки переполняются, а другие не успевают заполниться. Это становится причиной ненужных расходов, неэффективного использования парка автомобилей (рис. 1). Если установить систему мониторинга заполняемости контейнеров, то маршруты будут строиться рационально (рис. 2).

Проанализировав организацию управления уборкой мусора, можно утверждать, что в большинстве городов Российской Федерации применяется система несменяемых мусоросборников и ежедневный вывоз ТКО. Отходы собирают по заранее определенному маршруту с фиксированной периодичностью.

Для определения фактической наполняемости контейнеров в квадрате улиц Минская – Жигулевская – Мельникайте – Харьковская в г. Тюмени был проведен эксперимент по определению оптимальности мусоровозных маршрутов. Сбор ТКО в данном районе осуществляется ежедневно в период с 07:30 до 10:00 часов мусоровозами с задней загрузкой. В исследуемом квадрате сборниками отходов являются металлические евроконтейнеры на четырех колесах.

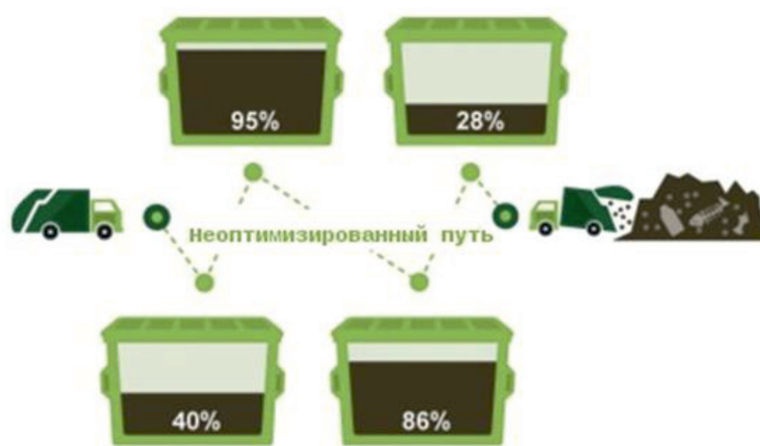


Рис. 1. Нерациональный маршрут мусоровозов



Рис. 2. Рациональный маршрут мусоровозов

В ходе наблюдения было установлено, что заполняемость контейнеров в зависимости от дней недели различная. В понедельник отходов накапливается больше, чем во все остальные дни, а в пятницу и субботу показатели значительно меньше. Также результаты эксперимента показывают, что на заполняемость мусорных баков влияет и класс жилья: например, в домах стандартного и комфорткласса больше образуется отходов из пластика, упаковочных материалов, по сравнению с домами экономкласса. Ещё одним показателем наполняемости является сезонность: зимой количество выбрасываемых отходов увеличивается, летом их в разы меньше.

Для исследования было выбрано семь мусоросборочных площадок, на каждой из которых по три контейнера для отходов. Наблюдения велись ежедневно в течение двух недель в 07:00 и 20:00 часов. Резуль-

таты эксперимента представлены на диаграмме (рис. 3).

Проанализировав графики, можно сделать вывод о том, что ежедневный вывоз отходов требуется не со всех площадок. ТКО целесообразно вывозить ежедневно с площадок номер один, три, четыре и шесть. На площадках два, пять и семь баки не успевают заполняться, поэтому ежедневный вывоз мусора не требуется.

Таким образом, эксперимент показывает, что сложившаяся система очистки города является неэффективной, так как из-за неравномерной наполняемости баков осуществляются лишние рейсы мусоровозов, что является экономически невыгодным (рис. 1, 2).

Рассмотрев все этапы «жизни» ТКО с точки зрения автоматизации, было решено оптимизировать систему логистики посредством применения «умных» систем.

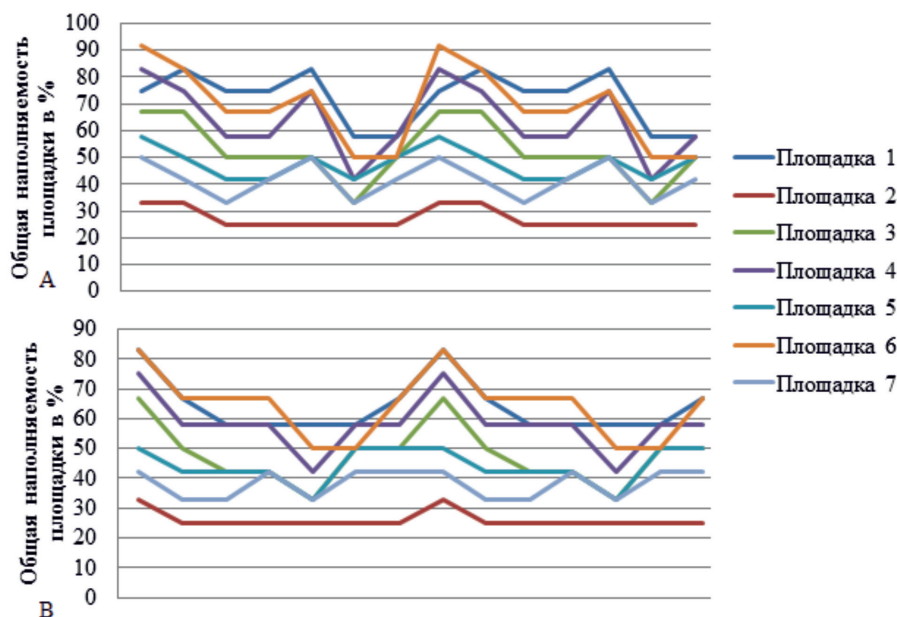


Рис. 3. Диаграмма заполняемости мусорных баков исследуемого участка:  
А – в 07.00 (утро), В – в 20.00 (вечер)

Для решения данной проблемы мы предлагаем использовать датчики заполняемости мусорных баков. Благодаря им можно:

- оптимизировать маршруты и расписание сбора отходов в режиме реального времени;
- снизить эксплуатационные и временные затраты;
- повысить уровень чистоты в зоне расположения мусорных баков и снизить уровень выброса парниковых газов, шума и износа дорожного покрытия.

Предлагаемая система использует «умный» беспроводной многофункциональный датчик для сбора данных об уровне заполнения мусорных контейнеров, а также систему обнаружения угарного газа. Данные в режиме реального времени отправляются в диспетчерский пункт. Все данные с датчиков поступают на сервер, где вся информация сохраняется и затем анализируется. Это позволяет получать историю за любой период. Программа рассчитывает точные прогнозы для идеальных графиков вывоза баков и наиболее удобные маршруты сбора ТКО. Данная система поможет сократить затраты, выбросы в атмосферу, износ дорожного покрытия и транспортных средств, шумовое загрязнение и уменьшает часы работы мусоровозных компаний [5].

Используемые для решения поставленных задач датчики должны обладать следующими основными свойствами:

- однозначная зависимость выходной величины от входной;

- стабильность характеристик во времени;
- высокая чувствительность;
- малые размеры и масса;
- отсутствие обратного воздействия на контролируемый процесс и на контролируемый параметр;
- работа при различных условиях эксплуатации;
- различные варианты монтажа.

Датчик состоит из двух частей: корпуса, содержащего всю управляющую электронику и батарейный блок, и основания, служащего для крепления всего датчика к баку. Размер корпуса зависит от размера внутренних компонентов – габаритные платы с управляющей электроникой и высотой антенны связи. Корпус датчика не должен иметь выступающих частей и углов, чтобы избежать засорения и увеличить устойчивость к периодическим нагрузкам, вызываемым оборотом отходов в баке. Датчик не должен быть поврежден и не должен препятствовать движению мусора при заполнении/опорожнении бака. Конструкцию датчика нужно предусмотреть такой, чтобы после его закрепления доступным оставался только батарейный блок для осуществления его легкой замены.

Мусор является субстанцией непредсказуемой, его плотность и вес неизвестны. Он может оказаться рыхлым, прозрачным, агрессивным, поэтому применение чувствительных оптических датчиков нецелесообразно. Из всего многообразия реше-

ний было принято решение остановиться на следующих комплектующих, входящих в состав датчика:

1. Для отслеживания наполненности мусорного бака предлагается использовать ультразвуковой дальномер HC-SR04. Принцип работы основан на отражении звука от измеряемого объекта.

2. Датчик газа типа MQ2(или4) служит для обнаружения углеродистых газов (пропана, бутана, метана), дыма (взвешенных частиц, являющихся результатом горения) и водорода.

3. Arduino Nano – мозг датчика. Платформа построена на микроконтроллере, имеет небольшие размеры.

4. Для передачи данных служит сеть LoRaWAN. LoRaWAN – это «условно глобальная» сеть, состоящая из конечных устройств (nodes), отправляющих данные на концентраторы (gateway).

В качестве «узла» может использоваться модем RN2483 для передачи данных от датчиков. Он имеет двухстороннюю связь, что позволяет осуществлять удаленное управление устройствами, в том числе автономными. А также изменение конфигурации расписания радиопередачи. Подключение к датчикам осуществляется по двум телеметрическим входам и не требует дополнительных настроек. Каждый концентратор имеет доступ к сети Интернет и отправляет принятые данные на сервер сети Интернета вещей.

Рассмотрим взаимодействие с пользователем системы автоматизированного составления маршрутов для мусоровозных машин. Всех пользователей условно можно разделить на три группы: менеджер, диспетчер и водитель. У каждой группы свой пользовательский интерфейс и определенный набор возможностей. Такое разделение позволит уменьшить сложность пользования предлагаемой системой.

Менеджер будет видеть, насколько эффективно работает его проект, он получает данные об общем состоянии системы в режиме реального времени, а именно: уровень наполненности контейнеров, количество автомобилей на линии, количество убраных опустошенных и заполненных баков и так далее. Также менеджер будет видеть местоположение каждого водителя на карте и может выдавать ему конкретное задание, что обеспечивает гибкость работы системы.

Диспетчер – пользователь, который выдает задачи водителям, без этой единицы в системе можно обойтись, так как система может сама назначать задачи в соответствии с выбранным алгоритмом или правилами

и выдавать их водителям. Данная должность не является обязательной.

Водитель – это главный исполнитель задач, он имеет простой и минимально нагруженный пользовательский интерфейс. Главными элементами поступающих к нему данных являются: карта с мусорными баками, вычисленный системой оптимальный маршрут, а также список задач для выполнения.

Вся информация будет поступать в сеть Интернета вещей в режиме реального времени. В Тюмени открыта первая региональная открытая сеть Интернета вещей, которая позволит экономить на развертывании инфраструктуры. Так как сеть уже существует, это повысит общую экономическую эффективность предлагаемой системы, а также платформа является открытой и в ней будут разрабатываться модули учета заполнения мусорных баков. Данные, которые мы получаем из этой системы, могут быть использованы для составления маршрутов мусоровозных машин и определения оптимального числа мусоровозов.

### Заключение

В исследовании были выявлены основные причины нерационального использования мусоровозного транспорта. Описан способ повышения эффективности системы мусоротранспортировки, которая позволит существенно снизить затраты на транспортировку вывозимого мусора, оптимизировать маршруты и расписание сбора отходов в режиме реального времени.

Описанная система позволяет значительно упростить и оптимизировать организацию сбора и вывоза мусора в крупных городах, снизить эксплуатационные и временные затраты, повысить уровень чистоты в зоне расположения мусорных баков и снизить уровень выброса парниковых газов, шума и износа дорожного покрытия.

### Список литературы

1. Ветошкин А.Г. Технологии защиты окружающей среды от отходов производства и потребления: учебное пособие. М.: Лань, 2016. 356 с.
2. Кисин С. Деньги идут на свалку. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.solid-waste.ru/publ/view/429.html> (дата обращения: 28.08.2021).
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. М.: Лаборатория знаний (ранее «БИНОМ. Лаборатория знаний»), 2013. 893 с.
4. Клинов А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г., Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. Утилизация и переработка твердых бытовых отходов: учебное пособие. Тамбов: Тамбовский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. 188 с.
5. Кузьмина Т.В., Белявская О.Ш. Комплексное благоустройство территорий (теоретический аспект). Тюмень: ООО «Международный институт», 2020. 90 с.