

• ISSN 2072-8158 •



ВОДА:

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 1 • 2024

**НОВЫЕ
РЕШЕНИЯ**

В ТЕОРИИ
И ПРАКТИКЕ
ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
И ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА

органическая и биорганическая химия |
неорганическая химия | исследования в сфере
химической, мембранной технологии | экология
и гидробиология | новые и перспективные
материалы для химической и микробиологической
очистки воды | технологические инновации в сфере
промышленной и бытовой очистки вод | исследования
в области гидробиологии | вопросы мониторинга
водных объектов и экономики водной отрасли |
обзор передовых российских и зарубежных
разработок, существующих патентов и нормативной
документации | анализ чрезвычайных экологических
ситуаций | совершенствование и разработка
контрольно-измерительного оборудования в области
водопользования | методическое и материально-
техническое обеспечение образовательного процесса
по специальностям, связанным с химией и экологией

• ISSN 2072-8158 •



ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

г. Москва

№1, 2024



Всероссийский научно–практический журнал «Вода: Химия и Экология» публикует оригинальные научные статьи и обзоры теоретического и практического характера, посвященные:

- ✓ органической химии;
- ✓ биорганической химии;
- ✓ неорганической химии;
- ✓ процессов химической, мембранной технологии
- ✓ экологии;
- ✓ гидробиологии;
- ✓ исследованию новых перспективных материалов для химической и микробиологической очистки воды;
- ✓ технологическим инновациям в сфере промышленной и бытовой очистки вод;
- ✓ исследованиям в области гидробиологии;
- ✓ мониторингу водных объектов, экономике водной отрасли;
- ✓ обзору передовых российских и зарубежных разработок, существующих патентов и нормативной документации;
- ✓ чрезвычайным экологическим ситуациям;
- ✓ совершенствованию и разработке аналитических приборов;
- ✓ методическому и математическому обеспечению образования в области химии и экологии воды;

Миссия журнала: развитие фундаментальных и прикладных исследований в области химических, биологических наук и экологии, а также распространение оригинальных исследований в этих областях наук.

К публикации принимаются оригинальные исследования российских и зарубежных ученых, преподавателей, научных работников, аспирантов высших учебных заведений и научных организаций Российской Федерации, стран СНГ и дальнего зарубежья, ранее не опубликованные.

Настоящее издание включено в Перечень ведущих научных изданий, реферируемых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации.

Согласно паспорту Высшей аттестационной комиссии (ВАК) при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, журнал рекомендован для публикации результатов научных исследований, выполняющихся в рамках подготовки диссертационных работ по следующим специальностям:

- | | |
|---|---|
| ✓ 1.4.3. Органическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки), |
| ✓ 1.4.9. Биорганическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (химические науки) |

Редакция журнала ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ в том числе принимает оригинальные научные труды, касающиеся сферы биологических наук и экологии.

Язык: Русский, английский **Количество статей в журнале:** до 15.

Количество выпусков в год: 12, Журналу присвоен ISSN, 2072–8158

Регистрация СМИ: серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008

Ссылка РИНЦ – https://www.elibrary.ru/title_about.asp?id=28251

Журнал печатается в г. Москве

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Адрес: 127473, Москва г., 3–й Самотечный пер., д. 23, кв. 48, **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Типография и издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Каленский Александр Васильевич: Доктор физико–математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения, чл корр РАН, один из ведущих преподавателей КемГУ, За многолетний плодотворный труд был награжден: почетными грамотами АКО, благодарностями ГОУ ВПО КемГУ, медалью «За веру и добро»

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Будко Елена Вячеславовна: Доктор фармацевтических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет»

Гасаналиев Абдулла Магомедович: Доктор химических наук, профессор кафедры, директор НИИ Общей и неорганической химии, заслуженный деятель науки РД и РФ, Дагестанский Государственный Педагогический Университет (Махачкала)

Данилов–Данильян Виктор Иванович: Доктор экономических наук, Российский учёный, экономист, эколог, гидролог, член–корреспондент РАН. Специалист в области экономики природопользования, экономико–математического моделирования, теории устойчивого развития, Институт водных проблем РАН (Москва)

Евжанов Ходжанепес: Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей химии, Международный университет нефти и газа имени Ягшыгелди Какаева. Лауреат государственной премии Туркменистана в области науки и техники

Еременко Игорь Леонидович: Советский и Российский химик, доктор химических наук член–корреспондент РАН с 1997 года, академик РАН с 2006 года, лауреат Государственной премии Российской Федерации, институт общей и неорганической химии им. н.с. курнакова РАН (Москва)

Койфман Оскар Иосифович, Доктор химических наук, Российский химик, специалист в области синтеза, изучения физико–химических свойств и практического использования порфиринов, металлопорфиринов, их структурных аналогов и жидкокристаллических соединений, ректор Ивановского государственного химико–технологического университета, Ивановский государственный химико–технологический университет (Иваново)

Колесников Владимир Александрович: Доктор технических наук, Российский учёный в области промышленной электрохимии, безопасности и ресурсосбережения применительно к процессам обработки современных материалов, создания экологически безопасных, ресурсосберегающих процессов в гальванотехнике, переработке жидких техногенных отходов и водообработке, Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Кузнецов Максим Валерьевич: Доктор химических наук, главный научный сотрудник Федеральное государственное бюджетное учреждение "Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций МЧС России"

Кузьмина Лариса Владимировна: Доктор физико-математических наук, Профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет»

Леонов Валерий Евгеньевич: Доктор технических наук, профессор, действительный член международной академии «Экоэнергетика», Херсонская государственная морская академия

Мурадов Шухрат Одилович: Доктор технических наук, профессор, член межвузовского координационного совета при МГУ им. Ломоносова, Каршинский инженерно-экономический институт (Узбекистан), профессор

Мухамбетжанов Салтанбек Талапеденович: доктор физико – математических наук, член – корр. Международной Инженерной Академии, Казахский национальный университет имени аль – Фараби, профессор кафедры вычислительной науки и статистики

Мухин Виктор Михайлович: Доктор технических наук, профессор по специальности «Экология», лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, заслуженный изобретатель РФ, Почетный эколог (МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЭКОЛОГИИ, БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДЫ), Почетный профессор Санкт–Петербургского государственного технологического института (технического университета), начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «Электростальское НПО «Неорганика» Ростеха (Москва)

Пчелинцева Нина Васильевна: Доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии СГУ (Саратов)

Фролкова Алла Константиновна: Советский и российский химик, доктор технических наук, МИРЭА–Российский технологический университет (Москва)

Федосов Сергей Викторович: Доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, Национальный Исследовательский Московский Государственный Строительный Университет, профессор, академик РААСН (Москва)

Хацаева Раиса Мусаевна: Доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, зав. кабинетом электронной микроскопии (Москва)

EDITOR-IN-CHIEF:

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, one of the leading teachers of KemSU, for many years of fruitful work was awarded: honorary diplomas of the AKO, commendations of the State Educational Institution of KemSU, the medal «For Faith and Kindness»

EDITORIAL BOARD:

Budko Elena Vyacheslavovna: Kursk State Medical University, Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor

Abdulla Magomedovich Hasanaliyev: Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department, Director of the Research Institute of General and Inorganic Chemistry, Honored Scientist of the Republic of Dagestan and the Russian Federation, Dagestan State Pedagogical University (Makhachkala)

Danilov–Danilyan Viktor Ivanovich: Doctor of Economics, Russian scientist, economist, ecologist, hydrologist, corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. Specialist in the field of environmental economics, economic and mathematical modeling, theory of Sustainable Development, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Evzhanov Khojanepes: Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of General Chemistry, Yagshygeldi Kakaev International University of Oil and Gas. Laureate of the State Prize of Turkmenistan in the field of science and technology

Eremenko Igor Leonidovich: Soviet and Russian chemist, Doctor of Chemical Sciences Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences since 1997, Academician of the Russian Academy of Sciences since 2006, laureate of the State Prize of the Russian Federation, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Koifman Oskar Iosifovich, Doctor of Chemical Sciences, Russian chemist, specialist in the field of synthesis, study of physico–chemical properties and practical use of porphyrins, metalloporphyrins, their structural analogues and liquid crystal compounds, Rector of Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemical Technology (Ivanovo)

Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich: Doctor of Technical Sciences, Russian scientist in the field of industrial electrochemistry, safety and resource conservation in relation to the processes of processing modern materials, creating environmentally safe, resource–saving processes in electroplating, processing of liquid technogenic waste and water treatment, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (Moscow)

Kuznetsov Maxim Valerievich: Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Federal State Budgetary Institution "All-Russian Research Institute for Civil Defense and Emergency Situations of the Ministry of Emergency Situations of Russia"

Kuzmina Larisa Vladimirovna: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kemerovo State University"

Leonov Valery Evgenievich: Doctor of Technical Sciences, Professor, full member of the International Academy "Ecoenergetics", Kherson State Maritime Academy

Muradov Shukhrat Odilovich: Doctor of Technical Sciences, Professor, member of the Interuniversity Coordinating Council at Lomonosov Moscow State University, Karshi Institute of Engineering and Economics (Uzbekistan), Professor

Mukhambetzhanov Saltanbek Talapedenovich: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Corresponding member. International Engineering Academy, Al-Farabi Kazakh National University, Professor of the Department of Computational Science and Statistics

Mukhin Viktor Mikhailovich: Doctor of Technical Sciences, Professor in the specialty "Ecology", laureate of the prize of the Government of the Russian Federation in the field of science and technology, Honored Inventor of the Russian Federation, Honorary Ecologist (INTERNATIONAL ACADEMY of Sciences of Ecology, Human Safety AND NATURE), Honorary Professor of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of the Laboratory of Active coals, elastic sorbents and catalysts of Neorganika Rostec Moscow)

Pchelintseva Nina Vasilyevna: Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Associate Professor, Saratov National Research State University named after N.G.Chernyshevsky (Saratov)

Frolkova Alla Konstantinovna: Soviet and Russian chemist, Doctor of Technical Sciences, MIREA–Russian Technological University (Moscow)

Fedosov Sergey Viktorovich: Doctor of Technical Sciences, Honored Scientist of the Russian Federation, Laureate of the Russian Government Prize in Science and Technology, National Research Moscow State University of Civil Engineering, Professor, Academician of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Khatsaeva Raisa Musaevna: Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at the Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences, Head. the electron microscopy room (Moscow)

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

Ахмаров Турпал-Али Вахаевич, Хасиев Ислам Расулович, Валеев Сергей Ильдусович.
ДЕРИВАТИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С «МЯГКИМИ» МЕТОДАМИ ИОНИЗАЦИИ 13

Цамаева Петимат Саидовна, Валеев Сергей Ильдусович, Старовойтова Евгения Валерьевна.
РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ НАНОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР 21

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

Гусаков Виктор Николаевич, Абдрашитова Римма Наильевна, Колотыгина Виктория Николаевна.
АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ГАЛИТА И ПОИСК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ 29

Кузнецов Максим Валерьевич, Шафигулин Роман Владимирович, Буланова Анджела Владимировна, Белоусова Ольга Валентиновна.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА 42

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

Алешина Ольга Анатольевна, Бахтина Марина Игоревна, Белоусова Юлия Олеговна, Ларина Наталья Сергеевна.
ДИНАМИКА ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА КУЧАК В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД 54

Гасанова Хадижат Магомедовна, Суракатова Марьям Нурмагомедовна.
ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА МЕДИ И СПОСОБНОСТИ ЕГО К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С БИОЛИГАНДОМ – ИЗОНИАЗИДОМ 64

Уранова Валерия Валерьевна, Близняк Ольга Владимировна, Лепёхина Ирина Евгеньевна.
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В FOLIA MENTHAE PIPERITAE 70

Чжан Тинжуй.
ПРИМЕНЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КОАГУЛЯЦИИ-ФЛОКУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ И СТОЧНЫХ ВОД 76

ЭКОЛОГИЯ**Булгаков Сергей Викторович.****ХОЗЯЙСТВЕННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ И ФЕНОЛЬНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНОЙ
ЭКОСИСТЕМЫ****87****Ибрагимова Элина Игорьевна, Белякова Ольга Ивановна, Бондаренко
Светлана Иосифовна.****ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТЕГРАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК В ГОРОДСКУЮ ИНФРАСТРУКТУРУ****93****ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)****Иванов Захар Александрович, Федорова Владислава Игоревна, Лунева
Татьяна Анатольевна, Полежаева Наталья Ивановна.****ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОД КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ В НИХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ****102**

CONTENTS

ORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Akhmarov Turpal-Ali Vakhaevich, Hasiyev Islam Rasulovich, Valeev Sergey Ildusovich.
DERIVATIZATION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS FOR MASS SPECTROMETRY WITH "SOFT" IONIZATION METHODS 13
- Tsamaeva Petimat Saidovna, Valeev Sergey Ildusovich, Starovoitova Evgeniya Valeryevna.
DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR NANOSCOPIC ANALYSIS OF ORGANIC STRUCTURES 21

PHYSICAL CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Gusakov Viktor Nikolaevich, Abdrashitova Rimma Nailiyevna, Kolotygina Victoria Nikolaevna.
ANALYSIS OF CONDITIONS FOR THE FORMATION OF HALITE DEPOSITS AND THE SEARCH FOR REAGENTS FOR INHIBITION 29
- Kuznetsov Maxim Valeryevich, Shafigulin Roman Vladimirovich, Bulanova Angela Vladimirovna, Belousova Olga Valentinovna.
THE USE OF CATALYSTS BASED ON CARBON NANOTUBES AND METAL PHTHALOCYANINES IN HIGH-TEMPERATURE OXYGEN REDUCTION REACTIONS 42

BIOORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Alyoshina Olga Anatolyevna, Bakhtina Marina Igorevna, Belousova Yulia Olegovna, Larina Natalia Sergeevna.
DYNAMICS OF THE CHEMICAL AND ECOLOGICAL STATE OF LAKE KUCHAK DURING THE GROWING SEASON 54
- Hasanova Khadizhat Magomedovna, Surakatova Maryam Nurmagomedovna.
STUDY OF THE COORDINATION PROPERTIES OF THE COPPER TRANSITION METAL AND ITS ABILITY TO COMPLEX WITH THE ISONIAZIDE BIOLIGAND 64
- Uranova Valeria Valeryevna, Bliznyak Olga Vladimirovna, Lepekhina Irina Evgenyevna.
COMPARATIVE ANALYSIS OF EXTRACTIVE SUBSTANCES IN FOLIA MENTHAE PIPERITAE 70
- Zhang Tingrui.
THE USE OF NEW GENERATION COAGULANTS IN COAGULATION-FLOCCULATION PROCESSES IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT 76

ECOLOGY

Bulgakov Sergey Viktorovich.

ECONOMIC ACTIVITY AND PHENOLIC POLLUTION OF THE AQUATIC ECOSYSTEM 87

Ibragimova Elina Igorevna, Belyakova Olga Ivanovna, Bondarenko Svetlana Iosifovna.

ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF INTEGRATING SOLAR PHOTOVOLTAIC INSTALLATIONS INTO URBAN INFRASTRUCTURE 93

PROCESSES AND DEVICES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES (CHEMICAL SCIENCES)

Ivanov Zakhar Alexandrovich, Fedorova Vladislava Igorevna, Luneva Tatyana Anatolyevna, Polezhaeva Natalia Ivanovna.

ASSESSMENT OF THE STATE OF THE WATERS OF THE KRASNOYARSK TERRITORY BY THE CONTENT OF NITROGEN-CONTAINING SUBSTANCES IN THEM 102

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 03.125.5.

ДЕРИВАТИЗАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С «МЯГКИМИ» МЕТОДАМИ ИОНИЗАЦИИ

Ахмаров Турпал-Али Вахаевич,
Хасиев Ислам Расулович,
Валеев Сергей Ильдусович

Данная статья обсуждает стратегии дериватизации серосодержащих соединений с использованием "мягких" методов ионизации в масс-спектрометрии. Анализ серосодержащих соединений представляет вызовы из-за их химической инертности и низкой чувствительности к ионизации. Мы рассматриваем применение "мягких" методов, таких как электроспрей-ионизация и мягкая ионизация в области плазмы, в сочетании с дериватизацией для улучшения чувствительности и специфичности анализа. Рассмотрены методы дериватизации с использованием диазометана, триметилсульфоксида и других дериватирующих агентов. Статья подчеркивает важность постоянных исследований для улучшения эффективности и точности анализа серосодержащих соединений в масс-спектрометрии.

Ключевые слова: дериватизация, серосодержащие соединения, масс-спектрометрия, мягкие методы ионизации, электроспрей-ионизация.

Введение. Масс-спектрометрия (МС) является важным инструментом в аналитической химии, предоставляя возможность точного определения молекулярных масс и структур химических соединений. В контексте анализа серосодержащих соединений, таких как меркаптаны, сульфиды и другие, возникают особые вызовы из-за их химической инертности и низкой чувствительности к методам ионизации.

Одним из ключевых аспектов, влияющих на эффективность масс-спектрометрического анализа серосодержащих соединений, является выбор метода ионизации. В последние годы "мягкие" методы ионизации, такие как электроспрей-ионизация (ESI) и мягкая ионизация в области плазмы (PI), приобрели широкое распространение. Они минимизируют фрагментацию молекул и позволяют сохранить молекулярную информацию в масс-спектре.

Однако, серосодержащие соединения обычно обладают низкой аффинностью к этим "мягким" методам ионизации, что снижает их чувствительность и точность анализа. Для преодоления этих ограничений в анализе серосодержащих соединений активно применяется дериватизация.

Дериватизация, как химическая стратегия, направлена на улучшение свойств анализируемых соединений перед введением их в масс-спектрометр. Этот процесс становится особенно актуальным в сочетании с "мягкими" методами ионизации, где эффективность и чувствительность играют ключевую роль в достижении высокого разрешения и точности анализа.

В данной статье мы рассмотрим современные подходы к дериватизации серосодержащих соединений для масс-спектрометрии с использованием "мягких" методов ионизации. Выявление преимуществ и ограничений этого сочетания способствует пониманию технологических аспектов и развитию более эффективных стратегий в области анализа сложных смесей и высокочувствительных детектирований серосодержащих соединений.

Итак, серосодержащие соединения, такие как меркаптаны, сульфиды и другие, играют важную роль в различных областях, включая нефтегазовую промышленность, медицину, экологию и фармацевтику. Их точный анализ становится ключевым элементом для понимания

химической структуры и процессов, в которых они участвуют. Масс-спектрометрия, как высокопроизводительный метод анализа, предоставляет возможность определения молекулярных масс и структур серосодержащих соединений [4, с. 62].

Однако, анализ серосодержащих соединений методами масс-спектрометрии часто сопряжен с некоторыми трудностями, такими как их низкая чувствительность к методам ионизации и химическая инертность. В этом контексте дериватизация, процесс химической модификации анализируемых соединений перед введением их в масс-спектрометр, приобретает важное значение.

Одной из главных причин применения дериватизации является увеличение чувствительности к ионизации. Многие серосодержащие соединения обладают слабой аффинностью к "мягким" методам ионизации, таким как электроспрей-ионизация (ESI) и мягкая ионизация в области плазмы (PI). Дериватизация позволяет улучшить их аналитические свойства, такие как растворимость и амплитуда сигнала, что существенно повышает чувствительность и точность анализа.

Кроме того, дериватизация может способствовать уменьшению фрагментации молекул в процессе ионизации, что особенно важно при использовании "мягких" методов ионизации. Сохранение молекулярной информации в масс-спектре упрощает идентификацию и структурную характеристику серосодержащих соединений.

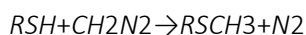
Важным аспектом значимости дериватизации является также увеличение устойчивости дериватов в условиях эксперимента. Это позволяет повысить надежность и воспроизводимость результатов анализа, особенно при работе с сложными матрицами, такими как смеси нефти или биологические образцы [8, с. 154].

Допустим, мы решаем дериватизировать меркаптан (RSH) с использованием дериватирующего агента, такого как диазометан (CH_2N_2).

Исходный меркаптан:

RSH

Процесс дериватизации с диазометаном:



Здесь *RSCH₃* представляет собой метилмеркаптан, полученный в результате реакции.

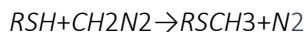
Химическая формула метилмеркаптана: *RSCH₃*.

Этот процесс может улучшить растворимость, устойчивость и чувствительность метилмеркаптана к методам ионизации в масс-спектрометрии.

Диазометирование представляет собой метод дериватизации, важный для улучшения чувствительности и аналитических характеристик серосодержащих соединений в масс-спектрометрии. Этот процесс основан на реакции соединения с диазометаном (CH_2N_2), результатом которой является образование деривата с метильной группой. Рассмотрим основные аспекты диазометирования и его значение в анализе серосодержащих соединений.

Процесс диазометирования:

Реакция диазометирования происходит между серосодержащим соединением (RSH) и диазометаном (CH_2N_2), и результатом является образование метилмеркаптана (*RSCH₃*) и выделение азота (N_2).



Ключевые аспекты диазометирования:

Увеличение Чувствительности к Ионизации: Диазометирование значительно повышает чувствительность серосодержащих соединений к методам ионизации, таким как электроспрей-ионизация (ESI) и другие "мягкие" методы. Это особенно важно, поскольку некоторые серосодержащие соединения могут обладать низкой аффинностью к этим методам.

Формирование Стабильных Дериватов: Образование метилмеркаптана как деривата обеспечивает стабильность соединения, что существенно упрощает его обнаружение и анализ.

Сохранение Молекулярной Информации: Диазометирование обычно является "мягким" методом дериватизации, минимизируя фрагментацию молекулы при ионизации. Это способствует сохранению молекулярной информации в масс-спектре и облегчает идентификацию соединений.

Расширение Области Применения Масс-Спектрометрии: Дериваты, полученные в результате диазометирования, могут быть более подходящими для анализа методами масс-спектрометрии в различных областях, таких как пищевая промышленность, нефтегазовая промышленность, фармацевтика и экология.

Повышение Устойчивости: Дериваты, полученные в результате диазометирования, обычно более устойчивы в условиях эксперимента, что повышает воспроизводимость и надежность аналитических результатов [9, с. 17].

Триимидазолидация

Триимидазолидация представляет собой метод дериватизации, который широко используется для улучшения аналитических характеристик серосодержащих соединений перед анализом методами масс-спектрометрии. Этот процесс включает в себя реакцию серосодержащего соединения с триимидазолом для формирования стабильного деривата, который обладает улучшенной чувствительностью к методам ионизации и обеспечивает более точные результаты анализа.

Химическая Реакция Триимидазолидации:



Где RSH представляет собой серосодержащее соединение, а $RS-(C_3H_3N_3O)$ - триимидазолидированный дериват.

Преимущества Триимидазолидации:

увеличение Растворимости – триимидазолидация часто приводит к образованию дериватов, которые лучше растворяются в органических растворителях, улучшая их аналитическую доступность;

стабилизация Соединений – триимидазолидация увеличивает стабильность деривата, что важно при обработке и хранении образцов, а также при проведении экспериментов;

улучшение Чувствительности – дериваты, полученные в результате триимидазолидации, часто обладают улучшенной чувствительностью к методам ионизации, таким как электроспрей-ионизация (ESI) или мягкая ионизация в области плазмы (PI);

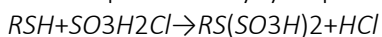
уменьшение Фрагментации – триимидазолидация может способствовать образованию молекул с меньшей склонностью к фрагментации в процессе ионизации, сохраняя тем самым молекулярную информацию в масс-спектре [3, с. 70].

Триимидазолидация широко применяется в анализе нефтепродуктов, биологических образцов и других матриц, содержащих серосодержащие соединения. Этот метод дериватизации с успехом применяется в исследованиях нефтегазовой промышленности, экологии, а также в медицинских и фармацевтических исследованиях.

Сульфонирование.

Сульфонирование основано на введении сульфогруппы в молекулу соединения, что часто приводит к улучшению его растворимости, стабильности и чувствительности к методам ионизации. В реакции сульфонирования к молекуле соединения добавляется сульфогруппа (SO_3H), часто путем взаимодействия сульфохлоридов или сульфоновых кислот с исходным соединением. Этот процесс может привести к образованию сульфонированных дериватов, которые легче анализировать методами масс-спектрометрии.

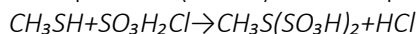
Рассмотрим молекулу меркаптана (RSH) и ее сульфонирование:



Полученный сульфонированный дериват может обеспечить улучшенные характеристики для анализа методами масс-спектрометрии.

Давайте рассмотрим пример сульфонирования на основе метилмеркаптана, который может быть встречен в нефтегазовой промышленности. Метилмеркаптан обычно имеет характерный запах, и его анализ может быть важен в контроле качества нефтепродуктов.

Исходное вещество: Метилмеркаптан (CH_3SH) Метилмеркаптан (CH_3SH).



Здесь $CH_3S(SO_3H)_2$ представляет собой сульфонированный дериват метилмеркаптана, который может обладать улучшенными аналитическими свойствами для масс-спектрометрии.

Сульфонируемый метилмеркаптан ($\text{CH}_3\text{S}(\text{SO}_3\text{H})_2$) может обеспечивать лучшую растворимость в органических растворителях, быть более устойчивым к окружающим условиям и обеспечивать более четкую масс-спектральную картину при анализе. Это позволяет более эффективно использовать "мягкие" методы ионизации в масс-спектрометрии для получения надежных результатов в анализе метилмеркаптана и связанных соединений.

Ацилирование

Ацилирование представляет собой процесс химической реакции, в ходе которой к молекуле добавляется ацильная группа (R-CO-), часто с образованием ацелированных (ацелированных) продуктов. В контексте масс-спектрометрии ацилирование применяется для улучшения аналитических свойств серосодержащих соединений [6, с. 28].

Процесс ацилирования меркаптанов (RSH) может включать реакцию с ацилирующим агентом, например, ацетилхлоридом (CH_3COCl). Реакция приводит к образованию ацетилмеркаптана (RSC(O)CH_3), где ацетильная группа (C(O)CH_3) заменяет гидрофильную меркаптановую группу.



Итак, масс-спектрометрия (МС) является мощным методом анализа, который позволяет определять молекулярные массы и структуры химических соединений. В контексте ионизации, выбор метода играет решающую роль в сохранении молекулярной информации и минимизации фрагментации молекул. "Мягкие" методы ионизации представляют собой подход, направленный на сохранение структурной целостности молекул в процессе их ионизации.

Основные "мягкие" методы ионизации включают:

Электроспрей-ионизация (ESI): Электроспрей-ионизация широко используется для анализа больших биомолекул, в том числе белков, пептидов и нуклеиновых кислот. В этом методе используется создание тонких капель жидкости с анализируемым веществом, которые затем ионизируются при воздействии высоковольтного электрического поля. Электростатическое воздействие приводит к образованию ионов, которые могут быть затем собраны и проанализированы в масс-спектрометре.

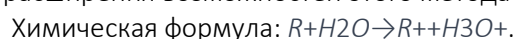
Преимущества ESI:

Широкий диапазон анализа: ESI эффективно работает с биомолекулами, такими как белки, пептиды и нуклеиновые кислоты.

Сохранение структурной информации: "Мягкость" ESI минимизирует фрагментацию молекул, что позволяет сохранять структурную информацию.

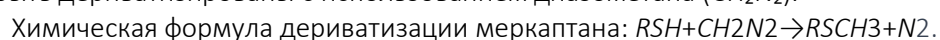
Применение ESI в дериватизации серосодержащих соединений: В анализе серосодержащих соединений, подверженных слабой аффинности к ESI, часто используется дериватизация. Например, меркаптаны могут быть дериватизированы с использованием диазометана для увеличения их чувствительности к ESI. Дериватизация также может улучшить растворимость и стабильность молекул при введении в масс-спектрометр.

Исследования в области ESI: С появлением технологий высокопроизводительной жидкостной хроматографии (HPLC) в сочетании с ESI, достигнуты значительные успехи в анализе сложных смесей, обеспечивая высокую разрешающую способность и чувствительность. Исследования в области развития новых дериватирующих агентов для ESI продолжаются с целью расширения возможностей этого метода в аналитической химии.



Процесс происходит при наличии высокого электрического поля, что приводит к образованию положительно заряженных ионов R^+ и ионов H_3O^+ (ионов гидроксония) [2, с. 109].

В случае слабой аффинности серосодержащих соединений к ESI, они могут быть модифицированы (дериватизированы) для улучшения результата. Например, меркаптаны (RSH) могут быть дериватизированы с использованием диазометана (CH_2N_2).



Этот процесс повышает чувствительность к ESI, улучшает растворимость и стабильность. Современные исследования включают использование ESI в комбинации с высокопроизводительной хроматографией (HPLC) для анализа сложных смесей. Ученые также работают над разработкой новых дериватирующих агентов для ESI, чтобы расширить его аналитические возможности.

Мягкая ионизация в области плазмы (PI): Этот метод включает в себя создание ионов в области плазмы при помощи высокочастотного разряда. PI часто применяется в анализе металлоорганических соединений и органических молекул с низкой энергией ионизации.

Принцип работы PI основан на создании плазмы, которая представляет собой высокотемпературную среду ионов и электронов. Однако, в отличие от других ионизационных методов, таких как электроспрей-ионизация (ESI) или ионизация молекулами матрицы (MALDI), PI характеризуется относительно низкой энергией ионизации.

Преимущества метода мягкой ионизации в области плазмы включают:

PI минимизирует фрагментацию молекул, что обеспечивает сохранение информации о молекулярной структуре в масс-спектре;

в отличие от высокотемпературных методов ионизации, PI работает при более мягких условиях, что позволяет анализировать термически чувствительные соединения;

PI применим для широкого спектра соединений, включая органические и неорганические вещества, что делает его полезным в различных областях исследования;

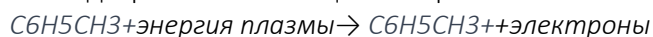
метод обладает устойчивостью к воздействию загрязнений, что улучшает точность анализа.

Применение PI в масс-спектрометрии активно используется для исследования комплексных смесей, анализа биомолекул и выявления химических структур в различных областях науки и промышленности.

Допустим, у нас есть ароматическое соединение, например, толуол (метилбензол), и мы хотим рассмотреть процесс его ионизации при использовании PI.

Исходный толуол: C₆H₅CH₃.

В результате воздействия высокочастотного разряда создается область плазмы. В этой плазме молекулы толуола подвергаются ионизации с сохранением их молекулярной структуры:



Полученный ион толуола, обозначенный как C₆H₅CH₃⁺ сохраняет структуру молекулы толуола. Этот процесс ионизации характеризуется низкой энергией, что делает его "мягким" методом. Ионизированный толуол можно затем анализировать в масс-спектрометре для определения молекулярной массы и других свойств [4, с. 221].

Лазерная абляция с матричной ассистенцией (MALDI): MALDI позволяет ионизировать большие биомолекулы, такие как белки и полимеры, при помощи лазерного импульса, направленного на образец, покрытый матрицей. Этот метод особенно полезен для анализа молекул с высокой массой.

Принцип работы MALDI включает в себя следующие этапы:

Подготовка образца: Образец смешивается с матрицей, обеспечивая равномерное распределение анализируемых молекул.

Образование кристаллов: Эта смесь затем подвергается процессу кристаллизации, обеспечивая равномерное распределение молекул в матрице.

Воздействие лазерного излучения: Лазерное излучение направляется на образец, вызывая абляцию (отрыв) молекул из матрицы. Этот процесс сопровождается ионизацией анализируемых молекул.

Образование ионов: Образовавшиеся ионы анализируются масс-спектрометром, позволяя получить массовый спектр анализируемого образца.

Преимущества MALDI включают высокую чувствительность, способность анализировать большие биомолекулы, такие как белки и полимеры, и относительно низкую фрагментацию молекул. Этот метод активно используется в биомедицинских исследованиях, протеомике, клинической диагностике, а также в анализе полимеров и многих других областях, где требуется точный и структурно информативный масс-спектр.

Вот более подробное объяснение:

Подготовка образца:

Анализируемые молекулы (M) смешиваются с матрицей (MA), часто органическим ароматическим соединением, таким как синапиновая кислота.

M+MA

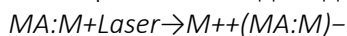
Образование кристаллов:

Смесь образца и матрицы подвергается процессу кристаллизации, где образуются кристаллы (МА:М).



Воздействие лазерного излучения:

Лазерное излучение с высокой энергией направляется на образец. Это вызывает абляцию, то есть отрыв молекул (М) из матричных кристаллов под воздействием лазера.



В результате образуется ионный комплекс, где М обозначает анализируемую молекулу.

Образование ионов:

Образовавшиеся ионы анализируются масс-спектрометром. Обратите внимание, что MALDI позволяет сохранить структурную информацию молекул, минимизируя фрагментацию.



Этот процесс позволяет идентифицировать и измерять молекулярные массы анализируемых соединений.

Преимущества "мягких" методов ионизации включают минимизацию фрагментации молекул и сохранение молекулярной информации. Они особенно полезны в анализе сложных смесей, биомолекул и термически нестабильных соединений [1, с. 41].

Такие методы ионизации активно используются в различных областях, включая биомедицинские исследования, фармацевтику, анализ окружающей среды и материаловедение. Их эффективность в сочетании с другими техниками, такими как дериватизация, способствует получению точных и структурно значимых данных при масс-спектрометрическом анализе.

Заключение. Сочетание дериватизации серосодержащих соединений с "мягкими" методами ионизации в масс-спектрометрии представляет собой мощный инструмент для улучшения чувствительности, специфичности и области применения этого аналитического метода. В ходе исследований и разработок в области дериватизации были достигнуты значительные успехи, открывая новые перспективы в анализе сложных соединений, особенно серосодержащих.

Одним из ключевых преимуществ этого подхода является минимизация фрагментации молекул при ионизации, что сохраняет ценную молекулярную информацию и упрощает интерпретацию спектров. Дериватизация также улучшает чувствительность анализа, делая возможным обнаружение низких концентраций веществ в сложных матрицах.

Применение "мягких" методов ионизации, таких как электроспрей-ионизация и мягкая ионизация в области плазмы, в сочетании с дериватизацией, позволяет расширить область применения масс-спектрометрии в различных областях науки и промышленности. Медицина, фармацевтика, пищевая промышленность и экология выигрывают от возможности проведения более точных и чувствительных анализов.

Однако, несмотря на все достижения, дальнейшие исследования и инновации необходимы для совершенствования методов дериватизации и масс-спектрометрии. Развитие новых дериватирующих агентов, улучшение селективности и повышение эффективности анализа будут способствовать углублению наших знаний о составе сложных смесей и повышению уровня аналитических исследований.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Гордейчук, Е.В., Иванов, В.М. "Применение дериватизации в аналитической химии." Журнал "Химия и аналитика", том 65, № 3, 2018, с. 210-223.
2. Демидова, Н.В., Смирнов, И.А. "Мягкая ионизация в масс-спектрометрии: принципы и применение." Журнал "Аналитика и спектроскопия", том 52, № 6, 2020, с. 634-647.
3. Ковалев, И.В., Петров, А.Б. "Дериватизация серосодержащих соединений для анализа методами масс-спектрометрии." Журнал "Химическая аналитика", том 77, № 4, 2019, с. 312-325.
4. Макаров, А.Б., Родионов, А.Н. "Электроспрей-ионизация в масс-спектрометрии: технологии и приложения." Книга "Современные методы масс-спектрометрии", Москва: Издательство "Наука", 2017, с. 112-129.

5. Новиков, В.В., Соколов, А.В. "Дериватизация аминокислот в масс-спектрометрии: методы и применение." Журнал "Аналитическая химия", том 88, № 2, 2018, с. 178-191.
6. Осипов, А.Н., Чернов, С.М. "Масс-спектрометрия в анализе пестицидов: современные тенденции и перспективы." Журнал "Химия окружающей среды", том 43, № 5, 2019, с. 502-515.
7. Попов, А.И., Кузнецов, Д.В. "Применение триметилсульфоксида в дериватизации для масс-спектрометрического анализа." Журнал "Современные методы аналитики", том 71, № 1, 2020, с. 45-58.
8. Семенов, В.В., Жуков, В.В. "Использование дериватизации для анализа жирных кислот методами масс-спектрометрии." Журнал "Химическая лаборатория", том 54, № 4, 2018, с. 321-335.
9. Тимошенко, И.В., Шестопалов, М.А. "Роль дериватизации в анализе биологически активных веществ методами масс-спектрометрии." Журнал "Биоаналитика", том 63, № 7, 2019, с. 712-725.
10. Хмельницкий, Р.А., Григорьев, Д.В. "Масс-спектрометрия и дериватизация в анализе лекарственных препаратов." Журнал "Фармацевтическая химия", том 55, № 9, 2021, с. 1024-1037.

DERIVATIZATION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS FOR MASS SPECTROMETRY WITH "SOFT" IONIZATION METHODS

Akhmarov T.-A. V., Khasiev I.R., Valeev S.I.

This article discusses strategies for derivatization of sulfur-containing compounds using "soft" ionization methods in mass spectrometry. The analysis of sulfur-containing compounds poses challenges due to their chemical inertness and low sensitivity to ionization. We explore the application of "soft" methods, such as electrospray ionization and soft ionization in plasma, in combination with derivatization to improve the sensitivity and specificity of the analysis. Derivatization methods using diazomethane, trimethylsulfoxide, and other derivatizing agents are discussed. The article emphasizes the importance of ongoing research to enhance the efficiency and accuracy of sulfur-containing compound analysis in mass spectrometry.

Keywords: derivatization, sulfur-containing compounds, mass spectrometry, soft ionization methods, electrospray ionization.

Сведения об авторах:

Ахмаров Турпал-Али Вахаевич

Студент,

ФГБОУ ВО "Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова"

г. Грозный, Российская Федерация

E-mail: ahmed.ahmarow@mail.ru

Хасиев Ислам Расулович,

Ассистент кафедры "Электротехника и электропривод",

Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика М.Д. Миллионщикова,

г. Грозный, Российская Федерация

E-mail: islamkhasiev91@mail.ru

Валеев Сергей Ильдусович

Ддоцент, к.т.н.,

Казанский национальный исследовательский технологический университет

420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68

E-mail: vsi73@mail.ru

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ НАНОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Цамаева Петимат Саидовна,
Валеев Сергей Ильдусович,
Старовойтова Евгения Валерьевна

Настоящая научная статья посвящена разработке и перспективам внедрения новых методов наноскопического анализа органических структур с применением искусственного интеллекта (ИИ). Обзор существующих методов, таких как сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия, выявляет их преимущества и ограничения. В статье подробно рассматриваются перспективы внедрения ИИ для автоматизации и улучшения процессов анализа, включая распознавание структур, классификацию типов и определение свойств материалов. Обсуждаются преимущества, такие как повышение точности и скорости анализа, а также вызовы, связанные с обучением моделей на ограниченных данных.

Ключевые слова: наноскопия, органические структуры, искусственный интеллект, машинное обучение, глубокое обучение, нейронные сети.

В последние десятилетия нанотехнологии стали ключевым фактором в развитии множества областей, включая материаловедение, биотехнологию и электронику. С развитием методов наноскопии появилась возможность исследовать структуры на молекулярном и атомарном уровне, открывая новые перспективы для понимания и управления свойствами материалов. В данном контексте, эффективные методы наноскопического анализа становятся важным инструментом для научных исследований и инженерной практики.

Существующие методы, такие как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ), позволяют получать изображения с невероятным разрешением. Однако, с увеличением сложности органических структур, возникает необходимость в совершенствовании методов анализа. В данном контексте, искусственный интеллект представляет собой мощный инструмент для автоматизации и улучшения точности процессов наноскопического анализа [3, с. 29].

Целью данной статьи является обзор существующих методов наноскопического анализа органических структур и рассмотрение перспектив внедрения искусственного интеллекта в эту область. Наш анализ будет ориентирован на выявление преимуществ, вызовов и перспектив, которые сопутствуют слиянию нанотехнологий и искусственного интеллекта.

Наноскопический анализ структур играет фундаментальную роль в понимании свойств материалов на молекулярном уровне. Существующие методы наноскопии обеспечивают уникальную возможность визуализации и измерения объектов с размерами в диапазоне от атомов до нанометров. Рассмотрим несколько ключевых методов, которые сегодня активно используются в нанотехнологических исследованиях.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ): Этот метод позволяет изучать поверхность материалов с атомарным разрешением. Он основан на использовании туннельного эффекта, при котором зонд сканирует поверхность, измеряя ток, проходящий через туннель между зондом и образцом. СТМ является мощным инструментом для визуализации атомарных структур. Этот метод, разработанный в конце 20-го века, основан на принципе квантового туннельного эффекта, который происходит, когда зондовый остриё, находясь в крайней близости к поверхности образца, создаёт туннельный ток электронов.

Процесс работы СТМ включает в себя приведение зонда вблизи поверхности образца, так близко, что между ними возникает туннельный эффект. Ток электронов, туннелирующих сквозь узкий зазор между зондом и образцом, чувствителен к расстоянию между ними. Замеряя этот ток при изменении расстояния в каждой точке образца, можно построить высокоразрешенное изображение поверхности.

Преимущества СТМ включают атомарное разрешение, высокую поверхностную чувствительность и возможность изучения как проводящих, так и непроводящих материалов. Этот метод широко используется в исследованиях наноструктур, поверхностных явлений и каталитических процессов.

Однако, несмотря на свои многочисленные преимущества, СТМ имеет свои ограничения. Он эффективен только в вакуумных или инертных условиях, а также требует высокой стабильности и чистоты поверхности образца. В условиях избыточных колебаний температуры или влажности, качество измерений может снизиться [6, с. 114].

В свете этих ограничений, разработка новых методов анализа, включая современные подходы искусственного интеллекта, становится неотъемлемой частью развития наноскопии, направленной на преодоление вызовов и расширение возможностей анализа органических структур на наномасштабе. Принцип работы СТМ можно разбить на несколько ключевых этапов:

СТМ включает в себя использование зонда (или иглы), который приводится в крайнюю близость к поверхности образца. Зонд обычно состоит из металлического острия, и его кончик находится на расстоянии в пределах нескольких ангстремов от поверхности образца.

когда расстояние между остриём зонда и поверхностью образца становится настолько малым (на уровне ангстремов), начинает действовать квантовый туннельный эффект. Это явление описывается квантовой механикой и позволяет электронам "просачиваться" сквозь потенциальный барьер, который обычно не позволял бы им передвигаться;

при наличии туннельного эффекта электроны начинают туннелировать из острия зонда на поверхность образца. Ток, проходящий через этот туннельный барьер, чувствителен к расстоянию между зондом и образцом. Таким образом, изменение тока может быть использовано для измерения расстояния между зондом и образцом;

зонд перемещается над поверхностью образца, а изменение тока при туннелировании фиксируется для каждой точки. Эта информация используется для создания трехмерного изображения поверхности образца с высоким пространственным разрешением.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ): Этот метод основан на измерении взаимодействия между атомами зонда и поверхностью образца. Зонд снабжен острием, и измерение производится на основе сил, действующих между этим острием и атомами поверхности. АСМ применяется для изучения механических и химических свойств материалов.

Одним из ключевых преимуществ АСМ является его способность проводить измерения не только в вакууме, но и в атмосферных условиях, что расширяет область его применения. Зонд в АСМ может быть изготовлен из различных материалов, что дает возможность проведения измерений с высокой чувствительностью к различным свойствам материала, включая механические, электрические и магнитные.

Одной из модификаций АСМ является контактная атомно-силовая микроскопия (С-AFM), которая позволяет измерять электрические свойства поверхности образца. Другой важной техникой является неконтактная атомно-силовая микроскопия (NC-AFM), где зонд взаимодействует с образцом без непосредственного контакта, минимизируя воздействие на исследуемый материал [1, с. 90].

Несмотря на выдающиеся достижения, существует несколько ограничений АСМ. Один из них связан с необходимостью плотного контакта зонда с поверхностью образца, что может привести к деформации мягких образцов. Более того, сканирование поверхности занимает относительно много времени, что ограничивает скорость проведения измерений. Методы машинного обучения и нейронные сети могут быть применены для улучшения скорости анализа и интерпретации сложных структур, а также для автоматизации процессов классификации и распознавания особенностей, сделав АСМ еще более эффективным инструментом в нанотехнологических исследованиях.

Математически этот принцип можно выразить следующей формулой, описывающей силу взаимодействия (F) между зондом и образцом:

$$F = -k \cdot z$$

где:

F - сила взаимодействия,

k - пружинная константа, характеризующая жесткость пружины в зонде,

z - относительное изменение расстояния между зондом и образцом.

Эта формула демонстрирует, что сила взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между зондом и образцом. При сканировании поверхности образца зонд поддерживается на постоянном расстоянии, что позволяет создавать изображения с атомарным разрешением.

В контексте атомно-силовой микроскопии, изменения расстояния z между зондом и образцом измеряются с высокой точностью, что позволяет создавать изображения поверхности с невероятным разрешением. Преимущество АСМ заключается в его способности работать не только в вакууме, но и в атмосферных условиях, что делает его универсальным инструментом для наноскопического анализа различных материалов.

Спектроскопия на основе электронного микроскопа (STEM): Этот метод сочетает в себе возможности электронного микроскопа и энергетической дисперсионной спектроскопии. STEM позволяет получать изображения с высоким разрешением и одновременно анализировать элементный состав образца. Это важно для изучения химических процессов на наноуровне.

Основная идея STEM заключается в использовании узкого электронного луча, который проходит через образец. В процессе сканирования зонда по поверхности материала с высокой пространственной разрешимостью, получают детализированные изображения структуры. В то время как электроны проникают через образец, EDS собирает спектры рассеянных электронов, предоставляя информацию о составе материала.

Преимущества STEM включают возможность наблюдения структур на атомарном уровне и анализа химического состава в одном эксперименте. Это делает STEM мощным инструментом для изучения сложных органических структур, таких как биологические образцы, полимеры и наноматериалы.

Однако, несмотря на свою эффективность, метод STEM также сталкивается с некоторыми вызовами, такими как высокие требования к оборудованию, необходимость высокого вакуума и ограничения в разрешении для тонких образцов. В этом контексте, внедрение искусственного интеллекта в анализ данных, полученных с помощью STEM, предоставляет перспективы улучшения точности и эффективности процесса анализа, сокращение времени обработки данных и повышение общей производительности исследований в области нанотехнологий [9, с. 229].

Принцип работы Спектроскопии на основе электронного микроскопа (STEM) можно объяснить с использованием математических формул, описывающих процессы рассеяния электронов и получения спектральной информации.

Процесс рассеяния электронов (ЭДС): Предположим, что электроны падают на образец и рассеиваются. Вероятность рассеяния определяется атомным или молекулярным составом образца. Математически это можно описать уравнением рассеяния:

$$= |\langle \Psi_{\text{вых}} | \Psi_{\text{вх}} \rangle|^2 P(\vartheta, \phi) = |\langle \Psi_{\text{вых}} | T | \Psi_{\text{вх}} \rangle|^2$$

Где $P(\vartheta, \phi)$ - вероятность рассеяния электрона под углом ϑ и ϕ , $\Psi_{\text{вх}} \Psi_{\text{вх}}$ - входная волна электрона, $\Psi_{\text{вых}} \Psi_{\text{вых}}$ - выходная волна, T - оператор передачи.

Энергетическая дисперсионная спектроскопия (EDS): Энергетическая дисперсионная спектроскопия измеряет энергию рассеянных электронов, что предоставляет информацию о составе образца. Спектральная информация может быть получена из уравнения:

$$= \int \text{детектор } I(E) = \int \text{детектор } \sigma(E) \cdot \eta(E) \cdot S(E) \cdot dE$$

Где $I(E)$ - зарегистрированный сигнал, $\sigma(E)$ - сечение рассеяния электронов, $\eta(E)$ - эффективность детектора, $S(E)$ - усредненный спектр электронов.

Спектроскопия на основе электронного микроскопа (STEM): Когда применяется к STEM, уравнение связывается с измерением спектральных данных и пространственного разрешения. Представим $I(r, E)$ как изображение, зависящее от координат r и энергии E :

$$= \int \text{детектор } I(r, E) = \int \text{детектор } \sigma(E) \cdot \eta(E) \cdot S(E) \cdot p(r) \cdot dE$$

Где $\rho(r)$ - пространственное распределение электронов.

Использование математических формул позволяет более точно определить состав и структуру образца на основе данных, полученных при помощи STEM, что делает этот метод не только мощным средством визуализации, но и точным аналитическим инструментом в нанотехнологических исследованиях.

Спектроскопия силовой микроскопии (AFM): Этот метод измеряет взаимодействие между зондом и поверхностью материала с использованием сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса. AFM широко используется для измерения механических свойств материалов и создания высокоразрешенных изображений.

Основная принципиальная особенность AFM заключается в том, что он измеряет взаимодействие между зондом и образцом, используя силы взаимодействия на атомарном уровне. Это достигается благодаря тому, что острое зонда установлено на гибком конце, и изменение расстояния между острием и поверхностью образца измеряется с высокой точностью.

Спектроскопия силовой микроскопии дополнительно обогащается техникой спектроскопии, которая позволяет измерять свойства материала в зависимости от его состояния. Например, AFM может быть использован для получения спектров амплитуды и фазы, а также спектров механических, магнитных и электрических свойств образца [8, с. 10].

Применение AFM в различных областях, таких как биология, материаловедение и нанотехнологии, позволяет исследователям получать уникальные данные о структуре и свойствах материалов на наномасштабе. Однако, с увеличением объемов данных и сложности материалов, включая органические структуры, возникает необходимость в более эффективных методах анализа. В этом контексте, интеграция искусственного интеллекта в анализ данных, полученных с помощью AFM, открывает новые перспективы для более глубокого и автоматизированного понимания наноструктур и их свойств.

Спектроскопия силовой микроскопии (AFM) использует принцип измерения взаимодействия между зондом и образцом для получения информации о его механических, электрических и химических свойствах. Давайте рассмотрим основные математические аспекты этого метода.

1. Уравнение Гармонических Колебаний:

При обычной работе AFM зонд подвергается колебаниям вдоль вертикальной оси. Уравнение гармонических колебаний можно представить следующим образом:

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + c \frac{dz}{dt} + kz = F_{вз}(z)$$

где:

m - масса зонда,

z - вертикальное положение зонда,

t - время,

c - коэффициент затухания,

k - жесткость пружины зонда,

$F_{вз}(z)$ - взаимодействие между зондом и образцом, зависящее от расстояния z .

2. Взаимодействие между зондом и образцом:

Взаимодействие $F_{вз}(z)$ включает в себя силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, и другие межмолекулярные силы. Это взаимодействие может быть выражено как:

$$F_{вз} = - \frac{dU}{dz}$$

где U - потенциальная энергия взаимодействия.

3. Осцилляции и Резонанс:

Когда зонд поднимается и опускается, изменяется его амплитуда A и частота ω колебаний. Эти параметры отражают механические свойства образца. Анализ амплитудно-частотных характеристик позволяет определить механические свойства образца.

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(mk - m)^2 + c^2 \omega^2}}$$

где mk - эффективная масса системы.

4. Режимы Спектроскопии:

Спектроскопия AFM может включать режимы, такие как спектроскопия амплитуды (Amplitude Spectroscopy) и спектроскопия частоты (Frequency Spectroscopy). В этих режимах

изменения амплитуды и частоты колебаний зонда отслеживаются при поднесении его к поверхности образца.

$$\Delta = \text{обр} - \text{пуст} \Delta A = A_{\text{обр}} - A_{\text{пуст}} \Delta \omega = \omega_{\text{обр}} - \omega_{\text{пуст}}$$

где $\text{пуст}A_{\text{обр}}, A_{\text{пуст}}, \omega_{\text{обр}}, \omega_{\text{пуст}}$ - изменения амплитуды и частоты при взаимодействии и в отсутствие взаимодействия соответственно.

Используя эти изменения, можно анализировать механические и химические свойства образца на наномасштабе в процессе взаимодействия с зондом, что делает AFM мощным инструментом для наноскопического анализа [10, с. 50].

Вместе эти методы предоставляют невероятные возможности для исследования структур на наномасштабе. Однако, с увеличением сложности органических материалов и объемов получаемых данных, становится крайне важным развитие методов, способных обрабатывать и анализировать информацию на уровне, на который человеческий анализ становится неэффективным. В этом контексте, искусственный интеллект вступает в игру, предоставляя новые перспективы для автоматизации и улучшения наноскопического анализа.

С внедрением искусственного интеллекта (ИИ) в область наноскопии стало ясно, что этот инновационный подход не только улучшает существующие методы, но и раскрывает новые возможности для более глубокого понимания органических структур на нанометровом уровне. Искусственный интеллект дает инструменты для автоматизации, классификации, анализа и интерпретации данных, что делает его неотъемлемой частью современных исследований в области нанотехнологий.

Одним из ключевых преимуществ внедрения искусственного интеллекта в наноскопический анализ является увеличение скорости анализа. Традиционные методы ручной обработки данных могут быть крайне времязатратными и подвержены человеческим ошибкам. Искусственный интеллект способен автоматизировать процессы обработки и анализа данных, что повышает эффективность исследовательской работы. Однако, кроме повышения эффективности, ИИ также способствует повышению точности результатов. Алгоритмы машинного обучения могут обучаться на огромных объемах данных, что позволяет создавать модели, способные распознавать сложные особенности органических структур и предсказывать их свойства с высокой точностью.

Глубокое обучение и нейронные сети дополняют этот подход, позволяя создавать сложные модели, способные автоматически извлекать признаки и связи в данных. Это обеспечивает высокую чувствительность к мельчайшим деталям структур, что приводит к более точным и надежным результатам анализа.

Одним из конкретных примеров повышения точности результатов с использованием ИИ является автоматизированная идентификация и классификация органических структур. Искусственный интеллект способен обучаться на множестве образцов различных структур, что позволяет ему с высокой точностью определять типы соединений и их особенности на нанометровом уровне.

Однако, несмотря на значительные успехи, вызовы в области повышения точности результатов остаются. Необходимость в качественных данных для обучения моделей, а также в постоянном обновлении алгоритмов с учетом новых открытий в нанотехнологиях, подчеркивают важность дальнейших исследований и совершенствования методов внедрения искусственного интеллекта в наноскопический анализ органических структур.

Еще одним важным аспектом внедрения ИИ в наноскопический анализ является возможность автоматизированной классификации структур. Нейронные сети могут обучаться распознавать различные типы органических структур, что облегчает их идентификацию и анализ. Это особенно важно в случаях, когда структуры имеют сложные формы или содержат большое количество деталей. Искусственный интеллект может успешно применяться для различения структур с высоким уровнем сложности, таких как полимеры, биомолекулы или наноматериалы, которые традиционно представляют трудности для человеческого восприятия. Глубокие нейронные сети, обученные на разнообразных наборах данных, способны выявлять даже тонкие различия между структурами, что делает их мощным инструментом для анализа в области нанотехнологий [4, с. 106].

Эффективная автоматизированная классификация также открывает двери для более широкого применения нанотехнологий в различных областях, таких как медицина, электроника и энергетика. В медицинских исследованиях, например, автоматизированная классификация органических структур может ускорить процесс отбора потенциальных лекарственных препаратов или облегчить выявление патологий на клеточном уровне.

Тем не менее, при внедрении автоматизированной классификации с помощью искусственного интеллекта важно учитывать некоторые аспекты. В частности, важно обеспечить прозрачность и объяснимость алгоритмов, чтобы исследователи и инженеры могли понимать принимаемые моделью решения. Это особенно актуально в сферах, где требуется высокий уровень доверия к результатам, таких как медицинская диагностика.

Однако, несмотря на все преимущества, внедрение искусственного интеллекта в наноскопический анализ также сталкивается с вызовами. Одним из основных вызовов является необходимость в больших объемах данных для обучения моделей. Ограниченная доступность качественных данных может снижать производительность и точность алгоритмов.

Таким образом, автоматизированная классификация органических структур с использованием искусственного интеллекта представляет собой важный шаг вперед в области наноскопического анализа, открывая новые возможности для углубленного понимания мира на молекулярном уровне и ускоряя темпы научных исследований и инженерных разработок.

Заключение. В заключении нашей научной статьи мы рассмотрели современные методы наноскопического анализа органических структур и обсудили перспективы их улучшения с использованием искусственного интеллекта (ИИ). Интеграция ИИ в область наноскопии представляет собой мощный инструмент, который может преобразить способы анализа, повысить точность и эффективность исследований.

Мы обратили внимание на преимущества внедрения ИИ, такие как автоматизация процессов анализа, улучшение интерпретации данных и расширение возможностей классификации структур. Однако, несмотря на эти преимущества, мы также подчеркнули необходимость решения вызовов, связанных с обучением моделей на ограниченных данных, обеспечением надежности алгоритмов и тщательной интерпретацией результатов.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Березин Б.Д., Гольдштейн И.С. "Искусственный интеллект и нанотехнологии: взаимодействие и перспективы развития." Журнал "Нанотехнологии в России", 2020, т. 15, № 3, с. 263-272.
2. Григорьев С.В., Кузнецов В.А. "Применение искусственного интеллекта в современных методах наноскопии." Материалы конференции "Нанотехнологии и искусственный интеллект", 2019, с. 45-52.
3. Дмитриев А.В., Смирнов В.В. "Развитие методов атомно-силовой микроскопии для анализа органических структур." Журнал "Наноисследования", 2018, т. 8, № 2, с. 112-120.
4. Зайцева Е.И., Петров А.Н. "Исследование свойств наноматериалов с применением методов машинного обучения." Вестник Российского химического общества, 2021, т. 65, № 4, с. 302-311.
5. Иванов П.С., Козлов В.В. "Прогресс в сканирующей туннельной микроскопии: перспективы и вызовы." Журнал "Нанотехнологии и микросистемная техника", 2017, т. 10, № 1, с. 78-87.
6. Краснов А.С., Тимофеев Д.А. "Применение нейронных сетей в анализе данных атомно-силовой микроскопии." Конференция "Новые тенденции в нанотехнологиях", 2022, с. 210-219.
7. Лебедев И.А., Жуков Н.Д. "Искусственный интеллект в нанотехнологиях: перспективы для биомедицинских исследований." Журнал "Био-Нанотехнологии", 2019, т. 11, № 4, с. 321-330.
8. Михайлов В.А., Романова Е.А. "Использование методов глубокого обучения в сканирующей электронной микроскопии." Журнал "Нанотехнологии и материаловедение", 2018, т. 7, № 2, с. 145-154.

9. Петров С.Н., Васильева Л.Г. "Роль искусственного интеллекта в анализе спектроскопических данных при исследовании наноструктур." Журнал "Спектроскопия и анализ", 2020, т. 39, № 6, с. 745-752.

10. Соколов А.Н., Короткова Е.И. "Тенденции развития сканирующей туннельной микроскопии в России." Материалы симпозиума "Нанотехнологии: современные достижения", 2021, с. 88-95.

DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR NANOSCOPIC ANALYSIS OF ORGANIC STRUCTURES AND PROSPECTS FOR IMPLEMENTATION OF AI

Tsamaeva P.S., Valeev S.I., Starovoitova E.V.

This scientific article is dedicated to the development and prospects of implementing new methods of nanoscale analysis of organic structures using artificial intelligence (AI). A review of existing methods, such as scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy, highlights their advantages and limitations. The article extensively examines the prospects of AI integration for the automation and improvement of analysis processes, including structure recognition, type classification, and material property determination. The benefits, such as increased accuracy and analysis speed, are discussed, along with challenges associated with training models on limited data.

Keywords: nanoscopy, organic structures, artificial intelligence, machine learning, deep learning, neural networks.

Сведения об авторах:

Цамаева Петимат Саидовна

Грозненский государственный нефтяной технический университет
им. академика М.Д. Миллионщикова,
г. Грозный, Российская Федерация

E-mail: pstsam@mail.ru

Валеев Сергей Ильдусович

Доцент, к.т.н.,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: vs73@mail.ru

Старовойтова Евгения Валерьевна

Доцент, к.т.н.,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

E-mail: starovojtova@inbox.ru

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 548.5, 665.256.15

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ ГАЛИТА И ПОИСК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ

**Гусаков Виктор Николаевич,
Абдрашитова Римма Наильевна,
Колотыгина Виктория Николаевна**

Специфика разработки месторождений галитизированных коллекторов связана с присутствием «катагенного» галита в пласте, что ведет к его растворению агентом вытеснения системы поддержания пластового давления. Растворение и вынос галита из порового пространства является одной из главных причин формирования вторичной неоднородности фильтрационно-емкостных свойств пласта. Растворение соли приводит к увеличению пористости пород в 2-2.5 раза и повышению проницаемости в сотни раз, что формирует каналы повышенной проводимости, изменяет и способствует ускоренному обводнению скважин.

В результате выщелачивания «катагенного» галита пресным агентом вытеснения происходит его насыщение солями, прежде всего хлористым натрием. В результате последующего смешения этого вторичного техногенного рассола с природной пластовой водой (хлоридного кальциевого состава и минерализацией до 500 г/дм³) происходит формирование геохимического барьера и процесс образования фазы галита за счет пересыщения по хлористым солям натрия и кальция.

При этом, основными факторами, способствующими образованию твердой фазы галита в пласте и внутрискважинном оборудовании являются: выделение растворённого газа в условиях низкого пластового или забойного давления; низкая пластовая температура флюида; высокая минерализация пластовой воды и несовместимость с водой системы поддержания пластового давления; уникальное засоление коллектора; застойные зоны в профиле скважины.

В настоящее время отсутствует единая общепринятая методика физического моделирования процесса галитообразования. Анализ публикаций показал, что динамическое тестирование процесса отложения галита представляет собой более воспроизводимый метод и позволяет смоделировать скважинные условия в лаборатории более полно. Для целей лабораторных исследований авторами разработана методика моделирования пересыщенного раствора в динамическом режиме с гравиметрическим измерением галитообразования.

Результаты экспериментов по ингибированию образования твердых солей из пересыщенных растворов галита позволили сформировать рейтинг эффективности ряда веществ для включения в рецептуры товарных форм ингибиторов.

Перспективы развития исследований связаны с разработкой и тестированием рецептур товарных форм ингибиторов отложения галита на основе смесей веществ, и поиска их синергетического действия на общую эффективность ингибирования, подготовкой пакета разрешительных документов и проведение промысловых испытаний на одном из месторождений Восточной Сибири.

Ключевые слова: *ингибиторы солеотложений, отложения галита, геохимический барьер, пластовая вода, совместимость вод.*

Введение. Месторождения засоленных галитизированных коллекторов в последние годы стали объектом разработки и добычи ряда российских нефтегазовых компаний: ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Газпром», ОАО «Сургутнефтегаз», ООО «Газпромнефть», ООО «Иркутская

нефтяная компания» [1]. На территории Российской Федерации засоленные породы-коллекторы широкое распространение получили в подсолевых и межсолевых отложениях венда и нижнего кембрия Сибирской платформы, извлекаемые запасы и ресурсы углеводородов, в которых оцениваются в несколько десятков миллиардов тонн условного топлива [2].

Специалистами ВНИГРИ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина СибНИИНП, СНИИГГиМС, других научных и производственных центров ведутся работы по прогнозированию зон развития засоленных коллекторов с помощью обобщения результатов геологических, промыслово-геофизических [3, 4, 5, 6, 7] и полевых сейсмических [8] методов исследования. Пристальное внимание уделяется такому виду технологий как защита скважин от солеотложений [9, 19]. Проводятся исследования по выяснению особенностей изменения фильтрационно-емкостных свойств в процессе рассоления образцов керна [10, 11], строятся модели этих процессов в продуктивных пластах конкретных залежей с помощью известных решений и применения специализированных программных продуктов [12, 13, 14].

Активная фаза освоения месторождений обнажила целый ряд проблем в добыче нефти, проектировании и моделировании разработки залежей углеводородов в засоленных коллекторах. В России эти проблемы начали активно обсуждаться в периодической печати в связи с началом эксплуатации Верхнечонского, Талаканского, Ярактинского, Среднеботуобинского и других месторождений Восточной Сибири.

Цель настоящей работы – сбор данных по специфике формирования отложений солей и галита, поиск эффективных классов реагентов для ингибирования отложений галита при добыче нефти из засоленных коллекторов.

Решаемые задачи: анализ солевого состава пластовых вод месторождений Восточной Сибири; определение условий формирования пересыщения в процессе разработки; установление механизма образования отложений галита и условий, способствующих образованию твердой фазы галита; отбор перспективных классов веществ для лабораторных исследований их способности ингибировать отложения галита; разработка методики физического моделирования отложений галита и лабораторные исследования перспективных вещества-кандидатов для ингибирования отложений галита.

Исходные данные.

Модель формирования засоления коллекторов [15]. Территория Непского свода подвергалась интенсивному проникновению трапповых интрузий в осадочный чехол в перм-триасовый период времени. Внедрение магмы происходило с глубин порядка 60 км, ее температура составляла около 1500 °С. В результате этого произошел мощный разогрев пород в верхней части разреза осадочного чехла с формированием вертикального отрицательного градиента температур, что привело к возникновению нисходящей фильтрации перегретых пластовых вод из залегающих под траппами межсолевых отложений, насыщенных хлоридом натрия, в нижезалегающие подсолевые отложения осадочного чехла. Вертикальная нисходящая фильтрация флюидов протекала как по имеющимся на тот момент времени разломам, так и по многочисленным трещинам в породах, возникшим из-за резко неоднородного напряженного состояния пород в результате быстрого разогрева. Смешиваясь с более холодным раствором реликтовой пластовой воды хлоркальциевого типа, характерного для терригенных пород нижнемотской подсвиты, хлорид натрия, как менее растворимый компонент бинарного раствора, выпадал в кристаллический осадок в поровом пространстве, запечатывая поры.

Исходя из предложенной гипотезы влияния движения флюидов на формирование порового пространства пород в подсолевых отложениях и результатов исследования керна следует, что кристаллический хлорид натрия может присутствовать только в порах породы, но никак не может участвовать в формировании скелета породы. Соль пластична и легко растворима в воде и по этим причинам не может быть отнесена к цементу породы. Отсюда следует, что коэффициент засоления пород следует рассматривать как долю объема порового пространства, занятую кристаллической солью.

Для гидрофобных коллекторов предполагается, что кристаллы соли формируются на поверхности поровых каналов и могут полностью запечатывать поровое пространство, поэтому коэффициент засоления таких пород может изменяться от 0 до 1.

Для гидрофильных коллекторов предельная величина коэффициента засоления ограничивается остаточной водонасыщенностью пород исходя из предположения, что активная, несущая электрический заряд поверхность гидрофильного коллектора всегда будет занята связанной водой, препятствующей формированию зародышей кристаллов галита на поверхности пор. В этом случае в поровом пространстве формируются мелкие кристаллы соли, плавающие в поровом флюиде и способные фильтроваться по пласту. Анализ начального этапа разработки нефтяных залежей Ярактинского и Верхнечонского месторождений показал, что в добываемой безводной нефти действительно содержится большое количество соли.

При смешанном типе смачиваемости пород предполагается смешанная модель засоления порового пространства двух предыдущих типов.

Специфика разработки галитизированных коллекторов. Попутные воды, добываемые на месторождениях Восточной Сибири насыщены галитом, вследствие чего соль отлагается в коммуникациях, а воды не могут быть использованы в системе поддержания пластового давления (ППД) без разбавления и опреснения.

Присутствие «катагенного» галита в пласте ведет к его растворению агентом вытеснения системы ППД, что изменяет характер фильтрационных потоков в залежи. Присутствие галита в поровом пространстве – одна из главных причин неоднородности коллекторских свойств пласта, поскольку его растворение приводит к повышению пористости пород в 2-2.5 раза и увеличению проницаемости в сотни раз [4, 10, 17]. В результате чего формируются каналы с пониженным фильтрационным сопротивлением, которые способствуют ускоренному обводнению скважин. Химический состав пластовых вод [1] месторождений с галитизированными коллекторами приведен в таблице 1.

Таблица 1.

**Химический состав насыщенных рассолов продуктивных отложений
(Алжирская Сахара, Припятский прогиб, Восточная Сибирь)**

Месторождение. Скважина	Глубина м, возраст	Минерализация, г/дм ³	Содержание ионов, г/дм ³						
			Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺	K ⁺
Хасси Масауд, Md 4	3344-3345 Кембрий	336	206,8	0,2	1,7	38,7	8,5	67,6	5,1
Хасси Масауд, Md 126	3476-3530 Кембрий	351	213,9	0,06	0,54	43,8	3,1	79,5	3,9
Хасси Масауд, Md MDRRWI	3544 Кембрий	342	217,4	0,01	0,06	36,9	14,0	68,3	4,1
Давыдовское	3390-3410 Протерозой	436,1	270,3	0,06	~	109,5	10,2	15,6	13,4
Давыдовское	34380-3466 Девон	395,6	244,0	0,29	0,52	91,2	8,3	27,6	15,7
Речицкое	2917-2925 Девон	364,6	230,0	0,14	0,27	75,4	11,9	38,9	2,5
Даниловское Да 502	Кембрий	466,4	271,8	0,003	0,6	116,3	10,9	17,5	41,1
Даниловское Да 513	Кембрий	467,0	271,8	0,002	0,6	113,2	14,0	17,9	41,5
Средне-Ботуобинское	1894-1916 Кембрий	399,1	249,4	0,12	0,2	102,8	19,7	6,4	3,6

В таблице 2 приведены составы пластовой и закачиваемой вод [16] Верхнечонского месторождения (ООО «ВЧНГ», ПАО НК «Роснефть»). По данным химического анализа можно заключить, что пластовая вода хлоридно-кальциевого состава, закачиваемая вода системы ППД, минерализованная в пластовых условиях, – хлоридно-натриевого состава. Отличие в количественном составе ионов закачиваемой воды ППД и воды ППД в пласте определяется

засолонением Верхнечонского горизонта галитом и его растворением в закачиваемой воде в пластовых условиях (Таблица 2).

Таблица 2.

**Химический состав устьевых проб пластовой воды
Верхнечонского горизонта и закачиваемой воды системы ППД [16]**

№	Показатель воды	Пластовая вода, мг/дм ³	Вода ППД, мг/дм ³	Вода ППД в пласте, мг/дм ³
1	Ион кальция	115230	367,2	16014,0
2	Ион магния	6080	66,9	3952
3	Ион натрий+калий	61000	1898	123650,7
4	Хлорид ион	296830	3372,5	221 590,0
5	Гидрокарбонат ион	230	274	9,1
6	Сульфат ион	150	148	537,1
7	Плотность	1,3	1,007	1,2
8	Минерализация	479 520	6127,1	365 752,9

Составы образцов пластовой воды, отобранные с Осинского продуктивного горизонта Ичëдинского нефтяного, усольской свиты Даниловского нефегазоконденсатного месторождений и Ярактинского НГКМ (ООО «Иркутская нефтяная компания») приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Состав пластовых вод месторождений ООО «ИНК» [18]

Показатель воды	Единица	Даниловское НГКМ	Ичëдинское НМ	Ярактинское НГКМ
Гидрокарбонат ион	мг/дм ³	815	284,3	85,4
Хлорид ион		402625	441250	195861,3
Сульфат ион		<0,5	<0,5	134,1
Ион натрия		12750	4437	23650,9
Ион калия		19375	14162	
Ион кальция		21100	278875	69138,0
Ион магния		12555	13212	12768,0
Ион лития		228	302,5	
Ион стронция		2450	3112	
Железо(общее)/(III)				167,2/3,1
Минерализация			454400	474800
pH	Ед.рН	5,6	4,6	6,34
Плотность	г/см ³	1,31	1,36	1,224

Химический состав пластовых вод Средне-Ботубинского месторождения («Таас-ЮрхНефтегаздобыча», ПАО НК «Роснефть») приведен в Таблице 4 [19].

Таблица 4

Состав пластовых вод Средне-Ботубинского месторождения

Показатель воды	Единица	Скв. 1	Скв. 2	Скв. 3	Скв. 4
Ион кальция	мг/дм ³	93 890	96 475	102 225	29 187
Ион магния	мг/дм ³	4365	8365	11473	2916
Ион натрия	мг/дм ³	15611	25353	16844	39817
Хлорид ион	мг/дм ³	203184	233050	240300	122474
Гидрокарбонат ион	мг/дм ³	15	37	24	31
Сульфат ион	мг/дм ³	1611	3725	2925	146
Минерализация	г/дм ³	320 527	369 080	376 516	195 637

Показатель воды	Единица	Скв. 1	Скв. 2	Скв. 3	Скв. 4
Железо общее	мг/дм ³	56	42	33	209
Барий	мг/дм ³	0	0	0	857

Условия формирования пересыщения по хлористым солям натрия и кальция в процессе добычи и заводнения объектов разработки. Геологическое строение осадочных пород в пределах месторождений типично для юга Сибирской платформы, здесь выделяются надсолевой, соленосный и подсолевой комплексы [20].

Гидрогеологические условия формирования отложений галита рассмотрены ниже на примере Верхнечонского месторождения [21]. В зоне свободного водообмена выделяется водоносный комплекс юрских песчаников. Подземные воды безнапорные, имеют гидрокарбонатный натриево-кальциевый состав с минерализацией до 0,1-0,2 г/дм³ [22].

Подземные воды надсолевого водоносного комплекса отложений Верхоленской и Илгинской свит формируют гидрокарбонатную геохимическую зону. Они имеют гидрокарбонатный кальциево-магниевый и гидрокарбонатно-сульфатный натриевый состав с минерализацией до 0,16–3,4 г/дм³ и используются для системы ППД.

Состав подземных вод отложений Литвинцевской свиты изменяется с глубиной. В них отмечается переход от гидрокарбонатных магниево-кальциевых сульфатных кальциево-магниевых до сульфатно-хлоридных магниево-кальциевых с минерализацией до 4-6 г/дм³. Подземные воды комплекса относятся к сульфатной геохимической зоне и имеют низкую водообильность.

Карбонатные породы Ангарской свиты находятся в зоне замедленного водообмена и вмещают солоноватые хлоридные натриевые, сульфатные кальциево-магниевые и хлоридно-сульфатные кальциевые воды с минерализацией до 10 г/дм³.

В породах Бельской свиты содержатся воды Атовского горизонта, представленные хлоридными натриевыми рассолами выщелачивания с минерализацией до 316 г/дм³.

Переход к зоне затрудненного водообмена происходит в пределах Бельской свиты, где воды Христофоровского горизонта уже имеют хлоридный натриево-кальциевый состав и большую величину минерализации до 361 г/дм³.

Балыхтинский межсолевой горизонт вмещает хлоридные кальциевые рассолы с минерализацией до 331 г/дм³. В Осинском горизонте минерализация увеличивается до 395 г/дм³.

В подсолевой толще выделяются Усть-кутский, Преображенский и Верхнечонский горизонты. Состав рассолов хлоридный натриево-кальциевый, в них отмечается увеличение минерализации с глубиной от 368 до 500 г/дм³.

В результате выщелачивания «катагенного» галита пресным агентом вытеснения происходит его насыщение солями, прежде всего хлористым натрием. В результате последующего смешения этого вторичного техногенного рассола с природной пластовой водой (хлоридного кальциевого состава и минерализацией до 500 г/дм³) происходит *формирование геохимического барьера* и процесс образования фазы галита за счет пересыщения по хлористым солям натрия и кальция [23].

Механизм образования отложений галита. Результаты теоретического моделирования и экспериментальных исследований показали важность процессов агрегации и агломерации кристаллов при массовой кристаллизации, способствующих срастанию кристаллов. Наиболее достоверно процесс срастания кристаллов описывает модель, основанная на теории А.Ф. Полака [24]. Согласно теории в самом начале изотермической кристаллизации происходит зародышеобразование. В дальнейшем зародышеобразованием в ходе кристаллизации можно пренебречь. Далее идут два процесса: (1) рост граней и увеличение размера кристаллов; (2) образование контактов срастания в виде мостиков, которые образуют химическую связь между гранями кристаллов. В присутствии примесей скорость кристаллизации может замедляться, более того, могут нарушаться механизмы агрегирования и роста.

Одна из центральных проблем описания формирования кристаллического продукта в ходе кристаллизации – роль двух механизмов срастания кристаллов. В соответствии с первым предполагается, что кристаллы срастаются между собой в результате простого роста их граней в

пересыщенном растворе. Второй подход основан на теории А.Ф. Полака о срастании кристаллов в результате образования между ними контактных зародышей-мостиков.

Исследования последних и экспериментальные данные однозначно свидетельствуют в пользу второго механизма срастания в условиях массовой кристаллизации из растворов [25].

Условия, способствующие образованию твердой фазы галита во внутрискважинном оборудовании. Авторы [26], на основании анализа условий и динамики добычи осложненного фонда скважин выделяют следующие условия образования отложений галита:

- практически все пластовые воды с минерализацией выше 300 г/л;
- снижение пластовой температуры и давления до поверхностной;
- на интенсификацию отложения галита влияет выделение растворённого в нефти газа.

Газовые пузырьки обладают повышенной влагоёмкостью, они «отнимают» свободную воду из природного рассола, концентрируя его. Если дегазация нефти начинается ещё в пласте или вблизи забоя скважины, то практически на всём пути подъёма воды до устья скважины имеются условия для концентрации пластового рассола;

Для отложения солей большое значение имеет структура потока. Осаждение кристаллов соли происходит при совместном движении нефти и воды в ламинарном потоке без перемешивания или при перемешивании с образованием эмульсии «нефть в воде». Если образуется эмульсия обратного типа «вода в нефти», то выпадение соли будет происходить в отдельно мелких капельках воды, размер которых определяется микрометрами. При этом кристаллики соли оказываются «запечатанными» внутри капель и не имеют возможности образовывать крупные агрегаты. Образование стойких эмульсий «вода в нефти», уменьшающих солеотложение в скважинах, возможно при обводнённости продукции менее 40–50%.

Авторы [16] анализируя практические данные по образованию галита полагают, что дополнительной причиной является скопление пластовой воды на забое скважин. Фонтанирующим скважинам не хватает энергии пласта, чтобы выносить тяжёлые рассолы в полном объёме. Рассолы, накапливаясь на забое скважин и перекрывая малодебитные низко проницаемые нижние интервалы пласта, являются идеальной средой для зарождения и формирования кристаллов солей. Наличие в скважине зумпфа также благоприятствует накоплению рассолов в скважине и кристаллизации солей.

Подтверждением служит тот факт, что солевые пробки в глубинно-насосном оборудовании и элементах фонтанной арматуры часто возникали после промывок скважин нефтью (горячей или холодной), которые проводились для удаления рассолов с забоя. Видимо, с пластовой водой с забоя поднимались уже сформировавшиеся кристаллы. Образование пробок в скважине в виде кристаллов соли обусловлено наличием абсорбирующей поверхности и микрошероховатостью стенок оборудования.

Основными факторами, влияющими на отложение галита в призабойной зоне пласта (ПЗП), эксплуатационной колонне скважины (ЭК), погружном и наземном оборудовании Верхнечонского месторождения являются уникальные литологические и термодинамические пластовые условия терригенных коллекторов Непского свода вендского возраста: низкая пластовая температура флюида (12°C, понижающаяся на устье до -5°C); низкое пластовое давление (среднее по месторождению 150 атм в некоторых скважинах ниже давления насыщения), давление на забое 90–135 атм, давление на устье 25–30 атм; высокая минерализация пластовой воды до 450 г/л, воды системы ППД – до 320 г/л, их несовместимость при смешивании; уникальное засоление коллектора – до 50% и более.

Влияние оказывают и конструктивные особенности забоя скважины: наличие зумпфа или низко проницаемых участков на забое скважин, где вымыв рассола затруднителен и происходит его накопление (разведочные скважины, застойный участок в горизонтальных скважинах).

Анализ успешности технологий для снижения интенсивности отложений галита. В публикациях описаны следующие технологии добычи и разработки месторождений галитизированных коллекторов (Таблица 6).

Таблица 6

Технологии снижения интенсивности отложений галита

№	Регион. Месторождение	Описание технологии	Осложнения. Успешность
1	ООО «ВЧНГ». Верхнечонское	Прямая промывка горячей нефтью (в НКТ) [16].	Рост давления и отсутствие циркуляции. Не успешно
2	ООО «ВЧНГ». Верхнечонское	Закачка пресной воды (в затрубное пространство на механизированной фонде скважин) с последующей обработкой горячей нефтью [16].	Снижение изоляции бронированного кабеля УЭЦН или прогар бронированной оплётки и жил кабеля (R=0). Успешно
3	ООО «ВЧНГ». Верхнечонское	Скребоквание лифта НКТ [16]	Жёсткая посадка скребка. Не успешно
4	РУП ПО «Беларуснефть». Золотухинское, Осташковичское	Внутриконтурная закачка пресной воды [1]	Размыв непроницаемого галитового экрана на ВНК и резкий рост обводненности добываемой продукции. Не успешно
5	РУП ПО «Беларуснефть». Геологическое, Березинское	Циклическая закачка пресной воды в продуктивные пласты через добывающие скважины и последующий отбор жидкости из этих скважин [27, 28]	Успешно
6	ООО «ВЧНГ». Верхнечонское	Опреснение воды системы ППД	Замещение пластовых вод с плотностью 1016 кг/м ³ на тяжелые рассолы (1200 кг/м ³). Формирование «подушки» тяжелых вод и непредсказуемых направлений фильтрационных потоков. Успешно.

Наиболее успешные из них связаны применением пресной воды для управляемого растворения нативного и вторичного осажденного галита.

Отбор перспективных классов веществ для лабораторных исследований ингибирования отложения галита. Анализ опубликованных данных по испытаниям эффективности ингибирования отложений галита [29] показывает, что наиболее эффективные ингибиторы галитообразования при дозировке 100 г/м³ (по мере убывания эффективности): Хеллан 15%-ный водный раствор (74,5 %), Ипроден К-2 м.Б (64,0 %), Оксикор-15Н (53,4 %), Фокс-ОЗН (52,6 %), ФЛЭК ИСО-502 (52,5 %), Оптима-017 (126) - (52,2 %), Азол- 3010 м.С - (52,2 %).

Следует отметить, что эксперимент в работе [29] выполнялся в статических условиях, т.е. результаты эффективности ингибирования будут значимо отличаться «в большую» сторону от результатов моделирования галитообразования в динамических условиях.

Анализ опубликованных данных по испытаниям эффективности ингибирования отложений галита и состав действующих веществ этих реагентов показывает, что одним из универсальных действующих компонентов является соль 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) или нитрилтриметилфосфоновой кислоты (НТФ, реагент Хеллан).

Анализ литературных данных и патентной базы ФИПС позволил отобрать перспективные вещества-кандидаты для лабораторных исследований их способности ингибировать отложения галита из пересыщенных растворов (Таблица 7).

Таблица 7

Вещества-кандидаты для лабораторных исследований

№	Класс вещества	Примеры веществ
1	Фосфоновые кислоты (или их соли)	1-Оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) Нитрилтриметилфосфоновая кислота (НТФ)
2	Полисахариды	Карбоксиметилцеллюлоза, Гидроксиэтилцеллюлоза, Полианионная целлюлоза, Ксантан
3	Амины	Триэтаноламин. Диэтаноламин. Аминированные полисахариды.
4	Полиатомные спирты	Полиэтиленгликоль ПЭГ-400
5	Нитраты	Нитрат кальция
6	Неионогенные ПАВ	Нефтенол АФ-9/12
7	Четвертичные алкиламмонийные соли	Бис(кокоалкил) дибутиламмония хлорид. Бис(кокоалкил)дипентиламмония хлорид

В работе [30] показано, что из пересыщенных растворов в процессе динамического тестирования наблюдается выпадение галита, а в процессе статического теста не наблюдается. Причиной этого служит образование метастабильного состояния раствора, из которого в статических условиях галит не выпадает, а при динамическом прокачивании или в условиях перемешивания галит выпадает.

В работе [31] проведено прямое сравнение результатов динамического теста с результатами в статическом режиме. Было обнаружено достаточно большое расхождение результатов, полученных разными методами. Причина заключается в том, что динамическое тестирование процесса отложения галита представляет собой более воспроизводимый метод и позволяет смоделировать скважинные условия в лаборатории более полно.

Экспериментальная часть. Авторами разработана методика моделирования пересыщенного раствора из смеси растворов хлористых солей натрия и кальция в динамическом режиме. Инициирование осадкообразования основано на смешении равных объемов термостатированных растворов хлористого натрия и хлористого кальция (концентрацией 290 г/дм³ и 510 г/дм³ соответственно). Рабочий раствор вещества-ингибитора готовится на растворе хлористого натрия с концентрацией 290 г/дм³ и добавляется в расчетной дозировке в aliquоту раствора галита до смешения.

Перемешивание двух растворов осуществляют магнитной мешалкой в течении 2 часов. Фиксируют время до начала образования твердой фазы (время индукции). По истечении 2 часов осадок отделяют фильтрованием, остатки раствора смывают промыванием водно-спиртовой смесью, фильтр высушивают. Массу осадка солей определяют взвешиванием.

Измерение эффективности ингибирования основано на определении массы твердых солей, выпавших из пересыщенного раствора в присутствии вещества-ингибитора и без него.

Результаты эксперимента приведены на Рисунке 1.

Из серии индивидуальных веществ и нефтепромысловых реагентов в рабочей дозировке 200-300 г/м³ наиболее эффективны для ингибирования отложений галита (указан защитный эффект, %):

ИСО «Макромер»	>	Триэтаноламин	>	Крахмал	>	Карбамид
		(ТЭА)		фосфатированный		
37,3%		33,8%		25,6%		24%

Синергетического эффекта в повышении эффективности ингибирования в смеси двух лучших индивидуальных веществ – карбамида и триэтаноламина не обнаружено.

Из веществ класса полимеры и полисахариды наиболее эффективны для ингибирования отложений галита (указан защитный эффект, %):

Фосфатированный Крахмал (25,6%) > ГЭЦ (19,6%) > Ксантан (17,8%) > Поливинилпирролидон (15,4%).

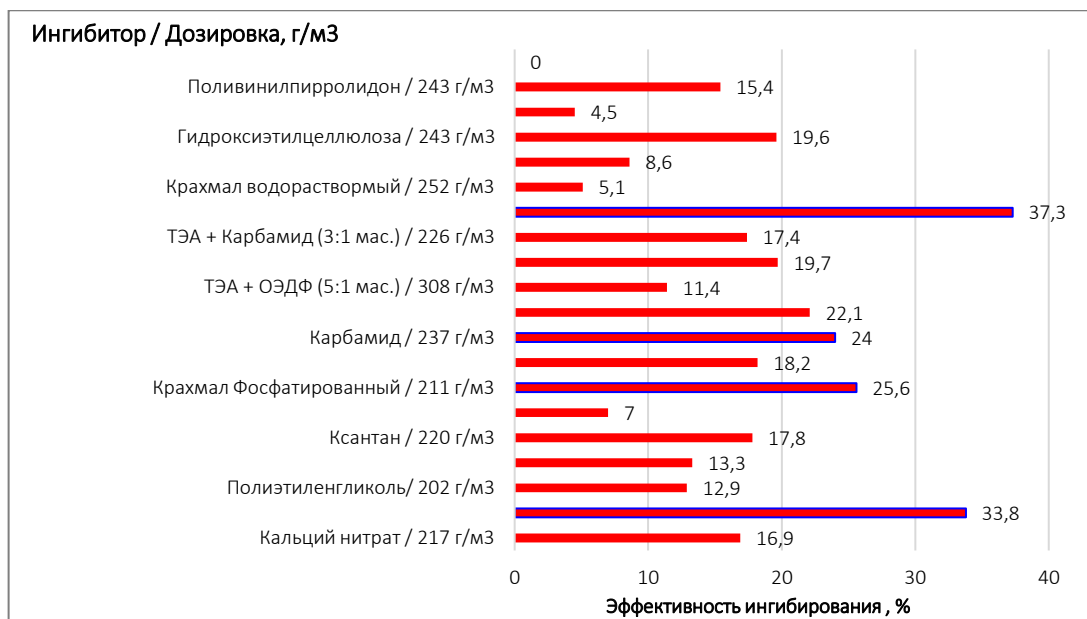


Рисунок 1. Эффективность веществ по ингибированию отложений галита
 Обозначения: ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза; ПАЦ – полианионная целлюлоза,
 ТЭА – триэтаноламин; ОЭДФ – оксиэтилендифосфоная кислота; ИСО Макромер –
 ингибитор солеотложений.

Увеличение дозировки ингибирующих веществ от 200 до ~8000 г/м³ (смена механизма действия ингибитора) не приводит к повышению защитного эффекта.

Выводы.

1. Пластовые воды месторождений Восточной Сибири содержат: ионы кальция (до 150 г/дм³), ионы натрия (до 106 г/дм³), ионы хлора (до 441 г/дм³), сульфат-ионы (до 1425 г/дм³), ионы калия (до 19 г/дм³), гидрокарбонат-ионы (до 284 г/дм³), ионы магния (до 19 г/дм³). Имеют общее солесодержание до 483 г/дм³, плотность до 1,36 г/см³.

2. В результате выщелачивания «катагенного» галита пресным агентом вытеснения и смешения этого техногенного рассола с природной пластовой водой (хлоридного кальциевого состава и минерализацией до 500 г/дм³) происходит формирование геохимического барьера и процесс образования фазы галита за счет пересыщения по хлористым солям натрия и кальция.

3. Основными факторами, способствующими образованию твердой фазы галита в пласте и внутрискважинном оборудовании являются: выделение растворённого газа в условиях низкого пластового или забойного давления; низкая пластовая температура флюида; высокая минерализация пластовой воды до 500 г/л и несовместимость с водой системы ППД; уникальное засоление коллектора – до 50% и более; застойные зоны в профиле скважины.

4. Выделены группы технологий для снижения интенсивности отложений галита и формирования системы разработки. Наиболее успешные из них связаны применением пресной воды для управляемого растворения нативного и вторичного осажденного галита.

5. Разработана методика моделирования пересыщенного раствора из смеси растворов хлористых солей натрия и кальция в динамическом режиме. Динамическое тестирование процесса отложения галита представляет собой более воспроизводимый метод и позволяет смоделировать скважинные условия в лаборатории более полно.

6. Из индивидуальных веществ и нефтепромысловых реагентов в рабочей дозировке 200-300 г/м³ наиболее эффективны для ингибирования отложений галита:

ИСО «Макромер» (37,3%) > Триэтаноламин (33,8%) > Крахмал фосфатированный (25,6%) > Карбамид (24%).

Увеличение дозировки ингибирующих веществ от 200 до ~8000 г/м³ (переход от модели порогового к стехиометрическому механизму ингибирования) не приводит к повышению защитного эффекта.

7. Перспективы развития исследований связаны с разработкой и тестированием рецептур товарных форм ингибиторов отложения галита на основе смесей веществ, и поиска их

синергетического действия на общую эффективность ингибирования, подготовкой пакета разрешительных документов и проведение промысловых испытаний на одном из месторождений Восточной Сибири.

Статья подготовлена в рамках государственного задания в области науки по научным проектам, выполняемым коллективами молодёжных лабораторий образовательных организаций высшего образования, подведомственных Минобрнауки России по проекту: «Разработка системы мониторинга, оценки и прогнозирования комплексного состояния компонентов системы «вода-порода-газ-органическое вещество» при разработке месторождений углеводородов» (FEWN-2023-0011, 2023-2024).

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Повжик, П. П. Проблемы разработки залежей нефти в засоленных коллекторах (на примере нефтяных месторождений Припятского прогиба и Сибирской платформы) / П. П. Повжик, В. Д. Порошин, В. Г. Жогло, Н. И. Будник. – Текст : непосредственный // Литосфера. – 2018. – № 1(48). – С. 38-49.
2. Ефимов, А. С. Ресурсное обеспечение трубопроводной системы ВСТО: состояние и перспективы / А. С. Ефимов, М. Ю. Смирнов, Е. В. Смирнов [и др.]. – Текст : непосредственный // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. – № 1. – С. 9–23.
3. Никифорова, О. Г. Научно-методическое обоснование петрофизических и интерпретационных моделей низкопроницаемых и засоленных терригенных коллекторов: специальность 25.00.10 «Геофизика, геофизические методы поисков полезных ископаемых»: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Никифорова, Ольга Геннадьевна – Москва, 2010. – 189 с. – Текст : непосредственный.
4. Городнов, А. В. Определение фильтрационно-емкостных свойств засоленных коллекторов в терригенных отложениях Непского свода Восточной Сибири / А. В. Городнов, Н. В. Черноглазов, О. П. Давыдова. – Текст : непосредственный // Каротажник, 2012. – Вып. 12, – С. 26-41.
5. Бубеев, А. А. Применение импульсно-нейтронного каротажа для оценки содержания галита в карбонатных отложениях / А. А. Бубеев, В. А. Велижанин, Н. Г. Лобода [и др.]. – Текст : непосредственный // Каротажник. 2012. – Вып. 6. – С. 40–45.
6. Золоева, Г. М. Усовершенствование методики определения пористости в засоленных терригенных коллекторах по данным ГИС / Г. М. Золоева, О. Г. Никифорова, О. В. Постнова. – Текст : непосредственный // Геофизика, 2009. – № 4. – С. 24–28.
7. Шемин, Г. Г. Геология и перспективы нефтегазоносности венда и нижнего кембрия центральных районов Сибирской платформы (Непско-Ботуобинская, Байкитская антеклизы и Катангская седловина) / Г. Г. Шемин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. – 467 с. – Текст : непосредственный.
8. Шубин, А. В. Изучение эффекта засоления порового пространства терригенного коллектора по сейсмическим данным / А. В. Шубин, В. И. Рыжков. – Текст : непосредственный // Геофизика, 2013. – № 5. – С. 17–25. 1
9. Калинкина, Н. В. Организация эффективной защиты скважин от солеотложений химическими методами на примере Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения / Н. В. Калинкина, Е. О. Чертовских, Р. У. Кунаев [и др.]. – Текст : непосредственный // Научно-технический вестник ОАО НК «Роснефть», – 2015. – № 1. – С 52–70.
10. Виноградов, И. А. Исследование процесса рассоления при разработке терригенных коллекторов Верхнечонского месторождения / И. А. Виноградов, А. А. Загорский, В. А. Гринченко, Я. И. Гордеев. – Текст : непосредственный // Нефтяное хозяйство, 2013. – № 1. – С. 74–77.
11. Тюменцев, В. Л. Особенности засоления межсолевых отложений Березинской площади / В. Л. Тюменцев, А. И. Каротаев. – Текст : непосредственный // Докл. АН БССР. – 1980. – Т. XXIV. – № 9. – С. 480–483.
12. Гринченко, В. А. Повышение эффективности выработки запасов нефти в засоленных коллекторах: специальность 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых

месторождений»: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гринченко Василий Александрович. – Тюмень: ТюмГНУ, 2013. – 24 с. – Текст : непосредственный.

13. Рыжов, А. Е. Изменение структуры пустотного пространства засоленных пород-коллекторов Чаюдинского месторождения при моделировании закачки воды в пласт / А. Е. Рыжов, Б. А. Григорьев, А. П. Савченко и др. – Текст : непосредственный // Мировые ресурсы и запасы газа и перспективные технологии их освоения (WG RR – 2013): тезисы докладов. – Москва : ГазпромВНИИГАЗ. – 2013. – С. 66.

14. Гринченко, В. А. Численные исследования процессов рассоления при заводнении засоленных коллекторов пресной водой / В. А. Гринченко, И. А. Винаградов, А. С. Тимчук, Я. И. Гордеев. – Текст : непосредственный // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 8. – С. 85–89.

15. Городнов, А. В. Определение фильтрационно-емкостных свойств засоленных коллекторов в терригенных отложениях Непского свода Восточной Сибири / А. В. Городнов, Н. В. Черноглазов, О. П. Давыдова. – Текст : непосредственный // Каротажник, 2012. – Вып. 12, – С. 26-41.

16. Чертовских, Е. О. Отложения галита при добыче нефти и газа на Верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении / Е. О. Чертовских, В. А. Качин, А. В. Карпиков – Текст : непосредственный // Иркутск: Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 5(76). – С. 82-91.

17. Жогло, В. Г. К вопросу о влиянии галитовой минерализации на особенности разработки залежей нефти в низкопроницаемых породах-коллекторах Припятского прогиба / В. Г. Жогло и др. – Текст : непосредственный // Природ. ресурсы. – 2014 – № 1. – С. 14-21.

18. Буглов, Н. А. Исследование биополимерных буровых растворов на основе высокоминерализованных пластовых вод Восточной Сибири / Н. А. Буглов, Е. В. Аверкина, А. О. Устюжанин, А. С. Красинская. – Текст : непосредственный // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332, № 3. – С. 210-218.

19. Чертовских, Е.О. Отложения галита при добыче нефти и газа на Верхнечонском нефтегазоконденсатном месторождении / Е.О. Чертовских, В.А., Качин, А.В. Карпиков. – Текст : непосредственный // Вестник ИРГТУ. 2013. №5. С. 82–91.

20. Пиннекер, Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна / Е.В. Пиннекер. - М.: Наука, 1966. 332 с. – Текст : непосредственный.

21. Кононов, А. М. Гидрогеологические аспекты проблемы солеотложения в скважинах на примере месторождений Непско-Ботуобинской и Ангаро-Ленской нефтегазоносных областей / А. М. Кононов, Е. О. Чертовских, С. В. Алексеев [и др.]. – Текст : непосредственный // Подземные воды востока России : Материалы Всероссийского совещания по подземным водам Востока России (XXII Совещание по подземным водам Сибири и Дальнего Востока с международным участием), Новосибирск, 18-22 июня 2018 года / Ответственные редакторы Д.А. Новиков, С.В. Алексеев, А.Ф. Сухорукова. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2018. – С. 259-265.

22. Шенькман, Б. М. Химия подземных вод Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения (ВЧНГКМ) / Б. М. Шенькман. – Текст : непосредственный // Изв. ИГУ. Секция Науки о Земле. 2013. Т. 6. №1. С. 206–222.

23. Черемисин, А. Н. Картирование зон солеотложений, влияние рассоления продуктивного пласта на разработку Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Н. Черемисин, А. А. Горланов, Д. Д. Романова, В. Н. Щеткин, И. П. Лебедева, И. В. Сабанчин, А. В. Евсеенко, А. И. Волошин. – Текст : непосредственный // Нефтепромысловое дело. 2017. № 12. С.66-72.

24. Полак, А. Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. Под ред. д-ра хим. наук В. Б. Ратинова / Полак А. Ф., - Москва : Стройиздат, 1966. - 208 с. – Текст : непосредственный.

25. Linnikov, O. D. Kinetics and Mechanism of Spontaneous Crystallization of Potassium Nitrate from Its Supersaturated Aqueous Potassium Nitrate from Its Supersaturated Aqueous Solutions / O. Linnikov, O.D. I. Rodina, I. Grigorov and E. Polyakov – Text : direct // Crystal Structure Theory and Applications, Vol. 2 No. 1, 2013, pp. 16-27.

26. Кашацев, В. Е. Солеобразование при добыче нефти / В. Е. Кашацев, И. Т. Мищенко. – Москва : Орбита-М, 2004. – 432 с. – Текст : непосредственный.

27. Жогло, В. Г. О влиянии галитовой минерализации на структуру фильтрационного потока и эффективность разработки семилукской залежи Золотухинского месторождения нефти в Припятском прогибе) / В. Г. Жогло, Н. И. Будник, Н. М. Винницкая [и др.]. – Текст : непосредственный // Фундаментальные и прикладные вопросы гидрогеологии нефтегазоносных бассейнов. Труды ИПНГ РАН. Вып. 1. - Москва ; ГЕОС, 2015. – С. 50-54.

28. Жогло, В. Г. Об одной типовой проблеме разведки и разработки залежей нефти в соленосных бассейнах (на примере Геологического месторождения Беларуси) / В. Г. Жогло, А. А. Махнач, Н. А. Демяненко [и др.]. – Текст : непосредственный // Нефть. Газ. Новации. – 2013. – № 2. – С. 23–28.

29. Колесникова, А. Р. Лабораторные испытания по подбору ингибитора галитообразования для Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения / А. Р. Колесникова, Н. И. Карпекова, И. П. Лебедева. – Текст : непосредственный // Булатовские чтения. - 2020. - Т. 2. - С. 261-264.

30. Chen, T. Development of halite test methodology, inhibitors and field application / T. Chen, H. Montgomerie, T. Jackson, P. Chen, O. Vikane, T. Hagen – Text : direct // NACE-2013-2659. - 2009.

31. Chen, Tao. Understanding the Mechanisms of Halite Inhibition and Evaluation of Halite Scale Inhibitor by Static and Dynamic Tests / Tao Chen, Harry Montgomerie, Ping Chen, Olav Vikane, Tim Jackson – Text : direct // SPE 121458. – 2009.

ANALYSIS OF THE FORMATION CONDITIONS OF HALITE DEPOSITS AND THE SEARCH OF REAGENTS FOR INHIBITION

Gusakov V.N., Abdrashitova R.N., Kolotygina V.N.

The peculiarity of the development of halitized reservoir deposits is associated with the presence of “catagen” halite in the formation. As a consequence, it is dissolved by injected technical waters during waterflooding. The presence of halite in the pore space is one of the main reasons for the heterogeneity of reservoir properties of the formation. Its dissolution leads to an increase in rock porosity by 2-2.5 times and an increase in permeability by hundreds of times. As a result, channels with reduced filtration resistance are formed, which is the reason for the accelerated watering of wells. The process of halite formation and the formation of supersaturation of sodium and calcium chloride salts during the production and waterflooding of development objects occurs due to the formation of a geochemical barrier. It is the result of mixing two types of brines - natural (calcium chloride composition and mineralization 500 g/dm³) and technogenic. Technogenic brine is formed due to the injection of fresh water into the formation and the dissolution of halite. The main reasons for the formation of the halite solid phase in the formation and downhole equipment are: - low reservoir fluid temperature; - release of dissolved gas under conditions of low reservoir pressure; - high mineralization of formation water up to 450 g/l, water from the pressure maintenance system – up to 320 g/l, their incompatibility when mixed; - unique reservoir salinity – up to 50% or more; - design features of the well bottom. An analysis of publications showed that dynamic testing of the halite deposition process is a more reproducible method and allows for more complete modeling of well conditions in the laboratory. A technique for modeling a supersaturated solution in dynamic mode has been developed. The results of experiments on inhibiting the formation of solid salts from supersaturated halite solutions made it possible to formulate a rating of the best substances for inclusion in the formulations of commercial forms of inhibitors. Prospects for the development of research are associated with the development and testing of formulations of commercial forms of halite deposition inhibitors based on mixtures of the best inhibitor substances, and the search for their synergistic effect on the overall effectiveness of inhibition. As a result, plans are underway to prepare a package of permits and conduct field tests at one of the fields in Eastern Siberia.

Keywords: scale inhibitors, halite deposits, geochemical barrier, formation water, water compatibility.

Сведения об авторах:

Гусаков Виктор Николаевич

Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник,
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, Россия

E-mail: GusakovVN@mail.ru

SPIN-код 7511-4929

Абдрашитова Римма Наильевна

Кандидат геолого-минералогических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, Россия

E-mail: abdrashitovarn@tyuiu.ru

SPIN-код 5076-3082

Колотыгина Виктория Николаевна

Инженер-исследователь,
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, Россия

E-mail: mns@vkolotygina.ru

SPIN-код 8736-8800

УДК 536.46; 544.478; 620.3/546.26; 667.287.53; 546.21

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Кузнецов Максим Валерьевич,
Шафигулин Роман Владимирович,
Буланова Анджела Владимировна,
Белоусова Ольга Валентиновна

В работе в высокотемпературном режиме при 1000 °С в инертной атмосфере были синтезированы, би- и триметаллические катализаторы электрохимического восстановления кислорода на основе многостенных углеродных нанотрубок и фталоцианинов металлов: MWCNT_CoPc_NiPc, MWCNT_CuPc_NiPc, MWCNT_CoPc_CuPc и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. Полученные материалы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, а также Рамановской спектроскопии. Были исследованы изменения текстурных характеристик и морфологии при высокотемпературном синтезе электрокатализаторов. Показано, что природа металла в значительной степени изменяет физико-химические характеристики электрокатализаторов, синтезированных на основе углеродных нанотрубок. Был проведен также электрохимический эксперимент в режиме линейной вольтамперометрии с применением трехэлектродной ячейки с дисковым вращающимся электродом. Были рассчитаны основные характеристики процесса электровосстановления кислорода из щелочного электролита, такие как: предельный диффузионный ток, потенциал полуволны и начальный потенциал реакции. Катализатор MWCNT_CoPc_CuPc_Pd показал наибольшую активность в реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде, приближающуюся по эффективности к коммерческим платиновым катализаторам, а также высокую коррозионную устойчивость, продемонстрировав снижение активности после 1000 циклов менее 7%.

Ключевые слова: *высокотемпературные процессы, катализаторы, углеродные нанотрубки, фталоцианины металлов, восстановление кислорода.*

Работа топливных элементов основана на реакции электровосстановления кислорода, в которой принимают участие атмосферные водород и кислород. Данный способ представляется более экологичным, чем при использовании ископаемых топлив, но имеет низкую скорость реакции на катоде. Для ее увеличения применяют платину на углеродной основе в качестве катализатора. Топливные элементы могут способствовать решению экологических проблем вместе с другими альтернативными источниками энергии [1-4], т.к. их использование обеспечивает низкий уровень выбросов оксида углерода, высокую эффективность (КПД), а также независимость от ископаемых топлив [5-7]. Топливные элементы применяются в разных сферах, например, на транспорте, в аэрокосмической отрасли, в производстве электроэнергии и др. [8, 9]. Водородное топливо считается лучшей альтернативой ископаемому топливу, так как оно не оставляет углеродного следа и, кроме того, его можно производить из возобновляемых источников энергии и отходов [10, 11].

Одна из причин, препятствующих широкому использованию топливных элементов – это их достаточно высокая стоимость в виду применения при их производстве платиновых

катализаторов. Поиск дешевых катализаторов, не уступающих по своей эффективности платиновым, является актуальной задачей, привлекающей внимание ученых. Значительное число исследований посвящено разработке наноматериалов на основе платины, а также ее деформации и легированию [12]. При разработке катализаторов нового поколения чаще используют углеродные носители. Известно, что параметры углеродных материалов, такие как пористая структура, дефекты и проводимость, существенно влияют на свойства катализаторов. Каталитические свойства углеродные материалы приобретают при легировании их различными модификаторами – металлами и неметаллами. При создании катализаторов в реакциях восстановления кислорода используются моноатомные и наноразмерные металлы, а также сплавы и неметаллические модификаторы [13–15]. Среди металлических модификаторов наиболее часто используют серебро, палладий, железо, никель и их сплавы [16, 17]. Моноатомные катализаторы, получаемые модифицированием фталоцианинов металлов, характеризуются наличием на поверхности носителя активных центров MeN_4 , где атом металла окружен четырьмя атомами азота [18, 19]. Неметаллические катализаторы получают путем внедрения в углеродные материалы азота, серы, фосфора и других неметаллов [20, 21]. Использование в качестве модификаторов платины, палладия, иридия увеличивают активность катализатора в реакциях восстановления кислорода, однако увеличивают и стоимость ТЭ [22]. Уменьшить содержание дорогостоящего металла и сохранить высокую активность катализатора позволяет использование добавок недорогих металлов, например, добавки кобальта к платине [23, 24], которая обеспечивает такой же диффузионный ток, что и чисто платиновые катализаторы. Кроме того, такие катализаторы более стабильны [25]. Как было ранее установлено в работе [25], на биметаллическом катализаторе, модифицированным палладием и медью, происходит самоактивация катализатора. Хорошую эффективность в реакциях восстановления кислорода показали монометаллические катализаторы, полученные модификацией носителей в виде углеродных нанотрубок, графена и др., порфиринами и фталоцианинами металлов. Как было показано в работе [26], катализаторы на основе углеродных нанотрубок и мезопористого углерода, модифицированные фталоцианинами железа и никеля, проявили высокую активность в реакциях восстановления кислорода (РВК). Целью настоящей работы был синтез би- и триметаллических катализаторов на основе многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT), а также исследование их активности в РВК.

Экспериментальная часть

Высокотемпературный синтез электрокатализаторов

Для получения биметаллического катализатора на основе углеродных нанотрубок брали их навеску 0.1 г и смешивали с 40 мл этилового спирта, а также с соответствующими навесками фталоцианинов металлов. Полученную реакционную смесь подвергали ультразвуковой обработке высокой интенсивности в течение 2 ч. Затем суспензию перемешивали в магнитной мешалке в течение 1.5 ч. Реакционную смесь сушили в муфельной печи при температуре 90 °С в воздушной атмосфере до полного испарения растворителя. Процесс модифицирования углеродных нанотрубок фталоцианинами металлов осуществляли путем высокотемпературной обработки в печи при температуре 1000 °С в инертной атмосфере азота в течение 1 ч. Нагрев осуществляли со скоростью 5°С/мин. Было синтезировано три вида катализаторов: MWCNT_CoPc_NiPc, MWCNT_CuPc_NiPc и MWCNT_CoPc_CuPc. Содержание металлов в образцах составляло 5% масс. Синтез триметаллического катализатора проводили по аналогичной методике, путем добавления к начальной смеси хлорида палладия, в результате чего был получен катализатор MWCNT_CoPc_CuPc_Pd с содержанием каждого из металлов по 10 % масс.

Приготовление каталитических чернил

Для изготовления каталитических чернил навеску синтезированного катализатора 0.01 г растворяли в 10 мл этанола и добавляли 50 мкл раствора полимерной электролитической мембраны «Nafion» в этиловом спирте (5 %). Полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке течение 2 ч. Затем 10 мкл суспензии наносили на заранее очищенный стеклоуглеродный электрод. Электрод с нанесенными каталитическими чернилами сушили в муфельной печи при температуре 90 °С в воздушной атмосфере в течение 12 ч до полного высыхания.

Электрохимический эксперимент

Активность полученных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода исследовали вольтамперометрическим методом. Для получения вольтамперограмм использовался потенциостат-гальваностат с трехэлектродной электрохимической ячейкой. В качестве рабочего электрода использовали дисковый вращающийся стеклоуглеродный электрод с нанесенным исследуемым катализатором. В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) использовали платиновый электрод с высокой удельной поверхностью. Электродом сравнения являлся оксидно-ртутный электрод. В качестве электролита использовался 0.1 N раствор гидроксида калия, который барботировали кислородом в течение 30 мин перед началом вольтамперометрического исследования. Электрохимический эксперимент проводили в режиме линейной вольтамперометрии (ЛВА) при различных скоростях вращения дискового электрода (500-2000 об/мин). Линейный диапазон потенциала - 0.2÷-0.8 В. Скорость развертки потенциала составляла 0.05 В/с. Для проверки коррозионной стойкости применяли режим циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стационарном режиме. Диапазон циклирования потенциала - 0,6÷ -0,8 В. Скорость развертки потенциала - 100 мВ/с.

Текстурные характеристики синтезированных электрокатализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 (Quantochrome instruments). Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ).

Рамановские спектры были сняты в режиме обратного рассеяния с использованием микро-рамановского спектрометра Renishaw InVia, оснащенного детектором с зарядовой связью, арионным лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 штрихов/мм со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Источник возбуждения фокусировался в пятно размером 2 мкм с мощностью лазера от 1 до 5 мВт. Морфология синтезированных образцов была исследована методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss Supra 25.

Обсуждение результатов

Физико-химические исследования

На рисунке 1 приведены СЭМ-фотографии структур синтезированных электрокатализаторов на основе углеродных нанотрубок. В результате проведенных экспериментов было показано, что структура углеродных нанотрубок после высокотемпературной обработки не изменилась. Во всех образцах катализаторов наблюдались сферические частицы металлов, расположенные на нанотрубках углеродного носителя. Однако размеры и равномерность распределения частиц металлов значительно отличаются в разных образцах. Образец MWCNT_CoPc_NiPc характеризуется наличием достаточно крупных частиц размерами до 3 мкм. Для других образцов размеры частиц были заметно меньше, и находились в пределах от 50 до 200 нм. Образец MWCNT_CoPc_CuPc_Pd характеризовался наиболее равномерным распределением металлических частиц на углеродном носителе.

Для всех рассматриваемых материалов вид кривых адсорбции относится ко второму типу, который характерен для непористых и макропористых твердофазных структур [27]. Такие же выводы можно сделать исходя из формы гистерезиса на кривых адсорбции и десорбции (Рис. 2). В Таблице 1 приведены текстурные характеристики синтезированных электрокатализаторов, полученные на основании анализа изотерм адсорбции-десорбции азота. Для образца MWCNT_CoPc_CuPc характерен гистерезис типа H2 с некоторым вкладом H4 в соответствии с эмпирической классификацией петель гистерезиса де Бура [28], рекомендованной IUPAC [27]. Материалы, которые вызывают гистерезис H4, как было ранее указано в работе [27], характеризуются более ярко выраженным поглощением при низких значениях P/P^0 . Для образца MWCNT_CoPc_CuPc это может быть связано с заполнением микропор. Такой тип изотермы также может быть связан с блокировкой пор, но распределение размеров пор остается большим.

Для образцов MWCNT_CuPc_NiPc, MWCNT_CoPc_NiPc и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd отмечается изменение вида изотерм адсорбции/десорбции азота (Рис. 2). Снижение общего количества адсорбируемого азота для перечисленных образцов было обусловлено уменьшением площади поверхности материалов (Табл. 1).

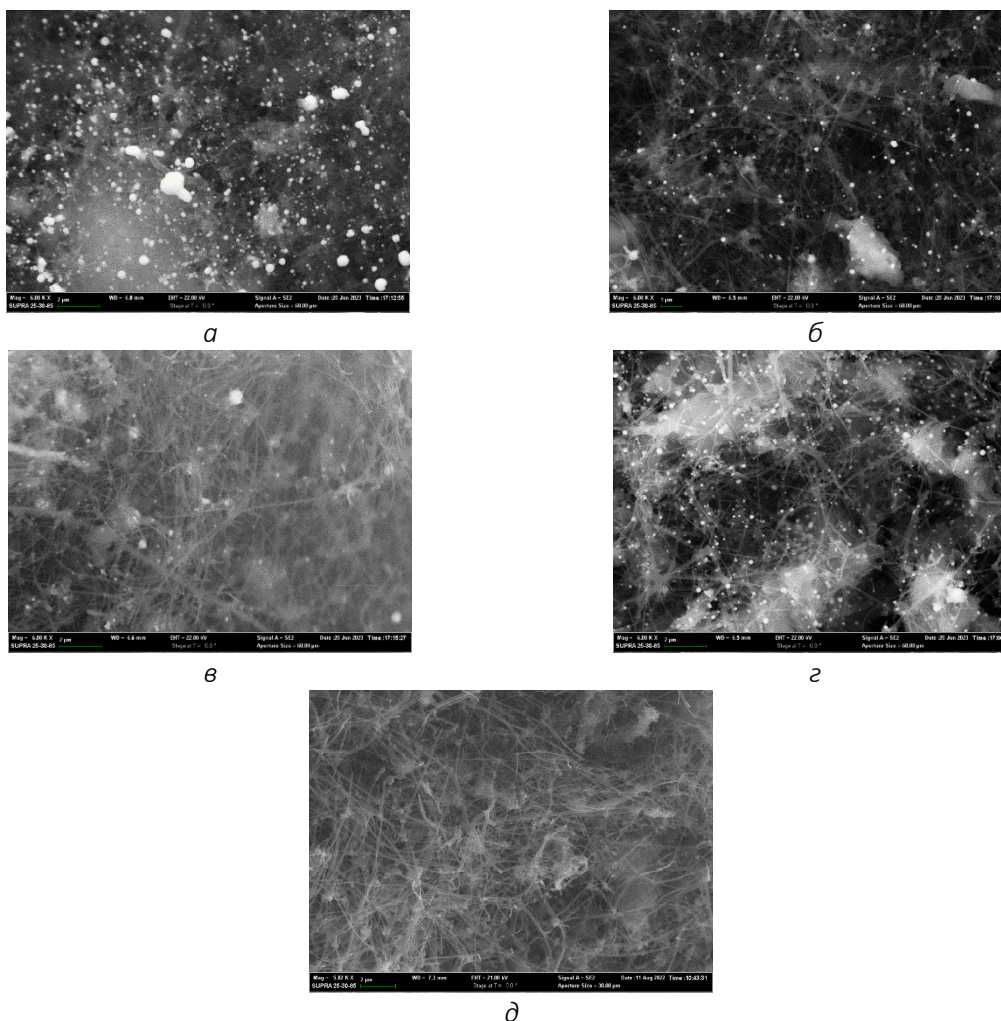


Рисунок 1. СЭМ-фотографии синтезированных электрокатализаторов: а - MWCNT_CoPc_NiPc, б - MWCNT_CuPc_NiPc, в - MWCNT_CoPc_CuPc, г - MWCNT_CoPc_CuPc_Pd, д - MWCNT

Обращает на себя внимание изменение типа гистерезиса. В соответствие с классификацией де Бура, приведенные на рисунке 1 изотермы адсорбции/десорбции имеют гистерезис НЗ типа. У петель этого типа есть две отличительные особенности: (i) ветвь адсорбции напоминает изотерму типа Н2. Петли типа НЗ задаются нежесткими агрегатами пластинчатых частиц, но в структуре также присутствует сеть пор, состоящих из макропор, которые не полностью заполнены конденсатом пор. Именно наличие таких макропор может исказить рассчитанный объем, а также диаметр пор (Табл. 1).

Удельная площадь поверхности образца MWCNT существенно меньше. Небольшой удельный объем адсорбированного азота в диапазоне относительных давлений до $P/P^0=0.8$ может указывать на существенно более низкую пористость этого материала. Изотерма адсорбции/десорбции в этом случае характеризуется гистерезисом типа НЗ с двумя отличительными особенностями: ветвь адсорбции напоминает изотерму типа II, а нижний предел ветви десорбции, вызванный кавитацией, находится при P/P^0 . Площадь поверхности для образца MWCNT, рассчитанная с использованием модели БЭТ [27, 28], минимальна для рассматриваемого ряда материалов и составляет порядка $15 \text{ м}^2/\text{г}$, что характерно для непористых твердых фаз.

На рисунке 3 приведены КР-спектры для синтезированных образцов электрокатализаторов. В результате проведенных экспериментов было установлено, что полученные образцы имеют интенсивные полосы рассеяния G, D и 2D, которые характерны для всех углеродных материалов с графитоподобной структурой и sp^2 – гибридизацией атома С, включая аморфный углерод [29].

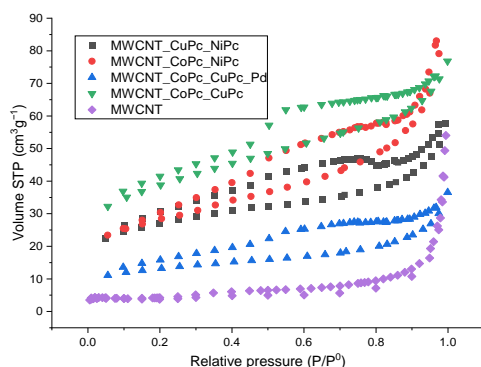


Рисунок 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота для синтезированных образцов катализаторов

Таблица 1.

Текстурные характеристики синтезированных образцов катализаторов.

Образец	Площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $V_{\text{р}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, $D_{\text{р}}$, нм
MWCNT	15	0.08	-	-
MWCNT_CoPc_NiPc	94.1	0.14	0.02	3.8
MWCNT_CuPc_NiPc	88.7	0.06	0.03	3.8
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	43.4	0.04	0.02	4.3
MWCNT_CoPc_CuPc	128.7	0.07	0.04	3.8

В таблице 2 приведены частоты, интенсивности и соотношения интенсивностей соответствующих полос, указывающие на специфические особенности строения синтезированных катализаторов на основе углеродных нанотрубок.

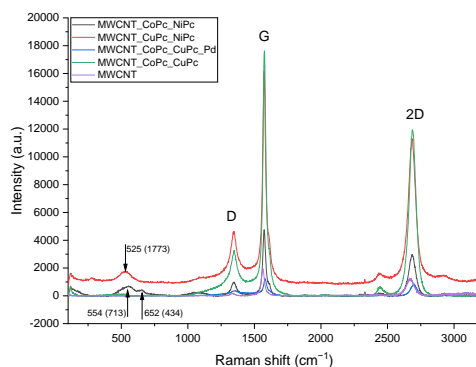


Рисунок 3. КР-спектры для синтезированных электрокатализаторов.

Таблица 2.

Основные результаты КР-спектрометрии для синтезированных электрокатализаторов

Образец	$\nu(\text{D})$, см^{-1}	$\nu(\text{G})$, см^{-1}	$\nu(2\text{D})$, см^{-1}	I_{D}	I_{G}	$I_{2\text{D}}$	$I_{\text{G}}/I_{\text{D}}$	$I_{2\text{D}}/I_{\text{G}}$
MWCNT	1336	1565	2666	187	1942	1273	10.39	0.66
MWCNT_CoPc_NiPc	1348	1573	2688	1004	4758	2976	4.74	0.63
MWCNT_CuPc_NiPc	1348	1573	2680	4654	16177	11346	3.48	0.70
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	1356	1581	2701	374	1191	857	3.18	0.72
MWCNT_CoPc_CuPc	1346	1574	2685	3260	17624	11940	5.41	0.68

Кроме того было показано, что высокотемпературная обработка УНТ фталоцианинами металлов приводит к увеличению частот колебаний, относительно немодифицированных образца нанотрубок. Наибольшее смещение частоты наблюдается для образца

MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. Анализируя соотношение интенсивностей пиков I_G/I_D можно сделать вывод о возникновении значительных дефектов в структуре УНТ при высокотемпературном модифицировании фталоцианинами металлов и палладием. Таким образом, можно предположить, что имеет место внедрение дефектов в структуру углеродных нанотрубок, приводящее к изменению углов, длин связей, а также к изменению гибридизации с последующей аморфизацией углерода. Следует также отметить, что для триметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd отношение I_G/I_D в наибольшей степени отличается от MWCNT. Соотношение I_{2D}/I_G может косвенно указывать на вероятность и полноту допирования MWCNT компонентами фталоцианинов металлов, в частности, азотом. Вероятно, что в структуре триметаллического катализатора, содержащего палладий, имеются центры, где азот встраивается в сетку MWCNT, или на поверхности УНТ формируется новый слой из углерода и металлов [30].

В структуре спектра катализатора MWCNT_CoPc_NiPc наблюдаются два интенсивных пика при частотах 554 см^{-1} и 652 см^{-1} , появление которых можно соотнести с наличием оксидов никеля и кобальта, соответственно [31]. Оксиды металлов, вероятно, могли образоваться при предварительной обработке реакционной смеси ультразвуком высокой интенсивности, что привело к окислению катализаторов на основе нанотрубок. В спектре катализатора MWCNT_CuPc_NiPc также наблюдалось присутствие дополнительного интенсивного пика при 525 см^{-1} , что, по-видимому, также связано с присутствием в его структуре оксида никеля.

Электрохимические исследования

Для исследования эффективности электрокатализаторов в процессах восстановления кислорода в щелочном электролите был проведен электрохимический эксперимент в режиме ЛВА. На рисунке 4 приведены сравнительные вольтамперограммы для всех синтезированных катализаторов. На основании данных ЛВА были рассчитаны основные характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 3. После анализа данных ЛВА биметаллических катализаторов было установлено, что наилучшими характеристиками обладает электрокатализатор MWCNT_CoPc_CuPc.

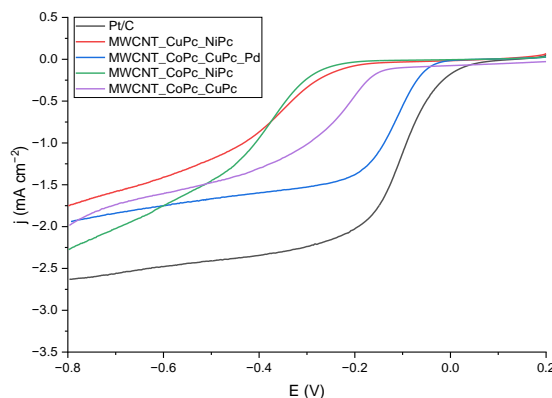


Рисунок 4. ЛВА для синтезированных электрокатализаторов в насыщенном кислороде 0.1 N KOH: 1000 об/мин, 5мВ/с

Таблица 3.

Основные характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита на синтезированных катализаторах.

Катализатор	E_{onset} , В	$E_{1/2}$, В	j_{dif} , mA/cm ²	j_{dif} , A/г
Pt/C	0.05	-0.10	2.634	46.75
MWCNT_CoPc_NiPc	-0.22	-0.36	2.278	-
MWCNT_CuPc_NiPc	-0.17	-0.35	1.751	-
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	-0.03	-0.12	1.939	45.89
MWCNT_CoPc_CuPc	-0.14	-0.24	1.984	-

Полученные результаты, по-видимому, говорят об образовании в его структуре побочного продукта в виде HO_2^- . В других биметаллических катализаторах формирование данного побочного продукта не отмечено, при этом их эффективность в электрохимической области явно ниже.

Вероятно, значительный вклад в уровень активности реакции электровосстановления на биметаллических катализаторах вносит величина удельной поверхности. У катализатора MWCNT_CoPc_CuPc удельная поверхность самая высокая в исследуемой линейке биметаллических катализаторов. В связи с этим адсорбция кислорода на MWCNT_CoPc_CuPc будет происходить наиболее интенсивно, и это будет приводить к увеличению эффективности процесса электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Однако высокая адсорбция кислорода на поверхности может сопровождаться и увеличением концентрации побочного продукта в виде HO_2^- в связи с изменением лимитирующей стадии реакции.

В качестве объекта дальнейших исследований эффективности катализаторов был выбран медно-кобальтовый катализатор, дополнительно модифицированный палладием. Было показано, что введение в его структуру палладия привело к существенному улучшению характеристик триметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd по сравнению с биметаллическим катализатором MWCNT_CoPc_CuPc. В частности, начальный потенциал реакции (E_{onset}) и потенциал полуволны ($E_{1/2}$) увеличились на 0.11 и 0.22 В, соответственно. Величина потенциала полуволны в этом случае становилась сопоставимой с аналогичной характеристикой на платиновом коммерческом катализаторе Pt/C и разница составила всего лишь около 0.02 В. Массовая активность катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd при потенциале равном -0.8 В также была сопоставима с активностью коммерческого платинового катализатора. Увеличение эффективности триметаллического катализатора была связана, вероятно, с тем, что при высокотемпературном синтезе структура УНТ значительно изменяется и существует вероятность допирования структуры азотом или образования на поверхности УНТ новой высокоактивной фазы при пиролизе фталоцианинов металлов и хлорида палладия. Это утверждение также косвенно подтверждается результатами исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd наблюдаются наибольшие смещения основных полос рассеяния (G, D и 2D), а также наибольшая величина отношения интенсивностей I_G/I_D , относительно немодифицированного УНТ. Все это в целом указывает на значительное изменение поверхностей модифицированных углеродных нанотрубок, что приводит к возникновению высокоактивных центров для реакции процесса электровосстановления кислорода на щелочном электролите.

Для оценки коррозионной стойкости двух наиболее эффективных катализаторов электровосстановления кислорода был проведен эксперимент в режиме ЦВА в насыщенной кислородом щелочной среде. Было проведено 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6÷ -0.8 В в статическом режиме с разверткой потенциала 100 мВ/с. На рисунке 5 приведены сравнительные линейные вольтамперограммы для двух эффективных катализаторов до и после проведения процесса циклирования. В результате проведенных экспериментов было установлено, что катализатор MWCNT_CoPc_CuPc характеризуется самой высокой коррозионной устойчивостью. После 1000 циклов максимальное изменение плотности тока в диффузионной области при его использовании не превышает 5%. При потенциале -0.4 В разница в плотностях тока составляет около 3%. Было показано, что после 1000 циклов несколько улучшились показатели для потенциала полуволны. Наблюдалась также высокая коррозионная стойкость триметаллического катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. В частности, было показано, что изменение плотности тока в диффузионной области при различных потенциалах не превышает 7%.

В таблице 4 приведены сравнительные характеристики реакции до и после коррозионных испытаний. Кинетическая область практически остается неизменной, а потенциал полуволны увеличивается на 0.005 В. Таким образом, было показано, что синтезированные би- и триметаллические катализаторы на основе УНТ обладают высокой коррозионной стойкостью и могут рассматриваться в качестве потенциальных материалов для проведения реакции электровосстановления кислорода с использованием щелочного электролита.

Таблица 4.

Характеристики катализаторов до и после испытаний коррозионной стойкости

Катализатор	$E_{1/2}$, В	j , mA cm^{-2} ($E = -0.8$ В)	j , mA cm^{-2} ($E = -0.6$ В)	j , mA cm^{-2} ($E = -0.4$ В)	E , В ($j = 0.1$ mA cm^{-2})
MWCNT_CoPc_CuPc	-0.240	-1.984	-1.751	-1.598	-0.100
MWCNT_CoPc_CuPc 1000 cycles	-0.234	-1.887	-1,700	-1.506	-0.118
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd	-0.122	-1.939	-1.606	-1.302	-0.045
MWCNT_CoPc_CuPc_Pd 1000 cycles	-0.117	-1.968	-1.491	-1.221	-0.045

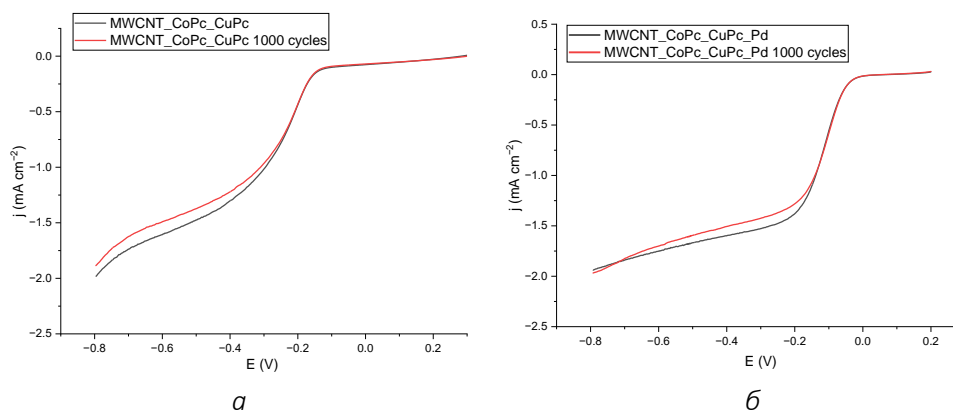


Рисунок 5. Коррозионные испытания для катализаторов:
а - MWCNT_CoPc_CuPc и б - MWCNT_CoPc_CuPc_Pd.

Заключение

Методом высокотемпературного синтеза при 1000 °С в инертной атмосфере азота были получены катализаторы ORR на основе многостенных углеродных нанотрубок, фталоцианинов меди, кобальта и никеля, а также хлорида палладия. Результаты СЭМ подтвердили сохранение структуры нанотрубок и формирование на их поверхности сферических наночастиц металлов диаметром 50-200 нм. Наиболее равномерное распределение частиц по размерам и по поверхности носителя наблюдалось для катализатора MWCNT_CoPc_CuPc_Pd. По результатам анализа данных низкотемпературной сорбции-десорбции азота было выяснено, что для всех синтезированных каталитических систем вид кривых адсорбции относится ко второму типу, который характерен для непористых и макропористых твердофазных структур. После анализа результатов Рамановской спектроскопии можно сделать вывод о том, что в ходе высокотемпературного синтеза происходило снижение упорядоченности допированных материалов на поверхности катализаторов по сравнению с чистыми MWCNT. Это, по-видимому, связано с образованием слоёв аморфного углерода на поверхности MWCNT в результате пиролиза фталоцианинов. Вольтамперометрические испытания подтвердили наличие у синтезированных материалов высокой каталитической активности. Наилучшие показатели проявили MWCNT_CoPc_CuPc ($E_{1/2} = -0.24$) и MWCNT_CoPc_CuPc_Pd ($E_{1/2} = -0.12$), что сопоставимо с результатами, полученными для аналогичных коммерческих катализаторов. Коррозионные испытания выявили у полученных материалов высокую коррозионную устойчивость, когда после проведения 1000 циклов CV потеря активности не превышала 7% от значений исходных характеристик.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Ahmadi M.H. Thermodynamic analysis and multiobjective optimisation of endoreversible Lenoir heat engine cycle based on the thermo-economic performance criterion / M.H. Ahmadi, M.A. Nazari, M. Feidt // International Journal of Ambient Energy. 2018. V.40. P.1 – 23.

2. Ahmadi M.H. Solar power technology for electricity generation: a critical review / M.H. Ahmadi, M. Ghazvini, M. Sadeghzadeh, M.A. Nazari, R. Kumar, A. Naeimi, T. Ming // *Energy Science and Engineering*. 2018. V.6. P.340 – 361.
3. Bardineh Y.H. Medical and dental applications of renewable energy systems / Y.H. Bardineh, F. Mohamadian, M.H. Ahmadi, N. Akbarianrad // *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 2018. V.13. P.320 – 326.
4. Mohammadi A. Exergy analysis of a combined cooling, heating and power system integrated with wind turbine and compressed air energy storage system / A. Mohammadi, M.H. Ahmadi, M. Bidi, F. Joda, A. Valero, S. Uson // *Energy Conversion and Management*. 2017. V.131. P.69 – 78.
5. Loni R. ANN model to predict the performance of parabolic dish collector with tubular cavity receiver / R. Loni, A. Kasaeian, K. Shahverdi, E.A. Asli-Ardeh, B. Ghobadian, M.H. Ahmadi // *Mechanics and Industry*. 2017. V.18. 408.
6. Pourkiaei S.M. Modeling and experimental verification of a 25W fabricated PEM fuel cell by parametric and GMDH-type neural network / S.M. Pourkiaei, M.H. Ahmadi, S.M. Hasheminejad // *Mechanics and Industry*. 2016. V.17. 105.
7. Zhang G. A critical review of cooling techniques in proton exchange membrane fuel cell stacks / G. Zhang, S.G. Kandlikar // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. V.37. P.2412 – 2429.
8. Stambouli A.B. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy / A.B. Stambouli, E. Traversa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2002. V.6. P.433 – 455.
9. Ellabban O. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology / O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. V.39. P.748 – 764.
10. Ramezanizadeh M. A review on the approaches applied for cooling fuel cells / M. Ramezanizadeh, M.A. Nazari, M.H. Ahmadi, L. Chen // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. V.139. P.517 – 525.
11. Tetuko A.P. Study of a thermal bridging approach using heat pipes for simultaneous fuel cell cooling and metal hydride hydrogen discharge rate enhancement / A.P. Tetuko, B. Shabani, R. Omrani, B. Paul, J. Andrews // *Journal of Power Sources*. 2018. V.397. P.177 – 188.
12. Liu M. Nanoscale Structure Design for High Performance Pt-Based ORR Catalysts / M. Liu, Z. Zhao, X. Duan, Y. Huang // *Advanced Materials*. 2019. V.31. 1802234.
13. Li M. Pt–Ni Alloy Nanoparticles via High-Temperature Shock as Efficient Electrocatalysts in the Oxygen Reduction Reaction / M. Li, Z. Hu, H. Li, W. Zhao, W. Zhou, Q. Yang, S. Hu // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V.5. P.8243–8250.
14. Xue, Z. TMN4 complex embedded graphene as bifunctional electrocatalysts for high efficiency OER/ORR / Z. Xue, X. Zhang, J. Qin, R. Liu // *J. Energy Chem.* 2021. V.55. P.437–443.
15. Wei P. Porous N, B co-doped carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for ORR and Zn-air batteries / P. Wei, X. Li, Z. He, X. Sun, Q. Liang, Z. Wang, C. Fang, Q. Li, H. Yang, J. Han, Y. Huang // *Chem. Eng. J.* 2021. V.422. 130134.
16. Sirirak R. FeNi alloy supported on nitrogen-doped graphene catalysts by polyol process for oxygen reduction reaction (ORR) in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode / R. Sirirak, B. Jarulertwathana, V. Laokawee, W. Susingrat, T. Sarakonsri // *Res. Chem. Intermed.* 2017. V.43. P.2905–2919.
17. Nematollahi P. Identification of a Robust and Durable FeN₄C_x Catalyst for ORR in PEM Fuel Cells and the Role of the Fifth Ligand / P. Nematollahi, B. Barbiellini, A. Bansil, D. Lamoen, J. Qingying, S. Mukerjee, E.C. Neyts // *ACS Catal.* 2022. V.12. P.7541–7549.
18. Yang H. A complex-sequestered strategy to fabricate Fe single-atom catalyst for efficient oxygen reduction in a broad pH-range / H. Yang, Z. Li, S. Kou, G. Lu, Z. Liu // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V.278. 119270.
19. Ge F. Probing the catalytic activity of M-N_{4-x}O_x embedded graphene for the oxygen reduction reaction by density functional theory / F. Ge, Q. Qiao, X. Chen, Y. Wu // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V.15. P.1206–1216.

20. Domínguez C. Effect of N and S co-doping of multiwalled carbon nanotubes for the oxygen reduction / C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, A.Y. Obaid, A.O. Alyoubi, J.L.G. de la Fuente, S. Rojas // *Electrochim. Acta*. 2015. V.157. P.158–165.
21. Mohammadi F. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition / F. Mohammadi, H. Tavakol // *Fullerens Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2018. V.26. P.218–225.
22. Wang T. Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / T. Wang, A. Chutia, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, G. He, G. Chai, I.P. Parkin // *Energy Environ. Sci.* 2021. V.14. P.2639–2669.
23. Sravani B. Immobilization of platinum-cobalt and platinum-nickel bimetallic nanoparticles on pomegranate peel extract-treated reduced graphene oxide as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / B. Sravani, P. Raghavendra, Y. Chandrasekhar, Y.V.M. Reddy, R. Sivasubramanian, K. Venkateswarlu, G. Madhavi, L.S. Sarma // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V.45. P.7680–7690.
24. He X. Multi-wall carbon nanotube-supported palladium–cobalt oxide nanoparticle as efficient catalyst for oxygen reduction reaction / X. He, D. Li, Z. Bai, F. Chang, J. Qiao, L. Yang // *Ionic*s. 2019. V.25. P.5929–5937.
25. Ma M. Palladium–copper bimetallic nanoparticles loaded on carbon black for oxygen reduction and zinc–air batteries / M. Ma, W. Zhu, Q. Shao, H. Shi, F. Liao, C. Shao, M. Shao // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V.4. P.1478–1484.
26. Kumar Y. Iron and Nickel Phthalocyanine-Modified Nanocarbon Materials as Cathode Catalysts for Anion-Exchange Membrane Fuel Cells and Zinc-Air Batteries / Y. Kumar, E. Kibena-Pöldsepp, M. Mooste, J. Kozlova, A. Kikas, J. Aruväli, M. Käärik, V. Kisand, J. Leis, A. Tamm, S. Holdcroft, J.H. Zagal, K. Tammeveski // *ChemElectroChem*. 2022. V.9. e202200717.
27. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // *Pure Appl. Chem.* 2015. V.87. P.1051–1069.
28. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity/ K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska // *Pure and Appl. Chem.* 1985. V.57. P.603-619.
29. Jeon I.Y. Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials: Synthesis, Characteristics and Applications / I.Y. Jeon, H.J. Noh, J.B. Baek // *Chem. Asian J.* 2020. V.15. P.2282–2293.
30. Das A. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor / A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V.3. P.210–215.
31. Yang Y. Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution on Amorphous Nickel-Cobalt Binary Oxide Nanoporous Layers / Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, J.M. Tour // *ACS Nano*. 2014. V.8. P.9518–9523.

THE USE OF CATALYSTS BASED ON CARBON NANOTUBES AND METAL PHTHALOCYANINES IN HIGH-TEMPERATURE REACTIONS OF OXYGEN REDUCTION

Kuznetsov M.V., Shafigulin R.V., Bulanova A.V., Belousova O.V.

Bi- and trimetallic catalysts for electrochemical reduction of oxygen based on multi-walled carbon nanotubes and metal phthalocyanines, such as MWCNT_CoPc_NiPc, MWCNT_CuPc_NiPc, MWCNT_CoPc_CuPc and MWCNT_CoPc_CuPc_Pd, were synthesized in the high-temperature regime at 1000 °C in an inert atmosphere. The obtained materials were characterized by using scanning electron microscopy (SEM), low-temperature nitrogen adsorption-desorption and Raman spectroscopy. Changes in textural characteristics and morphology during high-temperature synthesis of electrocatalysts were investigated. It was shown that the nature of the metals significantly changes the physico-chemical characteristics of electrocatalysts synthesized on the basis of carbon nanotubes. An electrochemical experiment was also conducted in the mode of linear voltammetry using a three-

electrode cell with a rotating disk electrode. The main characteristics of the process of electroconduction of oxygen from an alkaline electrolyte were calculated, such as: the limiting diffusion current, the half-wave potential and the initial reaction potential. The MWCNT_CoPc_CuPc_Pd catalyst showed the highest activity in the reaction of electrochemical reduction of oxygen in an alkaline medium, approaching commercial platinum catalysts in efficiency, as well as high corrosion resistance, demonstrating a decrease in activity after 1000 cycles of less than 7%.

Keywords: high-temperature processes, catalysts, carbon nanotubes, metal phthalocyanines, oxygen reduction.

Сведения об авторах:

Кузнецов Максим Валерьевич

Доктор химических наук, главный научный сотрудник 4 НИЦ, ФГБУ Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (Федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС России
E-mail: maxim1968@mail.ru

Шафигулин Роман Владимирович

Кандидат химических наук, доцент Кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королев
E-mail: shafiro@mail.ru

Буланова Анджела Владимировна

Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С. П. Королева
E-mail: av.bul@yandex.ru

Белоусова Ольга Валентиновна

Инженер, Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова (ИСМАН) РАН
E-mail: belous@ism.ac.ru

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

УДК 574.663; 556.551

ДИНАМИКА ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОЗЕРА КУЧАК В ВЕГЕТАЦИОННЫЙ ПЕРИОД

Алешина Ольга Анатольевна,
Бахтина Марина Игоревна,
Белоусова Юлия Олеговна,
Ларина Наталья Сергеевна,

В статье приведены результаты гидрохимической и гидробиологической оценки состава и качества вод озера Кучак (Тюменская область), расположенного в лесостепной зоне Западной Сибири, где располагается первый карбоновый полигон, созданный в России. Вода озера Кучак относится к слабощелочным, маломинерализованным водам, по химическому составу воды можно охарактеризовать как гидрокарбонатно-хлоридные, кальциево-магниевого. Углерод в воде представлен преимущественно неорганической формой (гидрокарбонатами). Наиболее нестабильными показателями в вегетационный период являются легкоокисляемое органическое вещество (перманганатная окисляемость), растворенный кислород, которые изменяются в противофазе, а также содержание биогенных элементов. Приведены сведения о видовом составе, таксономической структуре и количественном развитии зоопланктона (численность и биомасса) в озере Кучак за вегетационный период. Выявлены структурообразующие комплексы и доминирующие виды зоопланктона. Рассчитан индекс сапробности по методу Пантле-Букка в модификации Сладечека. Выявлена зависимость характеристик зоопланктона от гидрохимических показателей. Установлено, что видовой состав зоопланктона представлен 30 видами трех таксономических групп: Cladocera, Copepoda и Rotifera; доминирующими в сообществе являлись представители Cladocera и молодь Copepoda; водоём относится к в-мезотрофному типу; сапробность водоема изменялась от олигосапробной до в-мезосапробной зоны, качество воды – от «чистой» до «умеренно загрязненной». Выявлено резкое снижение биомассы зоопланктона в первой декаде июля.

Ключевые слова: динамика, гидрохимия, биогенные элементы, органическое вещество, зоопланктон, таксономическая структура, численность, биомасса, сапробность, вегетационный период.

Озеро Кучак является важным водным объектом юга Тюменской области, вдоль южного берега которого располагается дачный поселок. С 60-х до начала 90-х годов 20 века на водоеме было создано рыбное хозяйство. В этот период проводились систематические гидрохимические и гидробиологические исследования в связи с работами по созданию маточного стада пеляди [16, 18]. В 1993 г. на южном берегу озера была организована биостанция Тюменского госуниверситета, периодически проводившая зарыбление личинками и подростом ценных видов рыб (пелядь, карп, толстолобик, белый амур). В 2021 году на базе биостанции начал работу первый в России Карбоновый полигон. За период существования базы мониторинг экологического состояния водоема по гидрохимическим и гидробиологическим показателям проводился эпизодически. В печати имеются единичные работы, последние из которых относятся к 2002 году [1, 9], результаты которых обобщены в коллективной монографии [23].

Озеро Кучак расположено в подзоне южной тайги в 35 км к северо-востоку от г. Тюмени и принадлежит к Кучаковской системе озер. Площадь озера составляет приблизительно 340 га, длина 2,5 км, ширина 2,2 км. Преобладающие глубины около 4 м, максимальные достигают

6,8 м. Форма дна чашеобразная, с постоянным увеличением глубин к середине. Берега озера пологие, преимущественно заболоченные. Исключение составляет южный высокий берег с обрывами высотой 3-4 м и широким пляжем. От соседних озер Тангач (0,4 км к юго-западу) и Ипкуль (2,4 км к северо-востоку) озеро Кучак отделено плотиной со шлюзами-регуляторами. Из оз. Кучак осуществляется сток в оз. Ипкуль.

Целью настоящей работы является оценка современного экологического состояния озера Кучак по гидрохимическим и гидробиологическим показателям в вегетационный период и оценка качества вод водоема.

Качество воды определяется ее гидрохимическим составом, наличием загрязнений разного типа и состава, биологическая полноценность в значительной мере определяется состоянием биоценозов [6]. Зоопланктон широко используется для диагностики состояния озер в службе мониторинга и экологического прогнозирования и отвечает требованиям к биоиндикаторам на биоценотическом уровне [3, 4]. В задачи данной работы входила современная физико-химическая характеристика качества вод оз. Кучак; определение видового состава и таксономической структуры зоопланктона; выявление особенностей количественного развития зоопланктона за вегетационный период; оценка трофического статуса водоема и качества воды по гидрохимическим показателям и по индексу сапробности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы воды и зоопланктона отбирали в вегетационный период (июнь – сентябрь) 2022 г. на 5 постоянных станциях, охватывающих прибрежную и открытую часть водоема (рис.1). Отбор проб поверхностной воды для гидрохимического анализа производился в соответствии с нормативными документами [11]. В отобранных пробах определены общие гидрохимические показатели (рН, УЭП), содержание общего и неорганического углерода (элементный анализатор Vario TOC Cube) и главных ионов (капиллярный электрофорез, «Капель-205»). Содержание фосфат-ионов определяли фотометрически. Сбор зоопланктона осуществлялся с помощью планктонной сети Джеди с диаметром входного отверстия 16 см и ячеей сита 67 мкм тотальным ловом от дна до поверхности. Сбор и камеральную обработку материала проводили по общепринятым в гидробиологии методикам [26]. Для идентификации видов использовали современные отечественные определители [12, 19 - 21].

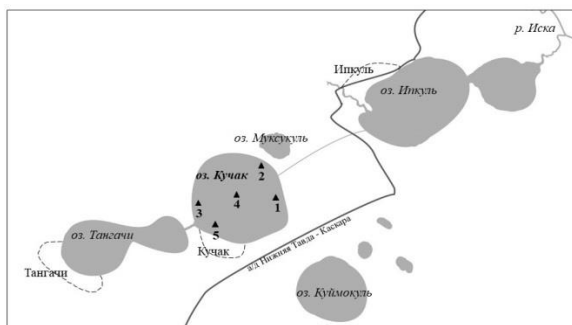


Рисунок 1. Местоположение озера Кучак и точек отбора проб воды и зоопланктона

Для характеристики планктонных сообществ учитывали: состав и структуру, частоту встречаемости видов (P , %), индекс фаунистического сходства Чекановского-Серенсена ($K_{ч-с}$) [22]. С целью выявления структурообразующих комплексов и доминантов использовали функцию рангового распределения относительной численности видов (n_i/N). В структурообразующий комплекс зоопланктона были включены виды с относительным содержанием численности от 10% и выше, а виды, составляющие 20% и более, отнесены к доминантам [2]. При установлении качества воды использовали индекс сапробности (S), рассчитанный по методу Пантле - Букк в модификации Сладечека [29]. Для оценки сапробности водоема использовали экологическую классификацию качества поверхностных вод суши [17], класс чистоты воды в соответствии с [26]. Статистическая обработка данных проводилась с использованием MS Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гидрохимическая характеристика вод

Интегральные показатели. Одним из наиболее важных интегральных показателей, характеризующих состав воды, является ее кислотность. Воды в озере Кучак относятся к слабощелочным, среднее значение $pH = 8,0 \pm 0,2$. На протяжении периода исследования величина pH изменялась в пределах 0,5 ед. pH , наблюдалась слабо выраженная тенденция к закислению вод (рис.2, а).

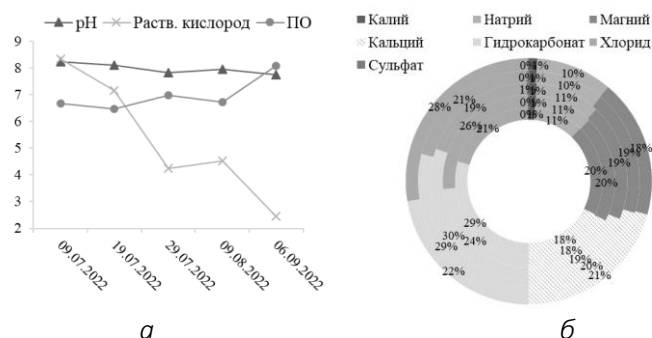


Рисунок 2. Динамика изменения: а - некоторых интегральных показателей качества воды и б - гидрохимического состава (внутренне кольцо - 9.07, внешнее – 6.09) озера Кучак

Содержание легкоокисляющихся органических веществ, характеризующееся величиной перманганатной окисляемости (ПО), имеет тенденцию к возрастанию в большинстве точек отбора в период наблюдений и в среднем составляет $6,7 \pm 0,3$ мг О/л. Максимальное значение ПО ($8,1 \pm 0,4$ мг О/л) наблюдалось 9.09, что свидетельствует о начале процесса разложения отмирающих растений.

Наибольшее изменение в период наблюдений характерно для содержания растворенного кислорода, содержание которого уменьшается (рис. 2, а). С 29.07 содержание растворенного кислорода находится ниже нормы (6 мг/л), что может вызывать замор рыбы и вымирание других аэробных организмов. Если низкое содержание кислорода в летний период может быть связано с повышением температуры воды, что приводит к уменьшению растворимости кислорода, то в осенний период это, скорее всего, связано с разложением органического вещества, содержание которого в этот период значительно возрастает.

Гидрохимический состав воды в оз. Кучак и его динамика в вегетационный период представлен на диаграмме Толстихина (рис. 2, б), построенной по средним значениям в даты отбора проб. Вода озера относится к гидрокарбонатно-хлоридным кальциево-магниевым. С течением времени катионный состав изменяется незначительно. В анионном составе изменения более значимы, что связано преимущественно с периодическим изменением концентрации гидрокарбонат-ионов. Удельная электропроводность воды (УЭП), характеризующая ее общую минерализацию, в период измерений изменялась незначительно и в среднем составляла 324 ± 4 мкСм/см, т.е. относится к водам средней минерализации.

Содержание органического вещества и биогенных элементов часто используют для оценки биогенной нагрузки на водоем в летний период. Было определено содержание общего, неорганического и органического углерода и азота, фосфора и калия (рис. 3).

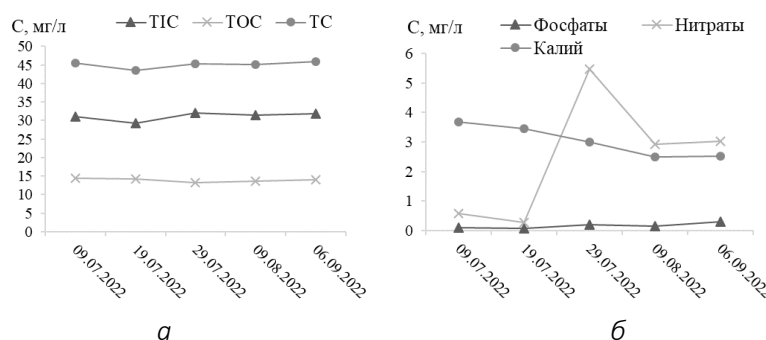


Рисунок 3. Динамика изменения содержания различных форм углерода (а) и соединений биогенных элементов (б) в воде озера Кучак в вегетационный период 2022 г.

Углерод в воде находится преимущественно в неорганической форме (ТIC) в виде гидрокарбонатов (рис. 3, а). Среднее содержание общего углерода за весь период составило $45,09 \pm 0,57$ мг/л, неорганического углерода – $31,13 \pm 0,53$, органического углерода – $13,96 \pm 0,43$ мг/л.

Максимальное содержание нитрат-ионов (рис. 3, б) наблюдалось в конце июля (6,01 мг/л, т.1, 29 июля), к сентябрю концентрация снизилась почти в 2 раза. До середины июля, содержание нитратов в большинстве проб находилось ниже предела обнаружения, также как и содержание ионов аммония и нитрит-ионов за весь период наблюдений. Содержание фосфат-ионов в воде возрастает и достигает максимального значения (0,31 мг/л) в начале сентября (т. 1,5). Содержание ионов калия уменьшается на протяжении всего периода исследования, что связано с активным потреблением водной растительностью биогенных элементов в вегетационный период.

Гидробиологическая характеристика качества вод

Видовой состав и структура зоопланктона. В зоопланктоне озера за период исследования зафиксировано 30 видов беспозвоночных, относящихся к трем основным таксономическим группам: Cladocera – 11, Copepoda – 6, Rotifera – 13 видов. Основу видового богатства зоопланктона составляли коловратки и ветвистоусые ракообразные (табл.1)

Таблица 1.

Видовой состав зоопланктона и встречаемость видов (P%) в оз. Кучак

Таксон	Даты отбора						P %
	12.06	09.07	19.07	29.07	09.08	06.09	
Cladocera							
<i>Alona quadrangularis</i> Muller	-	-	-	-	-	+	4,2
<i>Alona rectangula</i> Sars	-	+	-	-	-	+	8,3
<i>Biapertura affinis</i> Leydig	+	-	-	-	-	-	4,2
<i>Bosmina kessleri</i> Uljanin	+	+	-	-	+	+	29,2
<i>Ceriodaphnia quadrangula</i> Muller	-	-	-	-	-	+	8,3
<i>Chydorus sphaericus</i> Muller	+	+	+	+	+	+	79,2
<i>Daphnia cucullata</i> Sars	+	+	+	+	+	+	100
<i>Daphnia galeata</i> Sars	+	+	+	+	+	+	87,5
<i>Diaphanosoma brachyurum</i> Levin	-	-	-	+	+	-	12,5
<i>Leptodora kindtii</i> Focke	+	+	+	+	+	+	91,7
<i>Macrothrix hirsuticornis</i> Baird	-	-	-	-	+	-	4,2
Итого	6	6	4	5	7	8	
Copepoda							
<i>Acanthocyclops viridis</i> Kieffer	+	-	-	-	-	-	4,2
<i>Eudiaptomus graciloides</i> Lilljebord	+	+	+	+	+	+	95,8
<i>Macrocyclus albidus</i> Jurine	+	-	-	-	-	-	4,2
<i>Mesocyclops leuckarti</i> Claus	+	+	+	+	+	+	87,5
<i>Microcyclops</i> sp.	+	-	-	-	-	-	4,2
<i>Thermocyclops crassus</i> Fischer	+	+	+	+	+	+	100
Nauplii	+	+	+	+	+	+	100
Сyclopoida cop.	+	+	+	+	+	+	100
Calanoida cop.	+	-	-	-	-	-	4,2
Итого	6	3	3	3	3	3	
Rotifera							
<i>Anuraeopsis fissa</i> Gosse	-	+	+	-	-	-	8,3
<i>Asplanchna priodonta</i> Gosse	+	+	+	+	+	-	58,3
<i>Brachionus diversicornis</i> Daday	-	+	+	-	+	+	25,0
<i>Conochilus unicornis</i> Rousselet	+	+	+	+	+	+	62,5
<i>Euchlanis dilatata</i> Ehrenberg	+	+	+	-	+	-	37,5

<i>Filinia longiseta</i> Ehrenberg	+	+	+	+	-	+	29,2
<i>Kellicottia longispina</i> Kellicott	+	+	+	+	+	+	37,5
<i>Keratella cochlearis</i> Gosse	+	+	+	+	+	+	70,8
<i>Keratella quadrata</i> Muller	+	+	+	+	+	+	62,5
<i>Polyarthra vulgaris</i> Carlin	+	+	+	+	+	+	87,5
<i>Synchaeta</i> sp. Ehrenberg	+	+	-	-	-	-	12,5
<i>Testudinella</i> sp. Bory de Vincent	-	-	-	+	+	-	12,5
<i>Trichocerca capucina</i> Wier. et Zach.	+	+	+	+	+	-	25,0
Итого	10	12	11	9	10	7	
Всего	22	21	18	17	20	18	

Примечание: «+» - вид обнаружен; P,% - встречаемость вида за период исследований

При обработке материала в пробах постоянно встречались (P = 100%) *Daphnia cucullata*, *Thermocyclops crassus*, науплии и копеподитные стадии Cyclopoida. Высокую встречаемость (P = 80-95 %) имели: *Eudiaptomus graciloides*, *Leptodora kindtii*, *Chydorus sphaericus*, *Daphnia galeata*, *Mesocyclops leuckarti*, *Polyarthra vulgaris*. Эти виды являются типичными для водоемов умеренных широт, распространены повсеместно в крупных и малых водоемах, с разным гидробиологическим и гидрохимическим режимом. Редко (P = 4,2-8,3 %) обнаруживались зарослевые и придонные виды: *Biapertura affinis*, *Alona quadrangularis*, *Alona rectangula*, *Ceriodaphnia quadrangula*, *Macrothrix hirsuticornis* (табл.1). Рассчитанный коэффициент Чекановского-Сьеренсена по биотопам озера варьировал от 0,65 до 0,90 и в среднем составлял 0,74, что подчеркивает высокое сходство зоопланктона между участками отбора материала.

В течение периода исследования видовой состав планктонных сообществ был не постоянным и варьировал в пределах от 17 до 22. Пик богатства видов приходился на июнь и начало июля (21-22 вида). В озере устанавливается наиболее оптимальный температурный режим (20-22°C), активно развиваются мелкие протококковые водоросли, которыми в основном питается мирный зоопланктон. Отмечается также слабое «цветение» водоема цианобактериями.

С середины июля наблюдается снижение разнообразия видов и минимальное число (17-18 видов) приходится на 19.07. и 29.07. В первую очередь исчезают из зоопланктона мелкие виды ветвистоусых рачков, такие как *Bosmina kessleri*, *Alona rectangula*, *Biapertura affinis*. Снижается богатство видов и веслоногих ракообразных. С помощью ранжирования видов по относительной численности были выявлены структурообразующие комплексы и доминанты зоопланктона (табл. 2). За вегетационный период наблюдалась смена доминирующих видов, которая отражает ритмику развития отдельных популяций и условия развития обитания гидробионтов. В июне доминантами в сообществе зоопланктона являлись первичные крупные фильтраторы - *Daphnia cucullata* (27%) и *Daphnia galeata* (20%). В этот период наблюдается самый богатый в таксономическом отношении структурообразующий комплекс, что указывает на более выровненное сообщество зоопланктона.

Таблица 2.

Структурообразующие комплексы и доминанты зоопланктона оз. Кучак

12.06.22	09.07.22	19.07.22	29.07.22	09.08.22	09.06.22
D. cucullata 27%	Nauplii 49%	D. cucullata 35%	D. cucullata 54%	Cyclopoida cop. 38%	Ch. sphaericus 47%
D. galeata 20%	Cyclopoida cop. 24%	Cyclopoida cop. 30%	Cyclopoida cop. 18%	Ch. sphaericus 21%	Cyclopoida cop. 19%
Cyclopoida cop. 12%	P. vulgaris 12%	Th. crassus 14%	Th. crassus 13%	Nauplii 18%	Nauplii 10%
A.priodonta 10%				D. cucullata 11%	Th. crassus 10%
C. unicornis 10%					
Nauplii 10%					

В последующий период исследования сообщество становится менее однородным с высоким уровнем доминирования отдельных таксонов. В первой декаде июля, происходит резкая смена доминантов. В сообществе зоопланктона начинают доминировать только ювенильные стадии веслоногих рачков: *Nauplii* (49%) и копепоиды *Cyclopoidea* (24%) (в основном молодь *M. leuckarti*, *T. crassus*). Наблюдается летняя генерация копепод, которая имеет, обычно, максимальную численность в это время [2, 8]. Далее, до конца периода исследования, ювенильные стадии циклопид будут входить в доминанты и структурообразующие комплексы зоопланктона. С начала августа и, особенно в сентябре, в доминанты выходит мелкий ветвистоусый рачок *Chydorus sphaericus* (21 и 47 %, соответственно), который является вторичным фильтратором. Это обусловлено тем, что количество органики в толще воды увеличивается, она оседает на дно и на различные подводные растения. В результате, в трофической структуре сообщества начинают доминировать организмы, добывающие пищу с поверхности субстрата [2, 14].

Динамика численности и биомассы зоопланктона. Численность зоопланктона за вегетационный период варьировала от 177,5 тыс.экз./м³ до 267,8 тыс.экз./м³ и в среднем составляла 226,8 ± 16,6 тыс. экз. (рис. 4, а).

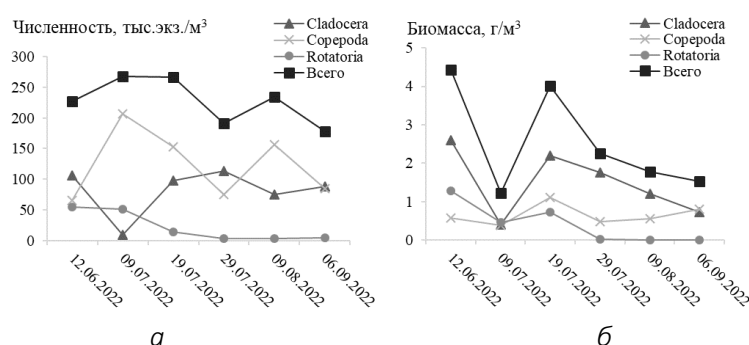


Рисунок 4. Динамика численности (а) и биомассы (б) зоопланктона и отдельных таксономических групп в оз. Кучак

Известно, что сезонная структура плотности зоопланктона регулируется сложным взаимодействием абиотических и биотических факторов среды: и в первую очередь отражает основные черты жизненных циклов массовых видов [2, 24, 28]. За вегетационный период динамика численности зоопланктона в оз. Кучак имела вид двугорбой кривой, что связано с преобладанием в сообществе Copepoda, имеющих, как правило, 2 генерации за вегетационный сезон: весенне-летний и летне-осенний. Двугорбое развитие Copepoda характерно для многих мезотрофных озер и описано в литературе [2, 27, 28].

На фоне роста численности Copepoda в первой декаде июля (более 75% от общей численности), отмечается резкий спад ветвистоусых ракообразных. Их доля в сообществе, по сравнению с июнем, снизилась до 3,0%. Доля доминирующей ранее в зоопланктоне *D. cucullata* уменьшилась с 27% до 2,5%, а *D. galeata* – с 20% до 0,2%. В целом, численность дафний сократилась в 10 и 100 раз, соответственно. Такое резкое снижение численности дафний связано, в первую очередь, с прессом молоди рыб, которая в большом количестве появляется в этот период в водоеме. Из ихтиофауны в озере обитают щука, золотой и серебряный карась, линь, плотва, окунь, ерш, лещ. Из вселенцев имеется судак, представленный всеми возрастными стадиями. Молодь рыб возраста 0⁺ является структурирующим фактором для сообществ зоопланктона пресноводных водоемов, не зависимо от их трофического статуса на взрослых стадиях [5, 7, 8, 27]. Исследования показывают, что молодь рыб в большом количестве поедает планктонные виды Cladocera, которые малоподвижны и наиболее интенсивно окрашены. В то же время, планктонные Copepoda и их ювенильные стадии, доминирующие в планктонном сообществе, слабо или практически не используются молодь рыб.

Однако, нельзя отрицать и роли крупных хищных беспозвоночных. Так, в этот период в озере значительно (в 6,5 раз) увеличивается численность *Leptodora kindtii* с 238 (в июне) до 1535 экз./м³, основу пищи которой могут составлять доминирующие виды кладоцер. Численность

дафний в озере снижалась с середины лета и совпадала с пиком (с максимумом численности) развития лептодор. Имеется достаточно данных, характеризующих роль лептодоры, как фактора динамики численности зоопланктона [2, 5, 27]. Отмечается, что даже при 85 экз./м³ начинают исчезать мелкие кладоцеры из водоема. Поэтому высокая численность лептодоры в озере в данный период вполне может быть определенным фактором в элиминации дафний и мелких ветвистоусых ракообразных. По-видимому, определенную роль в регуляции численности Cladocera в озере играют и Cyclopoida (рис. 4, а). При «пике» численности циклопов отмечается диаметрально противоположное снижение численности ветвистоусых ракообразных. В литературе имеются исследования о влиянии хищных Copepoda на некоторые популяции ветвистоусых ракообразных [8, 13, 15, 27]. Несмотря на снижение численности кладоцер, общая численность зоопланктона увеличивается за счет развития молодежи Cyclopoida. Их доля в зоопланктоне составляла 75%, а в группе Copepoda – 95%. В последующие даты отбора проб доля ветвистоусых в зоопланктоне возрастает к концу июля до 54%.

Биомасса. Значения биомассы зоопланктона за вегетационный период изменялись от 1,2 г/м³ до 4,4 г/м³ и в среднем составили 2,5±0,6 г/м³ (рис. 4, б). Согласно классификации С.П. Китаева, исследуемый водоём относится к β-мезотрофному типу [10]. Динамика биомассы зоопланктона имеет другой характер. В отличие от численности, в июне наблюдается наибольшая биомасса за весь период исследования (4,4 г/м³) за счет массового развития крупных видов *D. cucullata* и *D. galeata*. Однако в первой декаде июля, несмотря на то, что численность сообщества возросла, наблюдается резкий спад биомассы до 1,2 г/м³, значения которой являются самыми минимальными за летний период. В зоопланктоне начинают исчезать крупные виды-фильтраторы, которые обычно избираются рыбами [5, 7, 8, 13, 25]. Из ветвистоусых – это *D. cucullata* и *D. galeata*, из веслоногих – *E. graciloides* (численность этого рачка снизилась в 4 раза, а биомасса – в 4,8 раза). Из крупных факультативных коловраток снижает численность *A. priodonta* (с 22,4 до 4,6 тыс.экз./м³) и биомассу (с 0,58 г/м³ до 0,38 г/м³). Из крупных ветвистоусых возрасла роль только хищных лептодор (с 238,0 экз./м³ до 1,5 тыс. экз./м³, а биомасса с 52,7 до 151,0 мг/м³ – в 3 раза). В планктоне доминируют мелкие ювенильные формы Copepoda. Таким образом, на сезонный ход биомассы в первую очередь повлиял рацион молодежи разных видов рыб, обитающих в данном озере. Последующее возрастание общей биомассы зоопланктона связано в основном с развитием Cladocera, доля их в сообществе варьировала от 54% до 78%. Повышение количества ветвистоусых свидетельствует о снижении потребления зоопланктона рыбами. И только в начале сентября ведущую роль стали играть веслоногие рачки за счет увеличения численности и биомассы *E. graciloides*.

Качество воды. Из списка обнаруженных видов в оз. Кучак к видам индикаторам относятся 64% [29]. Из общего количества видов-индикаторов, к олигосапробам относится 9 видов (43%), к о-β относится 6 видов (29%), к β-олиго – 3 вида (14%), к β-мезосапробам – 3 вида (14%). Наличие загрязнения в водоеме может иллюстрировать величина индекса сапробности (S) (рис. 5).

Согласно полученным данным, индекс сапробности варьирует от 1,13 до 1,66, т.е., от олигосапробной зоны (разряд а-олигосапробная) до β-мезосапробной (разряд β-мезосапробная) [17]. Согласно «шкале оценки качества воды по системе сапробности» [4], качество воды в озере за период исследования варьирует от второго до третьего класса, т.е. от «чистой» до «умеренно загрязненной».

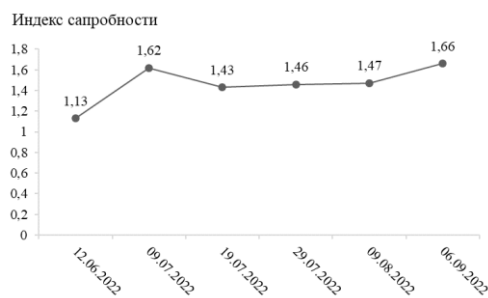


Рисунок 5. Динамика индекса сапробности в оз. Кучак за период исследования

Необходимо отметить, что повышенные показатели индекса сапробности в первой декаде июля ($S=1,62$) связаны не с органическим загрязнением водоема, а с прессом рыб на зоопланктон, в результате чего снижалось число и встречаемость отдельных видов. Более высокие значения S в сентябре обусловлены накоплением органики в воде в результате отмирания фитопланктона и макрофитов. На возрастание органики указывают такие гидрохимические показатели, как увеличение содержания фосфатов, увеличение ПО и, как следствие, снижение концентрации кислорода в воде (рис. 2, 3).

ВЫВОДЫ

Вода озера Кучак относится к слабощелочным, маломинерализованным водам, по химическому составу воды можно охарактеризовать как гидрокарбонатно-хлоридные, кальциево-магниевого. Углерод в воде представлен преимущественно неорганической формой (гидрокарбонатами). Наиболее нестабильными показателями в вегетационный период являются легкоокисляемое органическое вещество (ПО), растворенный кислород, которые изменяются в противофазе, а также содержание биогенных элементов.

Суммарный список зоопланктона оз. Кучак за вегетационный период включал 30 видов из трех основных таксономических групп: Cladocera – 11 видов, Copepoda – 6 видов, Rotifera – 13 видов. Доминирующими таксонами в зоопланктонном сообществе являлись ветвистоусые ракообразные (*D. cucullata*, *D. galeata*, *Ch. sphaericus*) и молодь Copepoda. По среднесезонной биомассе зоопланктона водоём относится к β -мезотрофному типу. В первой декаде июля отмечается резкое снижение биомассы.

Согласно полученным значениям индекса Пантиле и Букк, сапробность водоема изменялась от олигосапробной до β -мезосапробной зоны, качество воды – от «чистой» до «умеренно загрязненной».

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Алешина О.А. Оценка санитарно-гидробиологического состояния озера Кучак методом биоиндикации//Вестник Тюменского государственного университета. 2002. №4. С. 106-114.
2. Андроникова И.Н. Структурно-функциональная организация зоопланктона озерных экосистем разных трофических типов. СПб.: Наука, 1996. 189 с.
3. Бакаева Е. Н., Никаноров А. М. Гидробионты в оценке качества вод суши. Москва: Наука, 2006. 237 с.
4. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование/Под ред. О.П. Мелеховой и Е.И. Егоровой. М.: Изд-во «Академия», 2007. С. 89-96.
5. Биотические взаимоотношения в экосистемах озер-питомников / Под ред. А.Ф. Алимова. СПб: Гидрометеиздат, 1993. С. 265-312.
6. Баренбойм, Г.М. Некоторые научно-технические проблемы проектирования, создания и функционирования систем мониторинга водных объектов / Г.М. Баренбойм, Е.В. Веницианов, В.И. Данилов-Данильян // Вода: химия и экология. – 2008. – №1. – С. 3-7.
7. Веснина Л.В., Журавлев В.Б., Новоселов В.А., Новоселова З.И., Ростовцев А.А., Соловов В.П., Студеникина Т.Л. Водоемы Алтайского края: биологическая продуктивность и перспективы использования. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 285 с.
8. Гиляров А.М. Динамика численности пресноводных планктонных ракообразных. М.: Наука, 1987. 191 с.
9. Катанаева В. Г., Газизова М. А., Машошина А. А., Ларина Н. С. Тяжелые металлы в донных отложениях озера Кучак//Вестник Тюменского государственного университета. 2003. № 2. С. 234-247.
10. Китаев С.П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. С. 209-212.
11. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем / О.А. Алешина, Л.А. Волкова, С.Н. Гашев [и др.]. – Тюмень: Изд-во Тюменского государственного университета, 128 с.

12. Коровчинский Н.М., Котов А.А, Синев А.Ю. и др. Ветвистоусые ракообразные (Crustacea: Cladocera) Северной Евразии. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2021. Т.2. 544 с.
13. Коровчинский Н.М. Ветвистоусые ракообразные отряда Stenopoda (морфология, систематика, экология, зоогеография). М.: Т-во науч. изданий КМК, 2004. 410 с.
14. Крылов А.В. Гидробиология малых рек. Введение. Рыбинск: Изд-во ОАО «Рыбинский Дом печати», 2006. 110 с.
15. Монаков А.В. Питание и пищевые взаимоотношения пресноводных копепод. Л.: Изд-во «Наука», 1976. 166с.
16. Мухачев И.С. Озерное рыбоводство. М.: Агропромиздат, 1989. 160с.
17. Оксиюк О.П., Жукин В.Н., Брагинский Л.П., и др. Принципы и опыт построения экологической классификации качества вод суши // Гидробиол. журн., 1993. Т. 29. №4. С. 62-76.
18. Отчет СибрыбНИИ проект: Разработать методы интенсификации озерных товарных хозяйств лесостепной и таежной зон Сибири. Тюмень, 1977. 96с.
19. Определитель зоопланктона и зообентоса пресных вод Европейской России. Т. 1. Зоопланктон / под ред. В. Р. Алексеева, С. Я. Цалолихина. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2010. 495 с.
20. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Том 1. Низшие беспозвоночные / под ред. С. Я. Цалолихина. СПб.: ЗИН РАН, 1994. 394 с.
21. Определитель пресноводных беспозвоночных России и сопредельных территорий. Том 2. Ракообразные / под ред. С. Я. Цалолихина. Санкт-Петербург: Зоол. институт РАН, 1995. 629 с.
22. Песенко Ю.А. Принципы и методы количественного анализа в фаунистических исследованиях. М.: Наука, 1982. 287 с.
23. Природа биостанции Тюменского государственного университета "Озеро Кучак". Монография. / Н.А. Алексеева, О.А. Алешина, С.П. Арефьев [и др.]. - Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2005. 112 с.
24. Ривьер И.К. Холодноводный зоопланктон озер бассейна Верхней Волги. Ижевск: Издатель Пермьяков С.А., 2012. 390 с.
25. Ривьер И.К. Состав, распределение и динамика зоопланктона как кормового ресурса рыб / Экология водных беспозвоночных. Сб. научн. ст. Борок, 2007. С. 242-295.
26. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / под ред. В.А. Абакумова. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 240 с.
27. Семенченко В.П., Разлуцкий В.И., Бусева Ж.Ф., Палаш А.Л. Зоопланктон литоральной зоны озер разного типа / В.П. Семенченко и др. Минск: Беларус. Навука, 2013. 172 с.
28. Столбунова В.Н. Зоопланктон озера Плещеево. М.: Наука, 2006. 152с.
29. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.3. Методы биологического анализа вод. М.: СЭВ, 1977. С. 191-209.

DYNAMICS OF THE CHEMICAL AND ECOLOGICAL STATE OF LAKE KUCHAK DURING THE GROWING SEASON

Aleshina O.A., Bakhtina M.I., Belousova Yu.O., Larina N.S.

The article presents the results of hydrochemical and hydrobiological assessment of the composition and quality of the water in Lake Kuchak (Tyumen region), located in the forest-steppe zone of Western Siberia, where the first carbon landfill in Russia is located. The water of Lake Kuchak belongs to weakly alkaline, low-mineralized waters. The chemical composition of the water can be characterized as hydrocarbonate-chloride, calcium-magnesium. Carbon in the water is mainly present in the inorganic form (hydrocarbonates). The most unstable indicators during the vegetation period are easily oxidizable organic matter (permanganate oxidation), dissolved oxygen, which change in antiphase, as well as the content of biogenic elements. Information is provided on the species composition, taxonomic structure,

and quantitative development of zooplankton (abundance and biomass) in Lake Kuchak during the vegetation period. The structure-forming complexes and dominant species of zooplankton are identified. The saprobity index is calculated using the Pantle-Buck modification of the Sladeczek method. The dependence of zooplankton characteristics on hydrochemical indicators is revealed. It is established that the species composition of zooplankton is represented by 30 species from three taxonomic groups: Cladocera, Copepoda, and Rotifera; the dominant representatives in the community were Cladocera and juvenile Copepoda; the water body belongs to the β -mesotrophic type; saprobity of the water body ranged from oligosaprobic to β -mesosaprobic zones, and water quality ranged from «clean» to "moderately polluted". A sharp decrease in zooplankton biomass was observed in the first decade of July.

Keywords: dynamics, hydrochemistry, biogenic elements, organic matter, zooplankton, taxonomic structure, abundance, biomass, saprobity, vegetation period

Сведения об авторах:

Алешина Ольга Анатольевна,

Тюменский государственный университет; школа естественных наук, кафедра зоологии и эволюционной экологии животных; доцент; к.б.н.

E-mail: aleshina8@yandex.ru

Бахтина Марина Игоревна,

Тюменский государственный университет; школа естественных наук, кафедра зоологии и эволюционной экологии животных, студент

E-mail: mibakhtina@yandex.ru

Белоусова Юлия Олеговна,

Тюменский государственный университет; школа естественных наук, магистр

E-mail: belousova1485@gmail.com

Ларина Наталья Сергеевна,

Тюменский государственный университет; школа естественных наук, кафедра органической и экологической химии, профессор, к.х.н.

E-mail: nslarina@yandex.ru

УДК 54-386

ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА МЕДИ И СПОСОБНОСТИ ЕГО К КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЮ С БИОЛИГАНДОМ – ИЗОНИАЗИДОМ

Гасанова Хадиджат Магомедовна,
Суракатова Марьям Нурмагомедовна

В сообщении приводятся данные по изучению природы комплексных соединений переходного металла меди (II) с биолигандом – изониазидом. Координационное соединение меди (II) с изониазидом получено в растворе, а также оно выделено и изучено в твердом виде. Строение комплекса, способы образования, характер координации в настоящей работе установлены спектрофотометрическим методом. Экспериментально получено, что после смешивания растворов соли меди (II) и изониазида, реакционная смесь окрашена в желтый цвет и в спектрах поглощения появляются характерные полосы поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 750$ нм. В ходе исследований установлен состав комплекса в соотношении металл: лиганд – 1:2. На основании проведенных исследований определена предполагаемая структура комплексного соединения меди (II) с изониазидом.

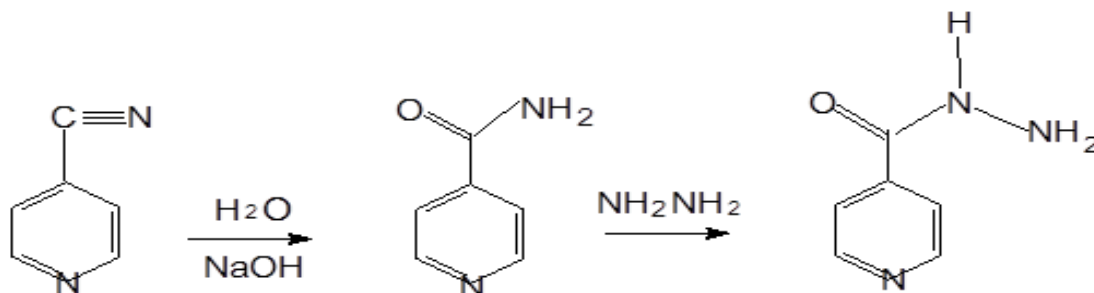
Ключевые слова: координационное соединение, биолиганд, оптическая плотность, спектрофотометрический метод, спектр поглощения, структура комплекса.

Довольно интенсивное исследование комплексных соединений переходных металлов в последние десятилетия связано с тем, что данные соединения получили широкое применение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и медицины. Медь является необходимым элементом в организме человека, большинство ионов меди (II) в плазме крови найдено в форме смешанных комплексов с молекулами аминокислот, пептидов и других органических молекул. То, что механизм комплексообразования до конца не изучен и ряд аспектов остается до сих пор не до конца изученным, объясняется, прежде всего, сложностью рассматриваемых систем, поскольку процессы протекают в многокомпонентных системах, часто с участием молекул – полимеров, имеющих в своем составе большое количество функциональных групп. Моделирование физиологических процессов может являться одним из способов решения данной задачи [1-3]. Применение спектральных методов, в свою очередь, делает возможным конкретизировать состав и строение комплексов образующихся в растворе. Но получить химическую информацию из спектральных данных является непростой и чаще невыполнимой задачей. Поэтому расширение использования спектроскопических методов исследования комплексных соединений требует усовершенствования способов обработки спектров с помощью современной вычислительной техники. Спектрофотометрическое исследование молекул в видимой и УФ областях позволяет установить вид электронных переходов и структуру молекул. При этом исследовано влияние различных типов замещения в молекулах, изменения растворителей, температуры и других физико-химических факторов [4-6].

Гидразиды кислот представляют собой биологически активные вещества и в настоящее время нашли применение в фармакологии. Несмотря на то, что получено немало сведений о комплексных соединениях гидразидов некоторых кислот в твердом состоянии, процессы комплексообразования гидразидов кислот с переходными металлами в растворах недостаточно изучены, из-за их малой растворимости. Данное сообщение посвящено исследованию процессов комплексообразования гидразида изоникотиновой кислоты с переходным металлом – медью

методами электронной спектроскопии, а также разработке теоретических и экспериментальных подходов для изучения комплексообразования меди(II) с органическими соединениями, в частности с изониазидом.

Изониазид получали путём гидролиза 4-цианопиридина до изоникотиновой кислоты — производного гидразида изоникотиновой кислоты:



Препарат является амфолитом: основные свойства объясняются наличием атома азота и аминогруппы в гидразиновом фрагменте, кислотные — наличием амидной группы. Государственная Фармакопея для идентификации препарата предлагает реакции окисления изониазид аммиачным раствором нитрата серебра и сульфата меди.

Растворы изониазид готовили разбавлением аликвоты в дистиллированной воде, а хлорида меди(II) - растворением точной навески в дистиллированной воде. Полученный раствор меди(II) имел слабую голубую окраску, а раствор изониазид — слабо-желтую.

Изучение комплексообразования в растворах исследуемых систем проводили методом электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались при помощи спектрофотометра Spectrumlab SS2107 в области 340-820 нм [5].

Комплексы меди (II) с изониазидом получены при комнатной температуре, смешиванием эквимольных количеств растворов комплексообразователя и лиганда. Изучение комплексообразования проводили при различных вариациях концентрации соли и реагента.

Данные по изменению оптической плотности (ΔD) поглощения исследуемого комплекса, при $C_M = C_L = 0,015$ М представлены на рис. 1.

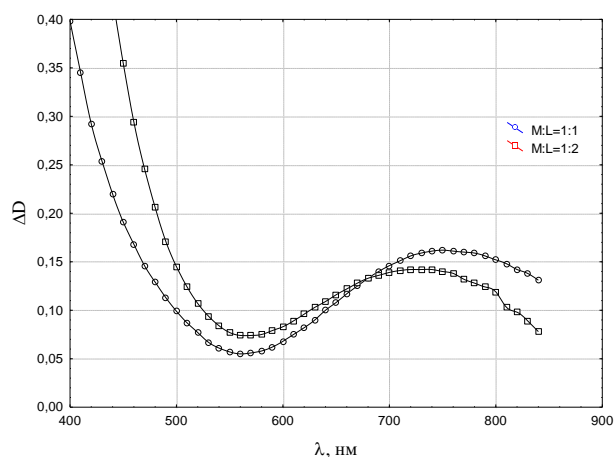


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения изониазид с ионами меди (II).

Экспериментальные результаты (рис.1) показывают, что в спектрах поглощения, полученных после смешивания растворов соли меди и изониазид появляются характерные полосы поглощения при $\lambda_{max} = 750$ нм. Появление этих полос поглощения является свидетельством образования комплексных соединений меди (II) с изониазидом.

При определении состава проводили измерения физического параметра — оптической плотности, линейно зависящего от концентрации комплекса $[M_nL_m]$ для серии растворов, в которых сумма концентраций иона металла (C_M) и лиганда (C_L) постоянна, а их отношение непрерывно меняется [7].

Для определения состава бинарных координационных соединений меди (II) готовили растворы данных компонентов одинаковой молярной концентрации ($C_M = 0,015 \text{ M}$) и смешивали их в антибатных соотношениях (от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R = V = \text{const}$). При этом суммарное число молей обоих компонентов в смеси всегда остается постоянным.

Измерение оптической плотности растворов комплексов проводили относительно дистиллированной воды при длине волны $\lambda = 750 \text{ нм}$, соответствующей максимальному поглощению. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора для системы: медь (II) – изониазид представлена на рис.2.

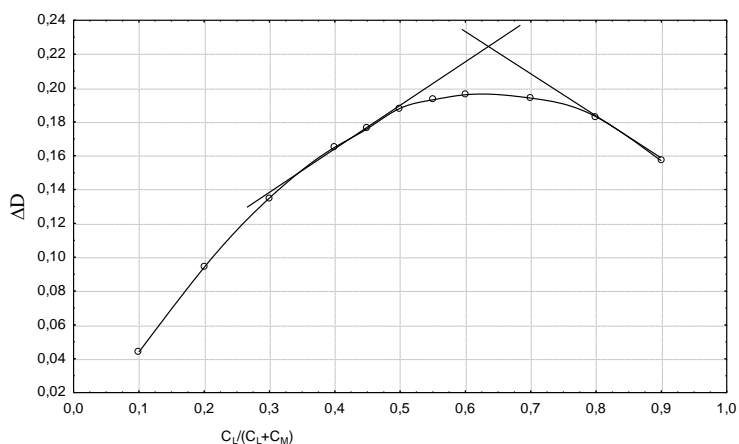


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора для системы: медь(II) – изониазид

Данные рис.2 показывают, что максимальное значение оптической плотности наблюдается для координационного соединения меди(II) с изониазидом при соотношении $[M]:[L]=1:2$.

С целью подтверждения полученных результатов нами было проведено определение состава комплекса методом переменных концентраций (молярных отношений) путем установления зависимости ΔD от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот.

Для определения состава комплекса, нами были измерены оптические плотности при постоянной концентрации ионов меди (II) и возрастающих концентрациях лиганда (изониазида). Растворы готовили в антибатных соотношениях при $C_M = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($V_M = 1 \text{ мл}$), $\lambda = 750 \text{ нм}$. Зависимость ΔD от C_L / C_M при постоянной концентрации ионов меди(II) C_M изображена на рис. 3.

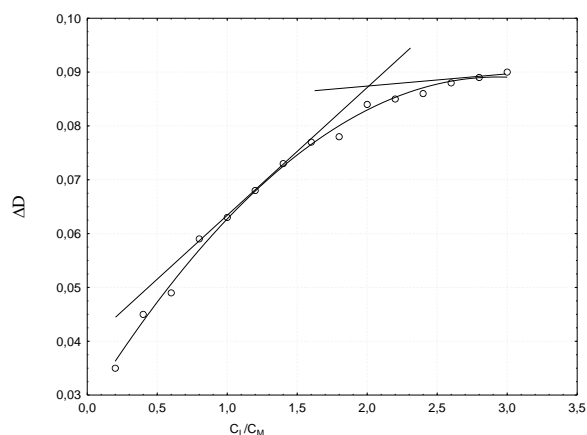


Рисунок 3. Кривая насыщения для комплекса меди (II) с изониазидом.

По перегибу на кривой насыщения (рис.3) молярное соотношение растворов составило $V_M : V_L = 1:2$, т.е. состав комплекса в системе медь(II) –изониазид соответствует $[M]:[L] = 1:2$. Таким

образом, полученные данные подтверждают результаты определения состава комплекса по методу изомолярных серий.

Метод сдвига равновесия применяли для исследования состава моноядерных комплексных соединений. Из выражения константы диссоциации комплекса MR_n следует, что при постоянной концентрации компонента M относительное изменение степени закомплексованности компонента M (сдвиг равновесия) находится в прямой зависимости от равновесной концентрации второго компонента R :

$$\lg \frac{[MR_n]}{[M]} = n \lg R$$

Полагая пропорциональную зависимость между изменением степени закомплексованности и изменением оптической плотности раствора, это уравнение прямо, без упрощающих допущений можно записать в такой форме:

$$\lg \frac{D_i}{D_{\text{пр}} - D_i} = n \lg[R]$$

или при наличии поглощения реагирующих компонентов:

$$\lg \frac{\Delta D_i}{\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D_i} = n \lg[R],$$

где $D_{\text{пр}}(\Delta D_i)$ – максимальное значение оптической плотности (или разности оптических плотностей), достигаемое в опытах в условиях «насыщения».

Изменение оптической плотности растворов комплекса меди(II) с изониазидом от объемных отношений по методу сдвига равновесия ($C_M = 0,1M$, $\lambda = 440$ нм). На основании полученных данных построен график (рис.4) в координатах $\lg \frac{\Delta D_i}{\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D_i} - \lg C_L$:

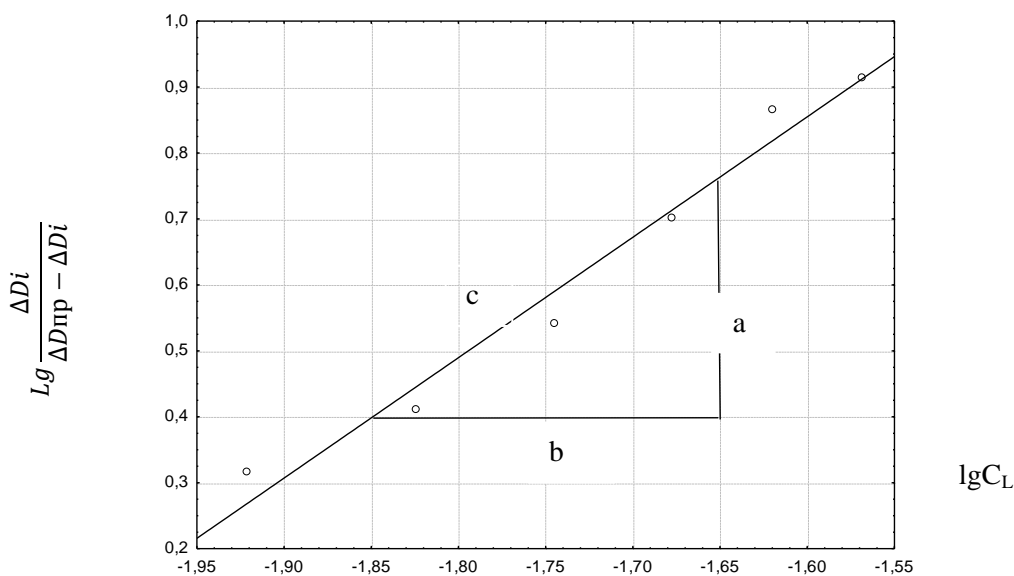


Рисунок 4. Зависимость $\lg \frac{\Delta D_i}{\Delta D_{\text{пр}} - \Delta D_i}$ от $\lg C_L$

По прямой на рис. 4 находим тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b} = \frac{3,6}{2} = 1,8; \quad n = \operatorname{tg} \alpha = 1,8$$

$$n \approx 2$$

Исходя из метода сдвига равновесия видно, что образуется комплекс в соотношении $M:L = 1:2$, что подтверждает результаты двух $\lg C_L$ этих методов определения состава исследуемого комплекса.

Величину константы устойчивости рассчитывали по изменению отклонения кривой обусловленного диссоциацией комплекса.

При изучении изомолярных серий растворов металла и реагента графическая зависимость в координатах $(\Delta D) = f(C_M/C_R)$ имеет различную форму в зависимости от степени диссоциации образующегося комплекса. Для расчета $K_{\text{нест}}$ необходимо определить оптические плотности; в условиях, если отсутствовала диссоциация, и в условиях, когда комплекс

частично диссоциирован. Для этого эксполировали начальные участки кривой пересечения. При этом ордината точки пересечения соответствует величине оптической плотности при отсутствии диссоциации комплекса ($D_{пр.}$), а максимум на экспериментально полученной кривой соответствует оптической плотности (D_{max}) в условиях опыта, когда комплекс частично диссоциирован. Пользуясь кривой изомолярных серий константу нестойкости можно определить по формулам:

$$K_{нест} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} (M:L=1:1); \quad K_{нест} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha} (M:L=1:2) \quad [7-10]$$

где C – концентрация металла в растворе, соответствующая максимальной оптической плотности при найденном соотношении $M:L$

α – степень диссоциации, которая определяется из выражения:

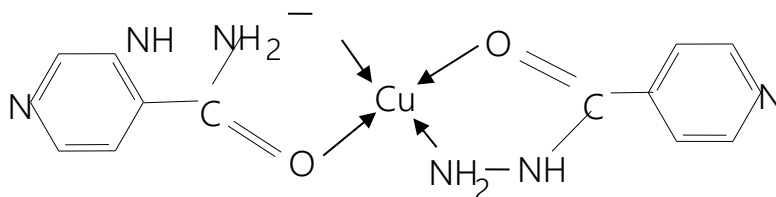
$$\alpha = \frac{D_{пр} - D_{max}}{D_{пр}}$$

Как видно из данных рис. 4 максимальное значение оптической плотности для координационного соединения медь(II) – изониазид наблюдается при соотношении $M:L = 1:2$. Константу нестойкости вычисляем по формуле, которая рассчитана для определения $M:L = 1:2$.

$$\alpha = \frac{\Delta D_{пр} = 0,227 \text{ (из рис.4)}}{D_{пр}} = \frac{0,227 - 0,196}{0,227} = 0,1366$$

$$C_M = \frac{3,6 \cdot 0,015}{10} = 0,0054; \quad K_{нест} = \frac{4\alpha^3 C^2}{1-\alpha} = \frac{4 \cdot 0,1366^3 \cdot 0,0054^2}{1-0,1366} = 0,00000034 = 3,4 \cdot 10^{-7}$$

На основании этих данных можно предположить, что синтезированный комплекс устойчив и имеет следующее строение:



Результаты работы позволяют расширить области и способы применения гидразидов кислот в фармакологии, включая транспорт определенных ионов в организме человека, и представляют интерес для целей селективного связывания ряда ионов в промышленных растворах. Координационные полимеры на основе изоникотиновой кислоты, характеризуются разнообразием свойств: каталитических, люминесцентных, магнитных, а также использование в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных оксидов металлов и нанокomпозитов при их термическом разложении. Выявленные в работе закономерности и некоторые особенности протекания процессов комплексообразования биологически важных металлов в воде представляют прогностическую ценность для более широкого круга объектов. Полученные подробные сведения о лигандном обмене в системе медь(II) - гидразид карбоновой кислоты представляются полезными при изучении биологической активности данных соединений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства координационных полимеров на основе изоникотинатов кадмия / М.С. Завахина [и др.] // Коорд. химия. – 2013. – №10. – С.211–217.
2. Payehghadr, M. Jhermolysis preparation af Cadmium(II) oxide nanoparticles from a new three-dimensional cadmium(II) supramolecular compound/M. Payehghadr, A. Mozsali // Журн.структур.химии. – 2010. – Т.51. – N1. – С.186–191.
3. 21-ая Чугаевская конференция по координационной химии, Киев, 10-13 июня, 2003. Тезисы докладов. Киев: Киевский университет 2003 - С.356.

4. Афанасьева Г.В. Комплексообразование и лигандный обмен в водных и водно-этанольных растворах меди(II) и никеля(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот / Г.В. Афанасьева, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.Р. Шакирова, Р.Р. Гарипов, Ю.И. Зявкина, А.В. Захаров // ЖОХ. - 2006 - Т.76, вып. 3. - С.365 - 374.

5. Шакирова А.Р. Комплексообразование никеля (II) и меди (II) с гидразидами бензойной, пара-метоксибензойной и изоникотиновой кислот в водно-этанольных растворах / А.Р. Шакирова, Т.И. Бычкова, Г.В. Афанасьева, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // XXI Межд. Чугаевск. конференция по координационной химии. Тез.докл. Киев, 2003 - С. 415.

6. Афанасьева Г.В. Состав и строение комплексных соединений меди(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот в водно-этанольных средах / Г.В. Афанасьева // Итоговая конференция им. Н.И. Лобачевского. Тез.докл. Казань, 2003. – С. 40.

7. Накамото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, пер. с англ., М., 1991. Э. Г. Тетерин.

8. Смит А. «Прикладная ИК – спектроскопия»: Пер с англ. М.: Мир, 1982 – 327 с.

9. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. «Практическое руководство по молекулярной спектроскопии»: Учебное пособие / Под ред. Бахишева Н.Г. – Л.: Издательство Ленинградского университета. 1980 - 136 с.

10. Егоров А.С. Инфракрасная Фурье-спектроскопия — электронное учебно-методическое пособие, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 2012.

STUDY OF COORDINATION PROPERTIES OF THE TRANSITION METAL OF COPPER AND ITS ABILITY TO COMPLEX FORMATION WITH BIOLIGAND – ISONIAZID

Hasanova Kh.M., Surakatova M.N.

The report provides data on the study of the nature of complex compounds of the transition metal copper (II) with bioligand — isoniazid. Coordinated copper compound (II) c Isoniazid obtained in solution, It has been identified and studied in solid form. Construction of the complex, Ways of Education, the nature of coordination in this work is established by the spectrophotometric method. Experimentally obtained, after mixing the solutions of copper salt (II) and isoniazid, the reaction mixture is colored yellow and characteristic absorption bands appear in the absorption spectra $\lambda_{max} = 750$ nm. During the research, the composition of the complex was established in the ratio of metal : ligand – 1 : 2. Based on the studies, the proposed structure of the complex copper compound (II) with isoniazid.

Keywords: coordinated connection, bioligand, optical density, spectrophotometric method, absorption spectrum, structure of the complex.

Сведения об авторах:

Гасанова Хадиджат Магомедовна

К.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической экологии; Дагестанский государственный университет,

E-mail: hmgas@mail.ru

Суракатова Марьям Нурмагомедовна

Студентка лечебного факультета; Дагестанский государственный медицинский университет

E-mail: mary.am18s@mail.ru

УДК 542.06

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В FOLIA MENTHAE PIPERITAE

Уранова Валерия Валерьевна,
Близняк Ольга Владимировна,
Лепёхина Ирина Евгеньевна

На сегодняшний день одним из востребованных направлений научных исследований является изучение растений, которые находят широкое применение в традиционной и народной медицине. Приоритетным является выделение из их сырья веществ, обладающих фармакологической активностью, что позволяет на их основе создавать высокоэффективные лекарственные препараты. В последнее время увеличилось количество публикаций, которые посвящены изучению фитохимического состава растительного сырья, определению его потенциально активных соединений, изучению мишеней и механизмов их действия. *Folia Menthae piperitae* являются фармакопейными, но интерес к исследованию данного растения до сих пор актуален. Установлено, что одним из важнейших направлений в фармакогнозии на сегодняшний день является изучение растительного сырья полученного, путем культивирования растений, поскольку зарослей дикорастущих культур с каждым годом становится значительно меньше. Поэтому целью настоящего исследования явилось проведение сравнительного анализа суммарного содержания экстрактивных веществ в *Folia Menthae piperitae* для аптечного, дикорастущего и культивируемого растительного сырья. В ходе исследования определено, что все изучаемое сырье соответствовало требованиям фармакопейной статьи «Мяты перечной листья» по показателям влажность, зола общая и нерастворимая в хлористоводородной кислоте. Установлено, что максимальное содержание экстрактивных веществ наблюдалось в сырье, которое было получено путем культивирования на территории Астраханской области.

Ключевые слова: лекарственное растительное сырье, биологически активные вещества, экстрактивные вещества, *Folia Menthae piperitae*, показатели качества, влажность, зола.

Введение. Изучение растений в качестве источников фармакологически активных веществ является одной из ключевых областей современной медицины [1-3]. Растения являются богатым источником биологически активных веществ (БАВ), которые могут быть применены для создания новых лекарственных средств или использованы в качестве сырья для производства фармацевтических препаратов. Процесс изучения растений как источников фармакологически активных веществ обычно начинается с поиска и выбора подходящего растения. Для этого проводятся анализ, включающий фармакологические и фитохимические исследования, а также изучение литературных источников традиционной и народной медицины. Современные технологии, основанные на изучении полимеразных цепных реакций, секвенировании ДНК и электрофорезе нуклеиновых кислот, позволяют получить актуальные данные для дальнейшего обоснования структурных процессов в клеточной инженерии и биотехнологии [4-6].

После выбора растения проводятся дальнейшие исследования, направленные на выделение, очистку и описание структурной характеристики фармакологически активных соединений. Далее проводятся эксперименты на животных и культурных моделях для изучения их фармакологической активности, токсичности и безопасности [2]. Сегодняшние исследования продолжают выявлять новые соединения, обладающие потенциальной медицинской ценностью,

в растениях, которые применяются в традиционной медицине, а также малоизученных представителей [1]. Согласно литературным источникам к ним относятся: гинкго билоба, женьшень, алоэ, куркума и многие другие. Таким образом, изучение растений в качестве источников фармакологически активных веществ имеет огромный потенциал для разработки новых лекарственных препаратов и улучшения здоровья людей. Это многогранный и динамично развивающийся процесс, который требует совместных усилий ученых со всего мира [5].

Одними из приоритетных для изучения растений являются растения рода *Lamiaceae*, к которым относится мята перечная (*Méntha piperíta*). Установлено, что перспективным направлением в фармакогнозии является изучение растительного сырья полученного, путем культивирования растений, поскольку зарослей дикорастущих представителей с каждым годом становится меньшее количество [6-8].

Листья мяты широко применяются в современной медицине благодаря своим фармакологическим свойствам. Главным активным компонентом мяты является ментол, который обладает спазмолитическим, противовоспалительным, бактерицидным и обезболивающим действием. Основными областями применения листьев мяты в медицине являются:

1. извлечения из листьев мяты широко используются для облегчения симптомов различных желудочно-кишечных расстройств. Установлено, что они могут помочь снизить спазмы кишечника, устранить газы, эффективны при синдроме раздраженного кишечника и пищеварительных расстройствах [4].

2. определено, что ментол, присутствующий в мяте, может помочь снять заложенность носа, облегчить кашель, уменьшить воспаление в горле и устранить неприятный запах изо рта [6].

3. зафиксировано, что лекарственные формы, полученные из листьев мяты имеют способность снижать интенсивность мигреневых и головных болей путем расслабления сосудов головного мозга и улучшения кровообращения.

4. изучено, что эфирные масла мяты имеют успокаивающий эффект на нервную систему и могут помочь снять напряжение и стресс.

5. известно, что использование эфирных масел, полученных из мяты, в массажной практике позволяет снять мышечные боли и снизить воспаления при артрите, благодаря местному анестезирующему эффекту растительного экстракта.

Важно отметить, что перед использованием мяты в медицинских целях следует проконсультироваться с врачом, особенно при наличии каких-либо хронических заболеваний или приеме других лекарственных препаратов. Использование мяты может вызывать нежелательные побочные эффекты у некоторых людей, такие как изжога или аллергические реакции. В целом, листья мяты являются распространенным и эффективным растительным лекарством, но всегда рекомендуется соблюдать осторожность и использовать их в соответствии с указаниями врача или фармацевтического работника [6, 9].

Установлено, что экстрактивные вещества мяты являются одними из наиболее известных и широко используемых в медицинской практике. Они извлекаются из листьев, а иногда и стеблей растения *Mentha*, в основном из видов *Mentha piperita* и *Mentha arvensis* [4, 7].

Согласно литературным данным, экстракты мяты широко используются в фармацевтической и пищевой промышленности, а также в косметическом производстве. Они добавляются в зубные пасты, жвачки, мятные конфеты, ментоловые масла и многие другие продукты. Установлено, что экстракты мяты обладают антимикробными свойствами, что делает их эффективными в борьбе с бактериями и грибами, а также способны оказывать противовоспалительное действие [10-14].

Определено, что ментол, содержащийся в экстрактах мяты, может оказывать легкое обезболивающее действие, поэтому мята широко используется в средствах для облегчения головных и мышечных болей. Кроме того, экстракты мяты также могут быть полезны при проблемах с пищеварением. Они способствуют улучшению перистальтики желудочно-кишечного тракта, а также обладают карминативным и спазмолитическим действиями [8-9].

Цель исследования. Провести сравнительный анализ суммарного содержания экстрактивных веществ в *Folia Menthae piperitae* для аптечного, дикорастущего и культивируемого растительного сырья.

Материалы и методы исследования. В качестве изучаемого материала использовали растительное сырье в виде листьев *Menthae piperitae*. Первым объектом являлся аптечный препарат (Красногорский завод ЛРС, Россия), вторым – дикорастущее сырье, собранное в Волгоградской области, а третьим заготовка, полученная методом культивации на территории Астраханской области. Заготовку, сбор и хранение материала проводили согласно требованиям Государственной фармакопеи последней редакции [16]. Исследование основных показателей качества (влажность, общая зола и нерастворимая в 10% HCl) осуществляли, используя действующие общие фармакопейные статьи: 1.5.3.0007, 1.2.2.2.0013.15, 1.5.3.0005. Определение суммарного содержания экстрактивных веществ (%) проводили согласно ОФС 1.5.3.0006.15 по методу 1 [15, 16]. Данный метод применяется для определения содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье, которые в последующем подвергаются процессу однократной экстракции. Сравнение полученных результатов выполняли, используя данные фармакопейной статьи (ФС) 2.5.0029.15 [16]. Испытания выполняли в пяти повторениях, результаты которых представили в виде $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$, где последнее обозначает доверительный интервал среднего. Обработку полученных данных проводили с использованием пакета «Statistica 10».

Результаты исследования и их обсуждение. В ходе исследования были определены некоторые показатели качества растительного сырья и содержания экстрактивных веществ в образцах аптечного препарата (табл. 1), дикорастущего (табл. 2) и культивируемого сырья (табл. 3). Установили, что процентное содержание влаги в исследуемых образцах соответствовало норме согласно ФС 2.5.0029.15 [16] – не более 14%.

Таблица 1.

Показатели качества и содержание экстрактивных веществ в аптечном препарате (Folia Menthae piperitae)

Влажность, %	Общая зола, %	Зола, нерастворимая в HCl, %	Экстрактивные вещества, %
10,5±0,63	7,9±0,53	1,7±0,14	40,1±3,07

Сравнение значений, показывающих содержание несгораемых остатков неорганических веществ, получившихся после сжигания и прокаливания сырья до постоянной массы при температуре около 550-650 °С, показало, что их значения также отвечали требованиям регламентирующей документации – не более 14%.

Таблица 2.

Показатели качества и содержание экстрактивных веществ в дикорастущем сырье (Folia Menthae piperitae)

Влажность, %	Общая зола, %	Зола, нерастворимая в HCl, %	Экстрактивные вещества, %
8,7±0,63	9,4±0,67	3,0±0,19	35,9±3,35

Анализ данных, отражающих содержание золы, нерастворимой в HCl, которая является остатком, полученном после обработки общей золы хлористоводородной кислотой и состоящей в основном из силикатов, продемонстрировал соблюдение предельно допустимой концентрации данного показателя – не более 6%.

Таблица 3.

**Показатели качества и содержание экстрактивных веществ в культивируемом сырье
(Folia Menthae piperitae)**

Влажность, %	Общая зола, %	Зола, нерастворимая в HCl, %	Экстрактивные вещества, %
11,3±0,92	6,5±0,49	1,5±0,12	54,1±4,17

Установили, что максимальное содержание экстрактивных веществ было характерно для культивируемого растительного сырья листьев мяты перечной в 1,4 раза относительно аптечного препарата и в 1,5 раза сравнительно с дикорастущим образцом.

Заключение. В ходе исследования определили, что культивируемое сырье содержало большее количество экстрактивных веществ сравнительно с аптечным и дикорастущим образцами, поэтому культивирование лекарственных растений является важным аспектом фармацевтической и медицинской индустрии. Оно обеспечивает возможность контролировать качество и стабильность сырья для производства лекарственных препаратов, что является важным, так как необходимо обеспечивать определенный уровень активных веществ в лекарственных препаратах для достижения желаемых терапевтических эффектов. Культивирование лекарственных растений позволяет исключить использование случайно собранных или контаминированных растений, которые могут содержать вредные или токсичные вещества. Это повышает безопасность и надежность лекарственных препаратов. Выращивание растений данным способом обеспечивает стабильность поставок сырья для фармацевтической и медицинской промышленности. Вместо сбора растений в диком виде, который может быть непредсказуемым и неравномерным, культивирование позволяет контролировать производство и обеспечивать необходимый объем сырья. Культивирование лекарственных растений может стать экономически важным источником дохода для местных сообществ и стран. Выращивание и продажа лекарственных растений создает рабочие места и стимулирует экономический рост. Получение растительного сырья данным способом может помочь снизить количество заготовленных неочищенных образцов. Устойчивое использование культурных растений позволяет сохранять природные ресурсы, так как целые популяции растений не приходится истреблять. В целом, культивирование лекарственных растений играет ключевую роль в обеспечении доступности, качества и безопасности лекарственных препаратов, а также в поддержании устойчивого развития фармацевтической и медицинской индустрии.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Distribution and use in folk medicine of plants of the genus yarrow (*Achillea* L.) / A. A. Manassova, A. Zh. Zholdasbay, F. A. Otarova [et al.] // Фармация Казахстана. – 2023. – No. 5. – P. 380-390. – DOI 10.53511/pharmkaz.2023.62.80.050.
2. Старостина, Н. П. Перспективы применения растений рода копеечник (*Hedysarum*) в медицине и фармации / Н. П. Старостина, Н. А. Дурнова // Дневник науки. – 2021. – No 4(52). – DOI 10.51691/2541-8327_2021_4_4.
3. Зиновьева, О. Д. Культивирование *in vitro* представителей рода *Nepeta* L / О. Д. Зиновьева, М. Ю. Чередниченко // Естественные и технические науки. – 2023. – No 3(178). – С. 39-42. – DOI 10.25633/ETN.2023.03.02.
4. Чудновская, Г. В. Оценка ресурсного потенциала полезных растений семейства *Lamiaceae* (Яснотковые) города Иркутска и Иркутского района / Г. В. Чудновская // Вестник ИрГСХА. – 2020. – No 97. – С. 115-124.
5. Представители семейства *Lamiaceae* Lindl. как источники лекарственного растительного сырья для получения нейротропных средств (обзор) / Е. В. Звездина, Ж. В. Дайронас, И. И. Бочкарева [и др.] // Фармация и фармакология. – 2020. – Т. 8, No 1. – С. 4-28. – DOI 10.19163/2307-9266-2020-8-1-4-28.

6. Фадеева, Н. А. Особенности возделывания мяты перечной в агроклиматических условиях Поволжья / Н. А. Фадеева, Н. А. Кириллов // Вестник Чувашского государственного аграрного университета. – 2023. – № 1(24). – С. 35-39. – DOI 10.48612/vch/h6px-vgdh-b434.

7. Гюльбякова, Х. Н. Фитохимическое исследование травы мяты садовой / Х. Н. Гюльбякова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 1-2(115). – С. 54-59. – DOI 10.23670/IRJ.2022.115.1.051.

8. Махамматова, С. Х. Химический состав мяты, её значение в производстве лекарств и применение в народной медицине / С. Х. Махамматова // Экономика и социум. – 2023. – № 4-1(107). – С. 715-718.

9. Влияние эфирных масел растений на психоэмоциональное состояние человека / А. М. Ярош, В. В. Тонковцева, П. Е. Григорьев [и др.] // Биология растений и садоводство: теория, инновации. – 2021. – № 4(161). – С. 93-102. – DOI 10.36305/2712-7788-2021-4-161-93-102.

10. Aimakov, O. A. Biological value of extractives of brown algae / O. A. Aimakov // Journal of Agriculture and Environment. – 2022. – No. 6(26). – DOI 10.23649/jae.2022.6.26.01.

11. Романова, Н. К. Влияние гидромодуля на выход экстрактивных веществ в плодово-ягодных морсах / Н. К. Романова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 8. – С. 232-234.

12. Близняк, О. В. Сравнительная характеристика содержания экстрактивных веществ *Hypericum perforatum* L., культивируемого на территории Астраханской области и аптечного препарата / О. В. Близняк, В. А. Кравченко, В. В. Уранова // Современная школа России. Вопросы модернизации. – 2021. – № 5(36). – С. 225-229.

13. Кутейникова, Е. С. Определение суммы экстрактивных веществ в листьях девичьего винограда (*Parthenocissus quinquefolia* (L.) Planch.) / Е. С. Кутейникова, А. А. Гудкова // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств : Сборник трудов 8-й Международной научно-методической конференции, Воронеж, 31 марта – 02 2022 года / Под общей редакцией А.С. Беленовой, А.А. Гудковой. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2022. – С. 323-327.

14. Худякова, Х. К. Состав безазотистых экстрактивных веществ многолетних трав // Сборник научных трудов Краснодарского научного центра по зоотехнии и ветеринарии. – 2021. – Т. 10, № 1. – С. 202-206. – DOI 10.48612/8441-rgk2-57en.

15. Государственная фармакопея XIV издание. – 2018. – Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>, свободный (дата обращения 12.06.2023).

16. Государственная фармакопея XV издание. – 2023. – Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>, свободный (дата обращения 15.12.2024).

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE CONTENT OF EXTRACTIVE SUBSTANCES IN FOLIA MENTHAE PIPERITAE

Uranova V.V., Blizniak O.V., Lepekhina I.E.

Today, one of the popular areas of scientific research is the study of plants, which are widely used in traditional and folk medicine. The priority is to isolate substances with pharmacological activity from their raw materials, which makes it possible to create highly effective drugs based on them. Recently, there has been an increase in the number of publications devoted to the study of the phytochemical composition of plant raw materials, the identification of its potentially active compounds, and the study of targets and mechanisms of their action. Folia Menthae piperitae are pharmacopoeial, but interest in the study of this plant is still relevant. It has been established that one of the most important areas in pharmacognosy today is the study of plant raw materials obtained by cultivating plants, since thickets of wild crops are becoming significantly smaller every year. Therefore, the purpose of this study was to conduct a comparative analysis of the total content of extractive substances in Folia Menthae piperitae for pharmaceutical, wild and cultivated plant materials. During

the study, it was determined that all the studied raw materials met the requirements of the pharmacopoeial article “Folia Menthae piperitae” in terms of moisture, total ash and insoluble in hydrochloric acid. It was established that the maximum content of extractive substances was observed in raw materials that were obtained by cultivation in the Astrakhan region.

Keywords: medicinal plant raw materials, biologically active substances, extractives, Folia Menthae piperitae, quality indicators, humidity, ash.

Сведения об авторах:

Уранова Валерия Валерьевна

Ассистент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: fibi_cool@list.ru

Близняк Ольга Владимировна

Студентка, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: olhabliznyak@yandex.ru

Лепёхина Ирина Евгеньевна

Студентка, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: irina.letuhina@yandex.ru

УДК 661.183.123

ПРИМЕНЕНИЕ КОАГУЛЯНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КОАГУЛЯЦИИ-ФЛОКУЛЯЦИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ И СТОЧНЫХ ВОД

Чжан Тинжуй

Представлено общее описание процесса коагуляции-флокуляции и его применения в очистке воды и сточных вод. Рассматривается и оценивается значение коагуляции-флокуляции с акцентом на дестабилизацию коллоидов, удаление неорганических и органических веществ, удаление металлов и анионов, а также удаление патогенных микроорганизмов. Обобщаются последние достижения в области коагуляции, эволюция коагуляционных реагентов. Простые, предварительно полимеризованные коагулянты, уже не являются достаточными. Потребность в более эффективных коагулянтах привела к разработке новых категорий коагулянтов путем введения различных добавок в структуру предварительно полимеризованных коагулянтов. Первые попытки появились около двадцати лет назад, когда было предложено использовать для этих целей кремнезем. В настоящее время спектр добавок расширился, включая органические соединения, такие как анионные, катионные или неионные полиэлектролиты, что привело к появлению новых композиционных коагулянтов. Тенденцией в области коагуляции в настоящее время является производство модифицированных композиционных коагулянтов, которые становятся все более сложными по составу, но и более эффективными по сравнению с традиционно применяемыми реагентами.

Ключевые слова: коагуляция; флокуляция; коагулянты; неорганические добавки; органические добавки.

В последнее время все более возрастает потребность в питьевой воде высокого качества, поскольку количество незагрязненных источников воды постоянно сокращается. Кроме того, критерии сброса сточных вод становятся все более строгими в соответствии с новым действующим законодательством, чтобы предотвратить загрязнение окружающей среды и/или заражение источников питьевой воды [1]. Поэтому понятно, что требуется более эффективная очистка воды и сточных вод.

В настоящее время процесс коагуляции-флокуляции широко используется для очистки воды и сточных вод благодаря своей простоте и экономичности и этот процесс является очень важным этапом очистки. Независимо от природы обрабатываемого образца (например, различные типы воды или сточных вод) и общей схемы очистки, коагуляция-флокуляция обычно включается либо как предварительный, либо как последующий этап обработки. Эффективность коагуляции-флокуляции сильно влияет на общую эффективность очистки, поэтому повышение эффективности этапа коагуляции, по-видимому, является ключевым фактором для повышения общей эффективности очистки.

Весь процесс коагуляции-флокуляции можно разделить на две отдельные процедуры, которые должны применяться последовательно. Первая процедура, называемая коагуляцией, представляет собой процесс дестабилизации данной коллоидной суспензии или раствора. Функция коагуляции заключается в преодолении факторов, способствующих стабильности системы (суспензии или раствора). В этих целях используются соответствующие химические вещества, обычно соли алюминия или железа, так называемые коагулянты. Вторая процедура, называемая флокуляцией, обеспечивает побуждение дестабилизированных частиц к сближению, контакту и образованию крупных агломератов, которые могут быть легче разделены, как правило, путем гравитационного осаждения [2]. Коагуляция обычно завершается за очень короткий

промежуток времени порядка 10 секунд, тогда как флокуляция обычно происходит в течение периода от 20 до 45 мин. В дальнейшем нам понадобится подробная классификация размеров частиц, загрязняющих воду, представленная в таблице 1 из монографии [2].

Как представлено в таблице 1, взвешенные вещества в воде и в сточных водах образуются в основном в результате эрозии почвы, растворения минералов, разложения растительности, а также в результате сброса бытовых и промышленных отходов.

Таблица 1.

Классификация материалов по размерам частиц [2].

Размер частиц (мм)	Классификация	Примеры	Общая площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{см}^3$)	Время, необходимое для осаждения 100 мм, если их удельный вес = 2,65
10 1 10^{-1}	Крупная дисперсия (видна невооруженным глазом)	Гравий, крупнозернистый песок, минеральные вещества, осажденные и флокулированные частицы, ил, макропланктон	6×10^{-4} 6×10^{-3} 6×10^{-2}	0,1 с 1 с 13 с
10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	Тонкая дисперсия частиц (видна под микроскопом)	Минеральные вещества, осажденные и флокулированные частицы, ил, бактерии, планктон и другие организмы	0.6 6 60	11 мин 20 часов 80 дней
10^{-5} 10^{-6}	Коллоидная дисперсия (субмикроскопическая)	Минеральные вещества, продукты гидролиза и осаждения, макромолекулы, биополимеры, вирусы	600 6000	2 года 20 лет
$<10^{-6}$	Раствор	Неорганические простые и сложные ионы, молекулы и полимеры, полиэлектролиты, органические молекулы, недиссоциированные растворители		

Для такой воды или сточных вод состав может состоять из взвешенных, растворенных органических и/или неорганических веществ, а также некоторых биологических организмов, таких как бактерии, водоросли или вирусы. Эти вещества ухудшают качество воды, снижая ее прозрачность (например, вызывая мутность или окраску), их необходимо удалять, поскольку они вызывают инфекции и переносят токсичные соединения, адсорбированные на их поверхности. Также при хлорировании воды органические вещества являются основой образования побочных продуктов дезинфекции.

Как показано в таблице 1, частицы с размером менее 10^{-5} мм можно отнести к коллоидам, а частицы с размером менее 10^{-6} мм - к растворам. Можно заметить, что с уменьшением размера увеличивается время, необходимое для оседания, вплоть до нескольких лет для некоторых ингредиентов растворов. Для частиц очень малых размеров единственным способом осаждения и последующего разделения является сближение, контакт и образование более крупных частиц, которые легче осаждаются. Однако эта процедура затруднена из-за одноименного отрицательного заряда частиц. Электростатические силы отталкивания удерживают частицы от сближения друг с другом, и суспензия характеризуется как стабильная, поэтому для оседания требуется длительный период времени.

Для ускорения времени отстаивания необходима дестабилизация, поэтому коагуляция играет важную роль. Дестабилизация получается с помощью одного или комбинации двух или более механизмов после добавления коагулянта [3]: 1) сжатие двойного электрического слоя; 2) адсорбция и нейтрализация заряда; 3) адсорбция и межчастичное соединение; 4) перемешивание в осадке при использовании избыточной дозы коагулянта.

После дестабилизации флокуляция способствует агрегации и образованию флоккул после добавления соответствующего флокулянта. Можно выделить два общих типа флокуляции: микрофлокуляция, при которой агрегация частиц происходит за счет теплового (броуновского) движения молекул жидкости, и макрофлокуляция, при которой агрегация частиц происходит за счет градиентов скорости и перемешивания в суспензии [3].

Коагуляция-флокуляция широко используется при очистке воды или сточных вод и является неотъемлемым этапом очистки воды для потребления человеком. Типичные области применения – это удаление/отделение коллоидов и взвешенных частиц, природных органических веществ или ионов металлов. При очистке сточных вод также дополнительно применяются такие методы, как удаление токсичных металлов, анионов, цвета, запаха.

Далее рассмотрим реагенты для коагуляции и начнем с металлических коагулянтов. Наиболее распространенным металлическим коагулянтом для очистки воды или сточных вод, является сульфат алюминия, который используется для очистки воды в течение последних десятилетий. Обычно его получают в результате реакции бокситовых руд с серной кислотой. В результате выпаривания воды получается сухой продукт, имеющий формулу $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$ с содержанием алюминия порядка 7 – 10 % и поставляется в виде порошка или жидкости.

Другим Al-коагулянтом является хлорид алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$), который поставляется в жидком виде и содержит порядка 10% алюминия и широко используется для кондиционирования осадков. Также известен алюминат натрия $NaAlO_2$, который поставляется в виде вязкой, сильнощелочной и коррозионной жидкости и содержит 13 % алюминия. Он редко используется самостоятельно, обычно применяется вместе с квасцами для получения определенных результатов, например, при очистке сильно окрашенных вод [2, 3].

Применение металлических коагулянтов широко распространено благодаря относительно низкой стоимости и простому способу применения. Однако они имеют ряд недостатков: необходимость корректировки значения pH до или после обработки; чувствительность к изменениям температуры; необходимость применения более высоких дозировок для хорошей нейтрализации заряда, а также чувствительность к специфическим характеристикам и составу образца и чрезмерное образование осадка.

Повышению эффективности процесса коагуляции-флокуляции посвящено несколько работ. После исследований в области химии воды и поведения простых Al-солей наметился путь повышения эффективности коагуляции-флокуляции посредством их полимеризации. В результате был получен ряд предварительно полимеризованных растворов алюминия, названных полиалюминиевыми хлоридами (PACl), полиалюминиевыми сульфатами (PAS) и полиалюминиевыми хлорсульфатами (PACS) с различной степенью полимеризации. Эти продукты, особенно первый из них (PACl), широко используются в мировой практике в течение последних десятилетий и спрос на них постоянно растет. Их свойства широко изучены, они более эффективны в меньших дозах, в более широких диапазонах pH, температуры и концентрации коллоидов, чем традиционные простые препараты, что приводит к более эффективной очистке, к по продуктивности, так и с экономической точки зрения [3].

Превосходство полимеризованных коагулянтов связано с различным распределением видов алюминия в полимеризованных растворах. Алюминий существует в водных растворах и при значениях $pH < 3$ в виде иона Al^{3+} . При увеличении значения pH ион алюминия начинает гидролизываться, при этом могут образовываться различные продукты. Гидролиз иона алюминия является чрезвычайно сложным процессом, включающим реакции гидролиза и полимеризации, что приводит к образованию не только различных мономерных, но и нескольких полимерных видов [4]. При использовании обычных коагулянтов эти реакции полностью неконтролируемы и эффективность коагуляции основана в большей степени на образовании $Al(OH)_3$ (pH 6,5-7) и в меньшей степени на нейтрализации заряда, поскольку реакции гидролиза протекают быстро и, следовательно, концентрация положительно заряженных ионов Al ограничена. В случае с PACl

предварительная полимеризация направлена на то, чтобы в определенной степени контролировать вышеупомянутые реакции.

При частичной нейтрализации раствора Al эти реакции могут протекать в той или иной степени и могут образовываться различные виды Al. Предполагается, что наиболее важной реакцией является реакция, приводящая к образованию $Al(OH)_4^-$. Эта анионная форма алюминия является предшественником создания полимерного Al_{13} [5]. Al_{13} со структурой ϵ -Кеггина ($AlO_4 Al_{12} (OH)_{24} (H_2O)_{12}^{6+,7+}$) является одним из многих возможных полимерных соединений PACl, таких как димеры (например, $Al_2(OH)_2^{4+}$), тримеры ($Al_3(OH)_4^{5+}$) и некоторые другие, даже большие, чем Al_{13} , то есть с более чем 13 атомами алюминия ($Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}^{18+}$), которые постоянно переходят из одной формы в другую [6]. Утверждается, что Al_{13} является наиболее стабильной формой алюминия в частично нейтрализованном растворе алюминия и считается, что им обусловлены улучшенные коагуляционные свойства PACl, т.е. повышенная способность нейтрализации заряда (коагуляция) и увеличенный размер молекул и способность к агрегации (флокуляция) [7]. К тому же, уменьшение содержания мономерного Al в пользу Al_{13} и других полимерных соединений устраняет реакции гидролиза и, следовательно, оказывают незначительное влияние на значение pH после обработки.

Производство предварительно полимеризованных коагулянтов включает в себя частичную нейтрализацию раствора Al раствором основания. На свойства конечного продукта могут влиять многие параметры: скорость добавления основания, скорость перемешивания, температура синтеза, присутствие других анионов (например, Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), время старения и т.д. Однако наиболее важным параметром считается молярное отношение концентрации связанного гидроксида к концентрации катионов металла (т.е. молярное отношение OH/Al), которое называют базисностью и используют для удобного описания степени полимеризации коагулянтов.

В результате недавних исследований появилось новое поколение реагентов для коагуляции. Характеристики предварительно полимеризованных коагулянтов, несмотря на улучшенные свойства, пока остаются низкими по сравнению с органическими полиэлектролитами при использовании в водоподготовке. В последнее время исследования в области коагуляции-флокуляции были направлены в основном на понимание поведения предварительно полимеризованных коагулянтов, таких как полиалюминий хлорид, и на дальнейшее улучшение их свойств. Основной причиной более высокой эффективности органических полимеров является их более высокая молекулярная масса m , что предполагает лучшие флокулирующие свойства. Увеличение молекулярной массы и размера предварительно полимеризованных коагулянтов рассматривается как путь к их дальнейшему улучшению.

Концепция улучшения заключается во введении различных добавок в предварительно полимеризованный коагулянт с целью получения однородного стабильного продукта с более высокой m и улучшенными показателями коагуляции-флокуляции. Проблема заключается в сочетании высокой эффективности и приемлемой рентабельности, что является основным для разработки новых продуктов. Были изучены различные добавки, которые можно разделить на две основные категории: неорганические и органические. Эти соединения и соответствующие продукты, полученные на основе алюминиевых коагулянтов, будут описаны ниже.

Рассмотрим неорганические добавки. Считается, что подходящей добавкой для улучшения флокуляционных свойств является полимеризованный кремнезем. В работе [8] отмечено, что при введении ионов металлов в раствор полимеризованной кремниевой кислоты молекулярная масса m продукта увеличивается, а соответствующая стабильность и коагуляционные характеристики улучшаются. В этом случае продукт представлял собой скорее неорганический металлополисиликатный флокулянт, где основным компонентом был кремнезем, чем предварительно полимеризованный неорганический коагулянт. В последнее время исследования были сосредоточены на включении кремнезема в предварительно полимеризованные металлические растворы с целью получения продуктов с большей молекулярной массой путем применения двух методов, т.е. либо путем введения полимеризованного кремнезема в предварительно полимеризованный металлический раствор, либо путем введения полимеризованного кремнезема в металлический раствор с последующей

полимеризацией. Первый метод называется композитной полимеризацией, а второй – сополимеризацией.

Полимеризованный кремнезем можно получить, если концентрация монокремниевой кислоты ($\text{Si}(\text{OH})_4$) в водном растворе превышает предел растворимости аморфного кремнезема, или иным способом, если временно перевести раствор в диапазон pH-концентраций пересыщения по отношению к аморфному кремнезему [9]. Избыток мономеров в растворе постепенно исчезает, образуя полимеры. Полимеры, или поликремниевая кислота, состоят из тетраэдров кремнезема, связанных между собой кремний-кислород-кремниевыми связями (например, $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O}$) [9]. Могут образовываться различные виды, например, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$ и т.д., причем на характер и степень их образования влияют температура, концентрация кремнезема, присутствие других ионов, значение pH и время выдержки. Могут присутствовать растворимые, внутренне гидратированные, полимерные кремниевые кислоты коллоидных размеров или дискретные частицы коллоидного размера. Наиболее важным параметром, влияющим на кинетику полимеризации кремнезема, является значение pH. В частности, считается, что полимеризация катализируется гидроксильными анионами и протекает очень быстро при нейтральном или слабощелочном диапазоне pH. При значении pH более 9 скорость реакции снижается. Кроме того, при старении полимеризация может привести к образованию более крупных агрегатов и к образованию геля (аморфного $(\text{SiO})_n$). Чтобы избежать гелеобразования и сохранить полисиликаты в растворимой форме, необходимо вывести раствор за пределы диапазона нерастворимости. Это может быть достигнуто путем подкисления раствора до значений pH 2-3. В частности, при pH около 2 скорость полимеризации достаточно замедляется и полисиликаты остаются стабильными в растворимой форме в течение нескольких дней [8-10].

На основании этих наблюдений и использования подходящего источника кремниевой кислоты, т.е. раствора силиката натрия или водного стекла, было предпринято несколько попыток ввести подкисленные полисиликаты в структуру предварительно полимеризованных коагулянтов. Смешанный продукт в случае алюминия называется хлоридом полиалюминиевого силиката, хотя его скорее следует отнести к категории коагуляционных реагентов, поскольку при различных комбинациях молярных соотношений OH/Al или Al/Si могут быть получены различные реагенты. Хлорид силиката полиалюминия показал более высокие показатели коагуляции, чем обычные или простые предварительно полимеризованные коагулянты при очистке воды и сточных вод [9, 11]. Лучшие показатели можно объяснить изменением в определенной степени состава коагулянтов. В частности, доказано, что введение кремнеземных цепей в структуру PACl увеличивает молекулярную массу компонентов коагулянта с образованием алюмосиликатных комплексов, что приводит к повышению агрегационной способности и образованию более плотных флокулов [9, 11].

Перейдем к органическим добавкам. Органические полиэлектролиты представляют собой типичные гидрофильные коллоиды и содержат определенные функциональные группы, которые могут быть ионизируемыми. Когда эти группы диссоциируют, молекулы полимера приобретают положительный или отрицательный заряд, поэтому их называют катионными или анионными полиэлектролитами, соответственно. Если ионизируемые группы отсутствуют, полимеры называются неионными [2]. В зависимости от происхождения их можно разделить на две основные категории: природные и синтетические полимеры. Природные полимеры (биополимеры) уже давно используются в качестве флокулянтов (биофлокулянты). Типичными примерами являются производные крахмала, которые предварительно желатинизированы и растворимы в воде. Это могут быть крахмалы, анионные окисленные крахмалы или катионные крахмалы, обработанные аминами. Другие классы включают полисахариды, такие как гуаровая камедь, танины, хитозан и альгинаты [3, 12].

Хотя природные полиэлектролиты не токсичны, и это их преимущество, более широкое распространение получило использование синтетических полиэлектролитов. Они более эффективны как флокулянты благодаря возможности контролировать такие свойства, как количество и тип заряженных единиц и молекулярный вес и они гораздо дешевле природных.

Синтетические органические полимеры получают либо путем гомополимеризации мономера, либо путем совместной полимеризации двух мономеров. Синтезом можно манипулировать для получения полимеров с различным размером (m), зарядовыми группами,

количеством зарядовых групп на полимерную цепь (плотность заряда) и различной структурой (линейной или разветвленной). Многие синтетические полиэлектролиты основаны на полиакриламиде и его сополимерах с полиакриловой кислотой. Типичными примерами являются гидролизованные полиакриламиды (анионные, $m \sim 10^4 - 10^7$ г/моль) и различные полиакриламиды (неионные, $m \sim 10^5 - 10^7$ г/моль) [12].

Органические полимеры обычно не используются в качестве первичных коагулянтов. Только в некоторых случаях для дестабилизации коллоидов (коагуляции) применяются катионные полиэлектролиты и, как правило, в сочетании с неорганическими солями металлов. В основном полимеры используются в качестве флокулянтов, тогда как неионные или анионные полиэлектролиты добавляются после добавления неорганического коагулянта [13]. Несмотря на эффективность, их использование сопровождается существенными недостатками, такими как увеличение стоимости очистки. Помимо стоимости самого продукта, которая выше, чем у неорганических солей, полимеры обычно поставляются в твердом виде, а значит, требуется отдельная установка для растворения, что еще больше увеличивает стоимость обработки. Кроме того, наличие остатков непрореагировавших мономеров приводит к остаточной токсичности обработанного образца.

Считается, что сочетание неорганической соли (коагулянта) и подходящего полиэлектролита (флокулянта) в одном реагенте, помимо эффективности очистки неорганической солью, повышает общую экономическую эффективность. Добавление флокулянта больше не потребуется, а введение полиэлектролита в структуру соли металла также значительно снизит возможную остаточную токсичность.

Эти предложения ведут к созданию модифицированных неорганических коагулянтов с органическими добавками, эта область находится в стадии исследования. Для этого могут быть использованы все вышеупомянутые заряженные или незаряженные полиэлектролиты, что по-разному сказывается на природе нового продукта. В частности, при введении катионного полиэлектролита в структуру предварительно полимеризованного металлического коагулянта в основном ожидается улучшение способности к нейтрализации заряда, а в меньшей степени и агрегационного эффекта. Более того, использование анионного полиэлектролита с более высокой молекулярной массой (по сравнению с катионным) еще больше улучшит способность к агрегации. Однако в этом случае анионный полимер должен обладать более слабой анионной силой заряда, чтобы не ухудшить в значительной степени нейтрализующую силу заряда комбинированного коагулянта. Не ионный полиэлектролит незначительно влияет на плотность заряда коагулянта, но значительно повышает флокулирующую способность. Ключевыми факторами, оказывающими сильное влияние на свойства комбинированного модифицированного коагулянта, являются заряд, m и содержание полиэлектролита.

Далее рассмотрим применение коагулянтов нового поколения. В работе [14] авторы представили превосходные характеристики при очистке воды хлорида силиката полиалюминия по сравнению с обычными или простыми предварительно полимеризованными коагулянтами. Показано, что включение полимеризованного диоксида кремния повышает способность к агрегации, поскольку продолжительность периода роста флокул уменьшается, а размер образующихся флокул увеличивается. Это улучшение эффективно компенсирует снижение способности коагулянтов к нейтрализации заряда из-за добавления кремнезема, так как коагуляционные характеристики PASiC были явно лучше, особенно в отношении остаточной концентрации Al. Преимущества PASiC в водоподготовке это более эффективная обработка с использованием меньших доз коагулянтов и более широкий диапазон pH, при этом концентрация Al, остающаяся в обработанном образце, значительно ниже.

Рассмотрим вопрос применения в очистке сточных вод силиката хлорида полиалюминия. В таблице 2 приведены результаты доочистки биологической предварительной очистки свалочных фильтратов с помощью коагуляции-флокуляции [15]. При построении таблицы 2 исходили из условий: начальная мутность 4,5 нефелометрических единиц мутности НЕФ (NTU), начальная абсорбция при 254 нм 2,740 и pH обработанного образца 8,6. Такие сточные воды трудно поддаются дальнейшей очистке, в основном из-за содержания в них биорефрактивной органики (гуминовых веществ). Эффективность PASiC (ОН/Al = 1, Al/Si = 15) сравнивается с соответствующими показателями обычного коагулянта (квасцы, ОН/Al = 0), а также двух простых,

предварительно полимеризованных, коагулянтов, широко используемого продукта с более высокой степенью полимеризации ($PACl-18$, $OH/Al = 1,2$) и приготовленного в лаборатории раствора $PACl$ с той же степенью полимеризации ($PACl_{lab}$, $OH/Al = 1$). В ходе экспериментов контролировались параметры: мутность, ультрафиолетовое (УФ) поглощение при 254 нм (соответствующее наличию природного органического вещества (ПОМ) и химическая потребность в кислороде (ХПК).

Таблица 2.

Сравнение показателей коагуляции для коагулянтов на основе Al при использовании в очистке сточных вод

Коагулянт	Удаление мутности (%), дозировка коагулянта (мг/л)			Абсорбция при 254 нм, удаление(%), дозировка коагулянта (мг/л)			ХПК удаление (%), дозировка коагулянта (мг/л)		
	50	100	300	50	100	300	50	100	300
Alum	65	72	0	16	29	39	30	51	61
$PACl-18$	83	88	77	18	31	70	31	46	73
$PACl_{lab}$	84	88	0	20	32	71	35	49	63
$PASiC$	86	90	94	19	33	74	32	51	77

Из таблицы видно, что наименее эффективным коагулянтом почти во всех случаях являются квасцы, а наиболее эффективным - $PASiC$. Наибольшая эффективность удаления по всем исследуемым параметрам достигается при использовании нового композитного коагулянта при наибольшей добавленной дозе (300 мг/л). Следует отметить, что при добавлении квасцов или $PACl_{lab}$ свыше 200 мг/л качество обработанной пробы ухудшалось за счет помутнения (обозначается как 0% удаления). Поэтому дальнейшее увеличение концентрации приводит к передозировке, обратимости явлений коагуляции и повторной стабилизации коллоидов. Однако в случае коагулянтов на основе кремнезема добавление даже 300 мг/л приводит к дальнейшему улучшению характеристик очищенных сточных вод (фильтрата), поэтому для этих коагулянтов возможно применение более высоких дозировок для получения лучших результатов очистки. Следует отметить, что для приготовления превосходного нового коагуляционного реагента на основе кремнезема необходимо уделить особое внимание степени полимеризации, содержанию кремнезема, а также способу приготовления, поскольку в ходе экспериментов было установлено, что в разных случаях наиболее эффективными могут быть композитные коагулянты с различными молярными соотношениями OH/Al и Al/Si или способами приготовления [11, 15]. В качестве примера на рис. 1 показано процентное удаление органических веществ, полученное путем измерения УФ-поглощения при 254 нм после обработки имитируемого образца сточных вод несколькими коагулянтами на основе полиалюминиевых силикатов с различным содержанием кремнезема (Al/Si 5-15, $Al/Si=0$ соответствует $PACl$).

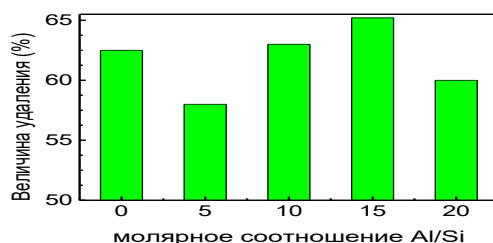


Рисунок. 1 – Устранение абсорбции после обработки образца синтетической сточной воды с помощью $PACl$ и нескольких реагентов на основе полиалюминийсиликатных хлоридов.

Концентрация коагулянтов 50 мг/л, начальная абсорбция при 254 нм 1,38, рН 7,45

Можно заметить, что не все композитные коагулянты более эффективны, чем $PACl$, а только те, которые имеют отношение Al/Si 10 или 15. Что касается новых композитных коагулянтов

с органическими добавками, то оценка их свойств коагуляции в водоподготовке началась достаточно недавно.

Таблица 3.

Сравнение показателей коагуляции для коагулянтов на основе полимеров при применении в водоподготовке

Коагулянт	Удаление мутности (%) дозировка коагулянта (мг/л)			Абсорбция при 254 нм, удаление (%) дозировка коагулянта (мг/л)			Остаточная концентрация Al , удаление(%), дозировка коагулянта (мг/л)		
	2	4	6	2	4	6	2	4	6
PAC _{lab}	94	97	97	70	73	79	150	172	178
PACPE	95	99	99	83	86	87	155	150	158

Таблица 3 составлена в условиях, когда начальная мутность 16,2 нефелометрических единиц мутности НЕФ (NTU), начальная абсорбция при 254 нм 0,120, pH обработанного образца 7,78. В таблице 3 приведены сравнительные результаты обработки модельной суспензии каолина и гуминовой кислоты (имитация воды поверхностного слоя) с помощью лабораторно приготовленного PACI (ОН/Al = 2) и композитного коагулянта, приготовленного с включением неионного полиакриламида в PACI (ОН/Al = 2). Этот специфический полимер используется в водоочистных сооружениях, соответствующее соотношение Al/Si (мг/л) в конечном продукте (PACPE) составляло 15. Эксперименты по коагуляции проводились с использованием того же PE в качестве флокулянта в случае PACI (в концентрации, равной 1/10 от концентрации PACI), в то время как в случае PACPE флокулянт не добавлялся. Оба исследуемых коагулянта эффективны для удаления мутности. Значительные различия наблюдаются в удалении абсорбции, где PACPE демонстрирует лучшие показатели. Можно заметить, что даже при относительно низкой дозировке коагулянта (2 мг/л) удаление абсорбции составляет более 80% при использовании PACPE, в то время как при использовании PACI соответствующее удаление составляет 70%.

Кроме того, остаточная концентрация Al значительно ниже в случае применения PACPE, особенно при дозировках 4 и 6 мг/л. Однако самое важное преимущество связано с количеством PE, используемого в обоих случаях. В частности, было замечено, что при использовании на 30% меньшего количества PE производительность PACPE была выше, чем соответствующая производительность PACI. Не только две стадии обработки (коагуляция-флокуляция) были объединены в одну, но и лучшая обработка получалась при меньшем количестве полиэлектролита, что указывает не только на превосходную эффективность коагуляции, но и на экономическую эффективность использования новых композитных коагулирующих агентов.

Улучшенные свойства композитных коагулянтов с полиэлектролитами могут быть связаны с лучшими флокуляционными свойствами по сравнению с обычными коагулянтами, как и в случае с PACiC.

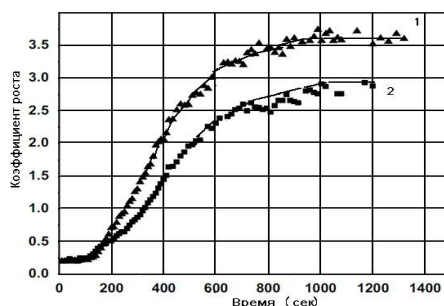


Рисунок 2 – Кинетика коагуляции коагулянтов на основе Al:
кривая 1 – для PACPE, кривая 2 – для PACI.

Рисунок 2 иллюстрирует результаты исследования кинетики коагуляции для вышеупомянутых в экспериментах по коагуляции предварительно полимеризованных и композитных коагулянтов [16]. На рис.2 показан рост флокул (представленный в виде значений

отношений, во сколько раз), относительно времени. Можно отметить два различных эффекта, вызванных добавлением PE в реагент PACl. Первый эффект связан со временем, необходимым для роста флокул, с так называемой лаг-фазой. Очевидно, что в случае композитного коагулянта лаг-фаза значительно ограничена. Второй эффект связан со степенью роста флокул, а именно с соответствующими максимальными значениями коэффициента роста, достигнутыми при использовании двух коагулянтов. Более высокие значения коэффициента роста указывают на больший размер флокул [16], поэтому можно сделать вывод, что при использовании композитного коагулянта образуются более крупные флокулы.

В заключение можно сделать следующие выводы. Применение нового поколения коагуляционных реагентов имеет преимущества относительно традиционных и простых предварительно полимеризованных коагулянтов. Включение добавок, неорганических или органических, приводит к увеличению молекулярной массы и размера компонентов, что эффективно компенсирует снижение способности новых коагулянтов к нейтрализации заряда. Они обеспечивают лучшую эффективность очистки, более низкую остаточную концентрацию металлов и более широкий диапазон эффективного значения pH, что является основными их преимуществами. В случае композитных коагулянтов с полиэлектролитами следует учитывать и экономические преимущества. Однако исследования в области коагуляции-флокуляции продолжаются. Необходима оптимизация условий приготовления, особенно в случае композиционных коагулянтов с органическими добавками, и определение специфических свойств, обеспечивающих превосходную эффективность коагуляции. Коагулянты с различными свойствами и/или содержанием добавок могут иметь различные области применения. Кроме того, в литературе постоянно появляются предложения по приготовлению новых реагентов, например, различные комбинации Al и Fe в одном реагенте и возможное добавление на втором этапе неорганического или органического соединения.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 14.03.2002, № 10 «О введении в действие Санпин «Зоны санитарной охраны источников водоснабжения и водопроводов питьевого назначения. СанПиН 2.1.4.1110-02» (Минюст РФ, 24 апреля 2002 г. № 3399).
2. Bratby, J., Coagulants, in Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, second ed., IWA Publishing, London, 2006, pp. 50-68.
3. J.C. Crittenden, et al. Coagulation, mixing and flocculation, in: Water Treatment: Principles and Design, second ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005, pp. 643-779.
4. Z. Jia, et al. Synthesis of polyaluminium chloride with a membrane reactor: operating parameter effects and reaction pathways, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 43, 2004, pp. 12-17.
5. Parker D.R. Formation of the "Al₁₃" tridecameric polycation under diverse synthesis conditions, Environmental Science & Technology, Vol. 26, 2002, pp. 914-921.
6. Bi S., et al. Studies mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminium salts in aqueous solution: correlations between the Core-links model and Cage-like keggin-Al₁₃ model, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 248, 2004, pp. 441-455.
7. Wang M., Muhammed M., Novel synthesis of Al₁₃-cluster based alumina materials, NanoStructured Materials, Vol. 11, 1999, pp. 1219-1229.
8. Hasegawa, T., et al. Characteristics of metal-polysilicate coagulants, Water Science & Technology, Vol. 23, 1990, pp. 1713-1722.
9. Chan, S. A review on solubility and polymerization of silica, Geothermics, Vol. 18, 1989, pp. 49-56.
10. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, 2000, pp. 3275-3281.
11. Zouboulis A.I. and Tzoupanos, N.D., Polyaluminium Silicate Chloride – a systematic study for the preparation and application of an efficient coagulant for water or wastewater treatment, Journal of Hazardous Materials, 2009, pp. 1379-1389.

12. Bache D., Gregory R. *Flocs in Water Treatment*, IWA Publishing, 2007, 296 p.
13. Kim, Y.H. (ed.), *Coagulants and Flocculants; Theory and Practice*, Tall Oaks Publishing, 1995, Littleton, USA, 85 p.
14. Zouboulis A.I., et al. *Inorganic Pre-Polymerised Coagulants: Current Status and Future Trends*, 3rd IASME/WSEAS International Conference, S. Nikolaos, Greece, 24-26 July 2007, pp. 292-300.
15. Tzoupanos N.D., et al. *Application of novel coagulant reagent (polyaluminium silicate chloride) post-treatment of landfill leachates*. *Chemosphere*, 2008, pp. 729–736.
16. Tzoupanos N., Zouboulis I. *Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents* 6rd IASME/WSEAS International Conference, Rhodes, Greece, August 20-22, 2008, pp. 309-317

THE USE OF NEW GENERATION COAGULANTS IN COAGULATION-FLOCCULATION PROCESSES IN WATER AND WASTEWATER TREATMENT

Zhang Tingrui

A general description of the coagulation-flocculation process and its application in water and wastewater treatment is presented. The importance of coagulation-flocculation is considered and evaluated with an emphasis on the destabilization of colloids, the removal of inorganic and organic substances, the removal of metals and anions, as well as the removal of pathogenic microorganisms. The latest achievements in the field of coagulation and the evolution of coagulation reagents are summarized. Simple, pre-polymerized coagulants are no longer sufficient. The need for more effective coagulants has led to the development of new categories of coagulants by introducing various additives into the structure of pre-polymerized coagulants. The first attempts appeared about twenty years ago, when it was proposed to use silica for these purposes. Currently, the range of additives has expanded to include organic compounds such as anionic, cationic or nonionic polyelectrolytes, which has led to the emergence of new composite coagulants. The current trend in the field of coagulation is the production of modified composite coagulants, which are becoming more complex in composition, but also more effective compared to traditionally used reagents.

Keywords: coagulation; flocculation; coagulants; inorganic additives; organic additives.

Сведения об авторах:

Чжан Тинжуй

Магистр,

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)

ЭКОЛОГИЯ

УДК 556.574

ХОЗЯЙСТВЕННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ И ФЕНОЛЬНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ

Булгаков Сергей Викторович

На примере Амурского ЦКК (Хабаровский край) рассматривается экономическая и экологическая ситуация до и после его закрытия. Дается краткая характеристика основных периодов его развития. Отмечается сложность утилизации отходов получения целлюлозы и её отбелки, особенно полученной сульфитно-варочным способом. Дается краткая характеристика и особенности работы очистных сооружений и рассеивающего выпуска сточных вод комбината. Отмечается трудность биоокисления производных ароматического характера (природного лигнина, лигносульфонатов, хлорлигнина и пр.) в очистных сооружениях и природной среде. Обозначаются основные механизмы биоразрушения лигноподобных веществ фенольного характера и некоторые особенности гидрологического режима р. Амур. Приводятся данные из открытых источников о накоплении и скорости биодegradации веществ подобных природному лигнину в водной среде.

Ключевые слова: сырьё, целлюлоза, лигнин, биодegradация, фенольная природа, грибы, бактерии.

В 1958 году на месте нанайского села Падали началось возведение Комсомольского целлюлозно-картонного комбината (ЦКК) – первого в дальневосточном регионе комплекса такого масштаба. В том же году с. Падали было переименовано в строящийся поселок Амурск, а возводимый комбинат назван Амурским ЦКК (АЦКК). В 1967 году на строящемся комбинате проведена первая варка сульфитной целлюлозы и первая очередь АЦКК стала выходить на проектную мощность – 110 тыс. т/год сульфитной целлюлозы по варке (рис. 1.) [1].



Рисунок 1. Амурский ЦКК (государственное предприятие)

В 1976 году было запущено производство небелёной сульфатной целлюлозы и крафт-картона, но на проектные показатели Амурский ЦКК выйти не смог, своё влияние оказала высокая экспортная направленность лесного комплекса Дальнего Востока – российским производителям не хватало древесины. Качественное елово-пихтовое сырьё в основном шло на производство сульфитной вискозной целлюлозы для химической переработки. На предприятие, стоящее посреди леса технологическую щепу доставляли по железной дороге с Архангельска. Вторая очередь – сульфатное производство, работало на некачественном сырьё и отходах лесозаготовки и деревообработки, так и не вышла на плановые показатели. Например, зимой 1980 года на Амурском ЦКК не было даже месячного запаса древесины и комбинат работал фактически «с

колёс». Не удивительно, что в 1985 году на Амурском ЦКК прямые убытки составили 4 млн. рублей (~ \$5,68 млн.) [2].

Амурский комбинат производил сульфитную вискозную целлюлозу (продавалась в Польшу, ГДР, Венгрию, Болгарию, Вьетнам, Южную Корею, Сингапур и Японию) и сульфатную ролевую целлюлозу, картон для плоских слоев гофрокартона, товары народного потребления, талловое масло и кормовые дрожжи. В конце 1980-х годов Амурский ЦКК ежегодно производил 105 тыс. тонн вискозной целлюлозы, обеспечивая до 40% ВВП Дальневосточного региона. Официально с 1967 года по май 1981 г. Амурский ЦКК произвел 2 млн. тонн вискозной беленой целлюлозы [3], и еще примерно столько же до своего закрытия (1994 год). По нормам технологического регламента сульфитную вискозную целлюлозу производили из древесины ели или смеси хвойных пород (80% ели + 20% пихты) имеющих влажность 30-40% (4,9 пл. м³/т целлюлозы).

В 1991 году в связи с ухудшением экономической ситуации в СССР Амурский ЦКК был переименован в производственное объединение «Амурскбумпром». В том же 1991 году официально прекратило существование такое государство как СССР и началось массовое акционирование и банкротство государственных предприятий. На производственном объединении «Амурскбумпром» производство было остановлено в 1994-м году. С целью его оживления в 1996 году производственное объединение преобразовано в открытое акционерное общество «Амурскбумпром» и был разработан план мероприятий по запуску ЦКК, но предприятие так больше и не заработало. Решением Арбитражного суда Хабаровского края в 1997 г. ОАО «Амурскбумпром» было признано банкротом и введено конкурсное управление. В 2003 году ОАО «Амурскбумпром» (Амурский ЦКК) официально прекратило своё существование. Современное состояние предприятия представлено на рис. 2.

При получении вискозной целлюлозы сульфитным способом образуются водорастворимые сульфо- и хлорпроизводные лигнина – вещества ароматического характера, и некоторое количество органических кислот, простых сахаров и других биогенных веществ. Утилизации подобных отходов является одной из наиболее острых проблем целлюлозно-бумажной промышленности. Соединения лигнина, являясь производными полициклическими аренов в природе разрушаются годами [4].



Рисунок 2. ОАО «Амурскбумпром» (после акционирования, 2009 г.)

Расчеты показывают, что с 1967 по 1994 годы Амурский ЦКК сульфитным способом произвел ~ 4 млн. тонн вискозной целлюлозы и, примерно 1,6 млн. тонн растворенных форм лигнина. Для их частичного обезвреживания на комбинате были построены сооружения биологической очистки сточных вод (120 т/сут по БПК₅) с прудом-накопителем и прудом-аэратором на 72 млн. м³ очищенных вод.

В естественных условиях утилизация лигнина происходит в основном в почве с помощью различных грибов, насекомых, земляных червей и бактерий, но прежде всего расщепителями природной ароматики являются аэробные грибы-базидиомицеты. Конечным продуктом разрушения лигнина является гумус, но его образование идет в присутствии растительных углеводов (целлюлоза, гемицеллюлозы) и очень медленно. Это объясняется наличием в составе лигнина фенольных групп, которые ингибируют действие большинства лигнолитических ферментов (энзимов), а также гидротермическими условиями и физико-химическими

свойствами среды. Известно, что в биоокислении лигнина грибами в основном участвуют лигнин- и Mn-пероксидазы, внеклеточная оксидаза (лакказа) и фенолоксидаза, а также ряд вспомогательных ферментов. Последние производят пероксид водорода необходимый для образования пероксидаз и активные формы кислорода (частицы-окислители). Это – пиранозооксидаза, глюкооксидаза, глиоксальоксидаза, алкгольарилоксидаза и целлобиозодегидрогеназа [5].

В природе обнаружено более 2000 видов грибов, вызывающих гнили древесины и, в первую очередь это грибы бурой, мягкой и белой гнили [6, 7]. Например, грибы белой гнили в процессе разрушения лигноцеллюлозы вырабатывают более десяти разных ферментов.

В результате биоокисления лигнина образуется много промежуточных продуктов, в том числе фенольной природы, таких как ванилин, сиреневый альдегид, п-гидроксibenзальдегид и др. Частично окисленный лигнин содержит больше фенольных (ОН) и карбоксильных (СООН) групп, мало метоксилов (ОСН₃), хорошо растворяется в воде и имеет темную окраску, по всем свойствам приближаясь к гуминовым кислотам [8]. Таким образом, биодegradация лигнина – это окислительный процесс, необходимым условием которого является хорошая аэрация среды и ограниченная концентрация фенолов: 0,025-0,05 % – для бактерий, до 1 % – для плесневых грибов. Без доступа кислорода грибы развиваться не могут, на что указывает хорошая сохранность древесины, пролежавшей долгое время в воде, что учитывают при хранении древесины. Влияние бактерий на деструкцию лигнина менее заметно.

В отличие от грибов анаэробные микроорганизмы эффективно работают с лигнином только в присутствии целлюлозы (соокисление, кометаболизм). При их воздействии имеют место в основном ограниченные, локальные, изменения макромолекулы лигнина без нарушения его структуры. В почве лигнолитические микроорганизмы разрушают лигнин за несколько лет. При создании оптимальных условий некоторые смешанные культуры микроорганизмов расщепляют лигнин на 40-55% через 15-20 суток. Например, в аэротенке, водорастворимые низкомолекулярные формы лигнина, образующиеся в производстве древесноволокнистых плит, распадаются в течение 3-5 суток. Столь высокая скорость трансформации данного лигнина объяснима хорошей аэрацией сточных вод, низкой степенью полимеризации органического вещества, присутствием большого количества целлюлоз-содержащих отходов (совместное окисление) и прочими регулируемые факторами.

В случае с Амурским ЦКК выделенный из древесины лигнин был представлен лигносульфонатами – биохимически трудноокисляемой группой веществ полиароматической природы, обладавшими поверхностно-активными свойствами. Для их полного окисления необходимо до 150-200 суток, что технологией очистки не предусмотрено. На станции биологической очистки ЦКК растворенный лигнин окислялся не более суток. Других способов очистки лигнинсодержащих сточных вод на Амурском ЦКК представлено не было. На практике в аэротенках очистных сооружений за 6-12 часов расщепляется примерно 7-8 % лигносульфонатов [9-11]. Таким образом несмотря на колоссальные вложения в очистные сооружения их эффективность оказалась ограничена окислительной способностью микроорганизмов активного ила (дегидрогеназной активностью) и за время работы ЦКК на очистных сооружениях было полностью утилизировано только 128 тыс. тонн органической части сульфитного лигнина. Основная же масса лигносульфонатов попала в реку Амур практически без трансформации (~ 1,47 млн. тонн), вызывая локальные изменения физико-химических показателей природной воды (цветности, pH, кислородного режима, поверхностного натяжения и др.).

Попадая в водоемы частично окисленный лигнин продолжает разрушаться с образованием большого количества простых фенольных и других соединений, в том числе летучих (фенол, метанол и др.). На этом фоне получают развитие фенолрезистентные бактерии утилизирующие фенолы в карбоновые кислоты. На эти реакции активно расходуется растворенный в воде кислород, что может вызывать полное обескислороживание среды и массовую гибель рыбы. Особенно это заметно в зимний период (заморные явления). В анаэробных условиях трансформация лигнина сильно замедляется и часто фиксируется вторичное загрязнение водной массы фенольными соединениями (их накопление). У воды и рыбы появляется характерный «фенольный» запах. Причиной этого явления считается

низкотемпературное ингибирование ферментных систем микробных сообществ участвующих в трансформации ароматических соединений [12, 13]. Нечто подобное отмечалось рыбаками в зимний период на реке Амур в конце 1990-х, когда вода и рыба источали запах «аптеки», а руки державшие такую рыбу невозможно было отмыть.

Сравнение анализа сточных вод Балахнинского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК), также производящего сульфитную целлюлозу, и, состава воды в реке Волга, показало наличие в речной воде вторичного загрязнения летучими фенолами в количестве 1,06 мг/м³, нелетучими – 2,54 мг/м³, тогда как в сточных водах БЦБК содержание фенолов составляла только 0,5-0,9 мг/м³. Содержание фенолов с увеличением глубины снижалось незначительно, причем их количество в поровых растворах донных отложений было в 7–22 раза выше, чем в массе воды [14]. Известно, что промежуточные продукты окисления лигнина могут связываться с минеральными частицами и ионами металлов (образовывать хелатные комплексы с железом, марганцем и др. металлами) и на долгое время становятся недоступными для микроорганизмов [15].

Учитывая неполное окисление растворенного лигнина сброс очищенных сточных вод с Амурского ЦКК в реку Амур проводился только в теплый период года (с мая по октябрь). Во время ледостава все сточные воды комбината и города Амурска аккумулировались в специальных прудах-накопителях (1110 га). За время работы предприятия в этих прудах накопился слой осадка активного ила толщиной до 2-х метров [16]. Рассеивающий выпуск протоки Галбон (русло старого Амура) – протяженность 13 км, ширина 500 м, глубина 5-6 м, должен был обеспечивать разбавление очищенных вод ЦКК непосредственно в протоке до её соединения с основным руслом реки Амур. Так как частично окисленный лигнин придавал очищенным сточным водам темную окраску, было установлено, что рассеивающий выпуск со своей задачей не справляется. Аэромониторинг экологической ситуации данной территории летом 1986 года выявил черные шлейфы неразбавленных сточных вод на протяжении 40 километров от места выпуска, вплоть до города Комсомольска-на-Амуре. Полное рассеивание сточных вод комбината происходило только за опорами Комсомольского моста через реку Амур.

Многолетние гидрологические наблюдения показали, что в маловодные годы (1968–71 и 1975) в реке Амур отмечался дефицит растворенного кислорода, особенно зимой. В этот период его среднее содержание в районе города Хабаровска составляло 4,1 мг/л (в марте 1970 – 1,8 мг/л). Хозяйственная деятельность и бытовые сточные воды только усугубляли эту ситуацию. В это же время на нижнем течении реки Амур (Нижний Амур) отмечались случаи массовой гибели рыбы (от города Хабаровск до устья). Например, после ледохода 1971 года на берегах реки между селами Мариинское и Тыр массово наблюдались погибшие сазаны, до 200 особей на 500 м берега. По неустановленным причинам погибло много разных видов рыбы, причем их внешний вид не свидетельствовал о дефиците кислорода [17]. Вполне вероятно это могло произойти в результате фенольного отравления продуктами разложения, как природного органического материала, попавшего в реку естественным путем, так и растворенного лигнина ЦКК, и не только.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Историческая справка / URL: <http://www.amursk.khv.ru> (дата обращения 13.07.2018).
2. История курса доллара в России: таблица курса валюты по всем годам с 1792 года / URL: <http://www.vsedela.ru/> (дата обращения 13.07.2018).
3. Амурский целлюлозно-картонный комбинат / URL: <https://cvarnou.livejournal.com/22343.html> (дата обращения 13.07.2018).
4. Яковлева Ю.Н. Оценка экологической опасности лигнинсодержащих соединений : дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Юлия Николаевна Яковлева; – Красноярск, 2005. – 123 с. // URL: <http://www.dissercat.com/content/otsenka-ekologicheskoi-opasnosti-ligninsoderzhashchikh-soedinenii#> (дата обращения 19.07.2018).
5. Моисеенко К.В. Лакказы и лигнолитические пероксидазы дереворазрушающего гриба *Trametes hirsute*: эволюция, транскрипция, секреция и участие в процессах биодеструкции

: дисс. ... канд. биол. наук : 1.5.4. Биохимия / Константин Валерьевич Моисеенко; – Москва, 2023. – 95 с.

6. Крейцберг. З.Н. Изменение микроструктуры клеточной оболочки трахеид ели и волокон либриформа березы под действием грибов бурой гнили / З.Н. Крейцберг, В.Н. Сергеева, Н.Р. Озолина // Известия Акад. наук Латвийской ССР. 1976. № 11. С. 97–111.

7. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б. Научные основы экобиотехнологии : учеб. пособие / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова. – М.: Мир, 2006. С. 408–410).

8. Ковалев И.В. Биохимия лигнина в почвах : дисс. ... д-р. с.-х. наук : 03.02.13 / Иван Васильевич Ковалев; – Москва, 2015. – 447 с. // URL: <http://libed.ru/dissertatsiya/925100-2-biogeohimiya-lignina-pochvah.php> (дата обращения 19.07.2018).

9. Непенин Н. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы. Изд. 2-е, перераб. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 624 с.

10. Сапотницкий С. А. Использование сульфитных щелоков. Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 224 с.

11. Гимашева Р. Г. Использование в биотехнологии углеводов ресурса сульфитных щелоков в отрасли / Гимашева Р. Г., Сапотницкий С. А // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1989. № 3. С. 29–31.

12. Каретникова Е.А. Оценка экологического риска фенольного загрязнения водных экосистем. : дисс. ... канд. биол. наук : 03.00.16 / Елена Анатольевна Каретникова; – Хабаровск, 2002. – 135 с. // URL: <http://www.dissercat.com/> (дата обращения 19.07.2018).

13. Сычева Е.В. Критерии оценки экологического риска воздействия фенолов на водную экосистему / URL: https://cyberleninka.ru/viewer_images/14212472/f/1.png (дата обращения 25.07.2018).

14. Крыленкова Н.Л. Ароматические и полициклические ароматические соединения в водной системе Ладожское озеро-река Нева-Невская губа-восточная часть Финского залива: на примере фенолов и 3,4-бензпирена : дисс. ... канд. географ. наук : 25.00.36 / Наталия Львовна Крыленкова; – Санкт-Петербург, 2004. – 199 с. // URL: <http://www.dissercat.com/content/aromaticheskie-i-politsiklicheskie-aromaticheskie-soedineniya-v-vodnoi-sisteme-ladozhskoe-oz#ixz z5MKgrT1gW> (дата обращения 19.07.2018).

15. Schnitzer M. Soil organic matter – the next 75 years // Soil Sci. 1991. V. 151. № 1. P. 41–58.

16. План развития городского поселения «Город Амурск» на 2011-2015 годы / URL: www.amursk.khv.ru/file/plan_2011-2015.doc (дата обращения 26.07.2018).

17. Шестеркин В.П. Зимний гидрохимический режим Амура // Вестник ДВО РАН. 2007. № 4. С.35–43.

18. Воронов Б.А., Махинов А.Н. Современное состояние водных ресурсов Дальнего Востока и их антропогенное преобразование // 100-летие Камчатской экспедиции Рус. геогр. о-ва 1908–1910 гг.: мат-лы Всерос. науч. конф. Петропавловск-Камчатский, 22–27 сентября Камчатский: Рос. акад. наук, отд-ние наук о Земле РАН, Дальневост. отд-ние РАН, Ин-т вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Рус. геогр. о-во, Правительство Камч. Края, 2009. С. 40–48. (URL: http://www.kscnet.ru/ivs/slsecret/konf_r/sbornik/pdf28.pdf (дата обращения 31.07.2018).

ECONOMIC ACTIVITY AND PHENOLIC POLLUTION OF THE AQUATIC ECOSYSTEM

Bulgakov S.V.

The economic and environmental situation before and after its closure is considered on the example of the Amur Central Committee (Khabarovsk Territory). A brief description of the main periods of its development is given. It is noted, that it is difficult to dispose of waste from the production of cellulose and its bleaching, especially obtained by the sulfite-cooking method. A brief description and features of the work of the treatment facilities and the dispersing wastewater discharge of the plant are given. The difficulty of biooxidation of aromatic derivatives (natural lignin, liginosulfonates, chlorlignin, etc.) in wastewater treatment plants and the natural environment is noted.

The main mechanisms of biodegradation of lignin-like substances of a phenolic nature and some features of the hydrological regime of the Amur River are outlined. Data from open sources on the accumulation and rate of biodegradation of substances similar to natural lignin in the aquatic environment are presented.

Keywords: raw materials, cellulose, lignin, biodegradation, phenolic nature, fungi, bacteria.

Сведения об авторах:

Булгаков Сергей Викторович

К.т.н., доцент, доцент кафедры,

«Химия и химические технологии» Тихоокеанского государственного университета,

г. Хабаровск

E-mail: Bulgakov62@mail.ru

УДК 621.311.

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНТЕГРАЦИИ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТАНОВОК В ГОРОДСКУЮ ИНФРАСТРУКТУРУ

**Ибрагимова Элина Игорьевна,
Белякова Ольга Ивановна,
Бондаренко Светлана Иосифовна**

Эта научная статья исследует потенциал солнечных фотоэлектрических установок (СФУ) в контексте их интеграции в городскую инфраструктуру с целью улучшения экологической эффективности. Авторы обсуждают различные методы интеграции, включая размещение на крышах зданий, интеграцию в фасады и использование солнечных уличных фонарей. Экологические выгоды, такие как снижение выбросов углерода, улучшение качества воздуха и повышение устойчивости к изменению климата, рассматриваются в контексте применения солнечных технологий в городской среде. В заключении подчеркивается важность сотрудничества между правительственными органами, предприятиями и обществом для поддержки и развития солнечных решений в урбанистической среде.

Ключевые слова: *солнечные фотоэлектрические установки, городская инфраструктура, экологическая эффективность, устойчивое развитие, солнечные панели.*

Современные города, сталкиваясь с растущими вызовами экологической устойчивости и энергетической эффективности, все чаще обращают внимание на интеграцию солнечных фотоэлектрических установок (СФУ) в свою инфраструктуру. Солнечная энергия, как чистый и возобновляемый ресурс, предоставляет уникальные возможности для городов стремиться к более устойчивому будущему.

С ростом населения и увеличением городской застройки, вопросы энергоснабжения и его экологического воздействия становятся ключевыми приоритетами. В данном контексте, интеграция солнечных фотоэлектрических установок в городскую инфраструктуру представляет собой перспективное решение, обеспечивая устойчивость, снижение выбросов углерода и сокращение зависимости от традиционных источников энергии.

Итак, солнечная энергия, считаемая одним из наиболее обещающих источников возобновляемой энергии, занимает центральное место в стремлении обеспечить чистую источниковую энергию для устойчивого будущего. Этот невероятно богатый источник энергии предлагает множество преимуществ и является ключевым элементом в снижении воздействия человеческой деятельности на окружающую среду [10, с. 254].

В отличие от традиционных источников энергии, таких как углеводороды и уголь, солнечная энергия не производит выбросы парниковых газов и других загрязнений атмосферы. Это позволяет снизить отрицательное воздействие на климат, улучшить качество воздуха и уменьшить зависимость от неустойчивых источников энергии.

Внедрение солнечных технологий способствует созданию новых рабочих мест и стимулирует экономическое развитие. Кроме того, использование солнечной энергии уменьшает зависимость от импорта традиционных видов топлива, способствуя энергетической независимости государств и регионов. Развитие солнечных технологий стимулирует инновации и технологический прогресс. Непрерывные исследования в этой области направлены на повышение эффективности солнечных установок, снижение затрат и расширение сферы их применения. Солнечная энергия является неотъемлемой частью пути к устойчивому энергетическому будущему.

Эффективность СФУ обуславливается рядом факторов, подчеркивающих ее особенность среди остальных источников энергии. В первую очередь, это конверсионная эффективность. То есть, конверсионная эффективность измеряет способность солнечных фотоэлектрических установок преобразовывать солнечный свет в электрическую энергию. Технологии современных солнечных панелей обладают высокой конверсионной эффективностью, часто превышающей 20%. Непрерывные исследования направлены на увеличение этой характеристики с целью повышения общей эффективности установок. В данном процессе световые кванты (фотоны) солнечного света воздействуют на полупроводниковый материал, вызывая высвобождение электронов и создание пары электрон-дырка [2, с. 29].

Этот физический процесс можно представить химической формулой:



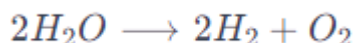
где $h\nu$ обозначает энергию фотона, а S представляет полупроводник. В результате этого процесса возникает электрический ток, который затем используется для производства электроэнергии.

Основные типы полупроводников, используемых в солнечных панелях, включают кремний (Si), кадмий теллурид (CdTe), аморфный кремний (a-Si), и другие. Выбор материала солнечной ячейки существенно влияет на конверсионную эффективность установки, поскольку различные материалы имеют разные энергетические характеристики и коэффициенты поглощения света.

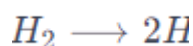
Непрерывные исследования в области новых материалов и усовершенствования процессов фотоэлектрической конверсии направлены на повышение конверсионной эффективности, что содействует более эффективному использованию солнечной энергии для производства электроэнергии.

Далее идет термическая эффективность, которая подразумевает, что солнечные установки могут также использоваться для термальной генерации энергии. Термическая эффективность измеряет способность системы преобразовывать солнечный свет в тепловую энергию. Это особенно актуально в солнечных тепловых электростанциях, где солнечная энергия используется для нагрева рабочего вещества, приводящего турбины.

Один из наиболее распространенных методов - это концентрация солнечного света для нагрева рабочего вещества, часто представленного жидкостью или маслом. Процесс можно представить следующей химической формулой:



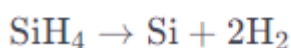
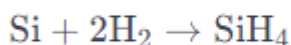
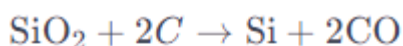
В данном случае, солнечный свет разлагает воду (H_2O) на молекулы водорода (H_2) и кислорода (O_2). Полученный водород может быть использован как топливо для производства тепловой энергии.



Этот водород может в дальнейшем служить для питания тепловых генераторов, создавая высокотемпературное рабочее вещество для преобразования тепла в электроэнергию. Этот фототермальный процесс представляет собой ключевую часть технологии тепловых солнечных электростанций, повышая эффективность процесса генерации энергии.

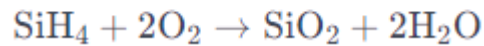
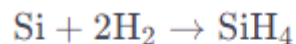
Наконец, эффективность производства и утилизации, процесс которого сопровождается минимальным выбросом вредных веществ в окружающую среду. Химические процессы, связанные с производством и утилизацией солнечных фотоэлектрических установок, играют важную роль в оценке их общей эффективности [4, с. 50].

Процесс изготовления кристаллов кремния, используемых в солнечных панелях, включает химические реакции, такие как:



Эти реакции требуют энергии, но при правильной оптимизации производства могут существенно снизить общий воздействие на окружающую среду.

По завершении жизненного цикла солнечных панелей, их утилизация также представляет химический аспект. В процессе рециклинга кремниевых ячеек проводятся химические процессы:



Эффективное управление процессом утилизации солнечных панелей помогает уменьшить экологические последствия и обеспечивает более устойчивое использование ресурсов. Получается, использование химических процессов в производстве и утилизации солнечных фотоэлектрических установок является важным компонентом оценки их общей эффективности. Современные технологии и методы позволяют минимизировать отрицательное воздействие на окружающую среду и способствуют созданию более устойчивой энергетической инфраструктуры.

Для оценки эффективности и воздействия интеграции солнечных фотоэлектрических установок (СФУ) в городскую инфраструктуру проводятся тщательные методы сбора данных, включающие измерение выработки энергии и анализ выбросов CO₂ и других загрязнителей. Ниже представлено описание этих методов [7, с. 11].

Например, атмосферные измерения. Измерения содержания CO₂ (2CO₂), оксидов азота (NO_x), диоксида серы (SO₂) и других загрязнителей проводятся с использованием атмосферных мониторов. Математически, концентрация загрязнителей (C) может быть определена как отношение объема загрязнителя (V) к объему атмосферного воздуха (V_{воздуха}) в конкретной локации:

$$C = \frac{V}{V_{\text{воздуха}}}$$

Используя уравнения диффузии, такие как уравнение Фика, можно моделировать перемещение загрязнителей в атмосфере. Уравнение Фика для одномерного случая записывается как:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

где J - поток загрязнителя, D - коэффициент диффузии, C - концентрация загрязнителя, x - координата вдоль направления диффузии.

Измерения проводятся на разных высотах (hh) и местоположениях (x) для получения комплексной картины распределения загрязнителей в атмосфере. Математически, это может быть представлено как функция концентрации от времени (t) и координат (hx,h):

$$C = f(t, x, h)$$

Моделирование Эмиссий – компьютерные модели выбросов CO₂ и других загрязнителей используют уравнения, описывающие процессы их образования и распространения. Например, уравнение массового баланса для источника выбросов (E) в окружающую среду (C выброс, V_{выброс}, V_{воздуха}):

$$C_{\text{воздуха}} = \frac{E}{V_{\text{воздуха}}}$$

Использование математических формул в базовых измерениях и моделировании выбросов обеспечивает более точное и количественное понимание изменений в содержании загрязнителей в атмосфере до и после интеграции солнечных установок. Эти методы анализа позволяют более точно определить воздействие солнечных технологий на окружающую среду.

Итак, интеграция солнечных технологий в городскую инфраструктуру представляет собой важный шаг в направлении устойчивого энергетического будущего. Ниже представлены три ключевые технологии интеграции, способствующие эффективному использованию солнечной энергии в городской среде [8, с. 110].

– Интегрированные солнечные панели представляют собой инновационный подход к использованию солнечной энергии, объединяя в себе технологические преимущества с эстетическими решениями. Эти панели интегрируют фотоэлементы непосредственно в

различные элементы городского ландшафта и архитектуры, что позволяет использовать солнечную энергию без изменения внешнего вида окружающей среды. Интегрированные солнечные панели встраиваются в различные архитектурные элементы, такие как фасады зданий, окна, навесы, стеклянные перегородки, беседки и другие поверхности. Они становятся неотъемлемой частью дизайна, не нарушая эстетику окружающей среды. Используют современные технологии фотоэлектрических элементов, такие как кремниевые или тонкие пленочные солнечные ячейки, для максимальной эффективности конверсии солнечного света в электроэнергию.

Принцип работы данных панелей включает химические процессы, происходящие в полупроводниковых материалах, таких как кремний.

Поглощение Фотонов:

Когда солнечный свет, состоящий из фотонов, попадает на интегрированные солнечные панели, фотоэлементы внутри материала поглощают энергию от световых квантов. $h\nu + \text{фотон} + \text{электрон в зоне валентности} \rightarrow \text{возбужденный электрон}$

Генерация Электронно-Дырочных Пар:

В полупроводниковых материалах, таких как кремний, атомы образуют кристаллическую структуру с валентными электронами, которые обычно находятся в зоне валентности. Поглощение фотона может высвободить электрон из зоны валентности, образуя электронно-дырочную пару. Фотоэффект: $h\nu \rightarrow E_k + \text{электрон} + \text{дырка}$

Движение Электронов и Дырок:

Возбужденные электроны и дырки начинают двигаться под воздействием электрического поля внутри полупроводника. Электроны направляются к электроду с отрицательным зарядом (катоде), а дырки – к электроду с положительным зарядом (аноду).

Движение электрона: электрон $\xrightarrow{\text{электрическое поле}}$ электрод (катод)

Движение дырки: дырка $\xrightarrow{\text{электрическое поле}}$ электрод (анод)

Поток Электронов:

Под действием электрического поля электроны и дырки образуют электрический ток, который может быть собран для использования в электрических цепях. Этот электрический ток представляет собой поток электронов в результате фотоэлектрического эффекта. Поток электронов: электрон+дырка \rightarrow электрический ток

Замыкание Электрической Цепи:

Когда интегрированные солнечные панели соединены с электрической цепью, поток электронов создает электрическую энергию, которая может быть направлена на использование в различных устройствах или подключена к электросети.

Замыкание цепи: электрический ток $\xrightarrow{\text{электрическая цепь}}$ работа

Интегрированные солнечные панели предоставляют уникальные возможности для создания гармоничной симбиоза между архитектурой и солнечной энергией в городской среде. Эстетика, функциональность и энергоэффективность становятся ключевыми аспектами при проектировании таких инновационных решений [6, с. 104].

Интеграция в Фасады: Интегрированные солнечные панели могут стать неотъемлемой частью архитектурных фасадов, создавая геометрически интересные узоры или равномерные поверхности, которые при этом генерируют энергию.

Стеклянные Перегородки: Прозрачные солнечные панели могут быть интегрированы в стеклянные конструкции, предоставляя возможность совмещения функции остекления с эффективной генерацией энергии.

Цветные Варианты: Интегрированные солнечные панели доступны в различных цветах и оттенках, что позволяет архитекторам и дизайнерам интегрировать их в городскую среду, сочетаясь с цветовой гаммой зданий и окружающей инфраструктуры.

Арт-Объекты: Интегрированные солнечные панели можно использовать для создания художественных инсталляций и арт-объектов, что делает их не только источником энергии, но и элементом городского искусства.

Кастомизированные Решения: Интегрированные солнечные панели обладают высокой гибкостью в форме и размере. Это позволяет создавать кастомизированные решения, адаптированные к конкретным архитектурным проектам и дизайнерским задумкам.

Интеграция с Ландшафтом: Солнечные панели могут становиться неотъемлемой частью городского ландшафта, интегрируясь в парки, скверы и общественные места, придавая им не только функциональность, но и уникальный внешний вид.

Солнечные Парковочные Каркасы: Интегрированные солнечные панели могут служить не только источником энергии, но и создавать уютные парковочные зоны, обеспечивая тень для автомобилей.

Солнечные Скамейки и Столы: Мебель с интегрированными солнечными панелями может быть размещена в городском пространстве, предоставляя возможность отдыха и одновременно заряжая электронные устройства.

Световые Эффекты: Интегрированные солнечные панели могут быть использованы для создания интерактивных световых эффектов, изменяющихся в зависимости от времени суток или событий.

Образцы Информации: Интегрированные солнечные панели могут служить не только энергетическим источником, но и поверхностью для вывода информации, например, о погоде или событиях в городе.

Архитектурные и дизайнерские решения для интегрированных солнечных панелей создают гармоничное сочетание между функциональностью, устойчивостью и визуальным восприятием в городской среде. Эти инновационные решения не только обеспечивают энергией, но и придают уникальный облик городскому пространству.

Итак, интегрированные СФУ играют важную роль в снижении выбросов углекислого газа (CO₂) и других вредных веществ в окружающую среду. Эти технологии предоставляют устойчивые и энергоэффективные решения, которые способствуют переходу к чистой источниковой энергии и улучшению качества воздуха в городской среде.

Интегрированные солнечные панели позволяют генерировать электроэнергию без выбросов парниковых газов или других загрязнителей в процессе производства энергии. Это существенно снижает общий вклад в атмосферные выбросы.

Использование солнечной энергии снижает зависимость от традиционных источников энергии, таких как уголь, нефть и природный газ, которые являются основными источниками выбросов CO₂. Это способствует более устойчивой энергетической системе.

Интегрированные солнечные панели могут быть встроены в городскую инфраструктуру, такую как здания, мосты, автобусные остановки и другие объекты. Это обеспечивает непрерывную генерацию энергии вблизи мест потребления, минимизируя потери при транспортировке.

Интегрированные солнечные панели могут быть использованы на транспортных средствах, таких как автобусы, поезда и автомобили. Это не только уменьшает энергозатраты, но и снижает выбросы вредных веществ в атмосферу.

Современные технологии производства солнечных панелей снижают энергозатраты на их изготовление. С увеличением эффективности производства и использования солнечных технологий, снижаются и экологические следы производства.

Интегрированные солнечные панели обеспечивают возможность оптимизации энергопотребления в городской среде. Энергия, производимая в течение дня, может быть эффективно использована для питания освещения, зарядки устройств, работы уличных систем и других потребителей.

Использование солнечных панелей способствует созданию энергетически независимых систем, особенно в отдаленных или неподключенных к сети районах города. Это уменьшает необходимость в транспортировке энергии на большие расстояния [9, с. 22].

Улучшение влажности и поддержание зеленых зон в городской среде играют важную роль в создании комфортного и устойчивого микроклимата. Использование солнечных технологий в этом контексте предоставляет инновационные и эффективные решения. Интегрированные солнечные панели, установленные на крышах зданий, могут быть объединены с зелеными крышами. Зеленые крыши, покрытые растительностью, обладают хорошими свойствами

терморегуляции, способствуют задержке дождевой воды и поддерживают влажность в окружающем воздухе.

Энергия солнечного излучения, падающего на солнечные панели, преобразуется в электрическую энергию с использованием фотоэлектрического эффекта. Математически это выражается уравнением:

$$E_{\text{электр}} = \eta \cdot A \cdot \tau \cdot G$$

$E_{\text{электр}}$ - произведенная электроэнергия, η - коэффициент эффективности, A - площадь солнечных панелей, τ - коэффициент пропускания, G - солнечная постоянная.

Далее, солнечная энергия предоставляет широкие возможности для проведения устройств дополнительного освещения улиц в ночное время суток. Уличные солнечные лампы используются для освещения городских улиц и общественных пространств, используя солнечную энергию, накапливаемую днем. Эти технологически продвинутые устройства объединяют в себе современные солнечные технологии, эффективные светодиодные источники света и высокоемкие аккумуляторы, чтобы предоставлять надежное и экологически чистое освещение [3, с. 173]. Принцип работы:

Дневной Режим:

Энергия от Солнечных Панелей:

Солнечные панели преобразуют солнечную энергию в электрическую энергию. Этот процесс можно описать уравнением: $P_{\text{день}} = A \cdot \eta \cdot G_s$

$P_{\text{день}}$ - энергия, полученная от солнечных панелей в течение дня,

A - площадь солнечных панелей,

η - КПД солнечных панелей,

G_s - солнечная инсоляция.

Заряд аккумуляторов в течение дня рассчитывается так:

$$Q_{\text{день}} = P_{\text{день}} \cdot t_{\text{день}}$$

где:

$Q_{\text{день}}$ - заряд аккумуляторов в течение дня,

$t_{\text{день}}$ - время солнечной активности.

Ночной режим:

В течение ночи аккумуляторы постепенно разряжаются.

$$Q_{\text{ночь}} = P_{\text{ночь}} \cdot t_{\text{ночь}}$$

где:

$Q_{\text{ночь}}$ - разряд аккумуляторов в течение ночи,

$P_{\text{ночь}}$ - энергопотребление уличных ламп в ночное время,

$t_{\text{ночь}}$ - длительность ночи.

Светодиоды обеспечивают свет в течение ночи, и их энергопотребление можно описать как:

$$P_{\text{светодиоды}} = I_{\text{светодиоды}} \cdot U_{\text{светодиоды}}$$

$P_{\text{светодиоды}}$ - энергопотребление светодиодов,

$I_{\text{светодиоды}}$ - ток, потребляемый светодиодами,

$U_{\text{светодиоды}}$ - напряжение на светодиодах.

Эти математические принципы описывают взаимодействие солнечных панелей, аккумуляторов и светодиодов уличных солнечных ламп в течение дня и ночи, обеспечивая эффективное и устойчивое освещение в городской инфраструктуре.

В заключение следует подчеркнуть, что интеграция солнечных фотоэлектрических установок в городскую инфраструктуру представляет собой перспективное решение для решения современных экологических проблем и достижения устойчивого развития. На основе проведенного исследования можно сделать несколько ключевых выводов:

солнечные фотоэлектрические установки доказали свою эффективность в производстве чистой энергии, обеспечивая города надежным источником электроэнергии с минимальными экологическими отрицательными последствиями;

внедрение солнечных технологий в городскую инфраструктуру, такое как установка на крышах, фасадах зданий и уличных фонарях, не только обеспечивает дополнительные источники энергии, но также способствует созданию устойчивой и эстетичной городской среды;

использование солнечной энергии снижает выбросы углерода, улучшает качество воздуха и делает города более устойчивыми к изменению климата.

В целом, интеграция солнечных фотоэлектрических установок в городскую инфраструктуру является важным шагом на пути к устойчивому будущему. Развитие этой технологии не только сократит воздействие человечества на окружающую среду, но и обеспечит устойчивый и надежный источник энергии для городов всего мира.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Горшков В.В., Кочетков Р.И. Энергосберегающие технологии в городской инфраструктуре. Москва: Издательство "Энергоатомиздат", 2018.

2. Дубровская А.П. Перспективы использования солнечной энергии в городском строительстве. Журнал "Экологическая безопасность", 2019, том 5, № 2, с. 45-51.

3. Зайцев Н.С. Интеграция солнечных фотоэлектрических установок в городскую инфраструктуру: технологии и экологические аспекты. Сборник научных трудов "Энергетика и экология", 2020, выпуск 7, с. 112-125.

4. Иванов П.М., Сидорова Е.А. Развитие солнечной энергетики в городской среде: проблемы и перспективы. Московский журнал экологии, 2017, том 12, № 4, с. 78-85.

5. Карпова Т.И. Использование солнечных технологий в городской инфраструктуре: опыт и проблемы. Материалы конференции "Энергетика будущего", Санкт-Петербург, 2019, с. 205-210.

6. Лебедев Д.Н., Тарасов А.Г. Экологический анализ внедрения солнечных фотоэлектрических установок в городскую среду. Журнал "Экологический мониторинг", 2018, том 8, № 3, с. 66-73.

7. Михайлова Е.С. Экономический аспект использования солнечных фотоэлектрических установок в городской инфраструктуре. Экономический журнал "Солнечные перспективы", 2021, выпуск 3, с. 30-42.

8. Никитин А.В., Чернышева О.Ю. Интеграция солнечных установок в городскую инфраструктуру: анализ затрат и эффективности. Материалы конференции "Солнечная энергия в XXI веке", Москва, 2018, с. 82-95.

9. Орлов С.И. Возможности использования солнечной энергии в городском строительстве: технологии и практические аспекты. Сборник научных статей "Энергетика и экология города", 2019, с. 55-67.

10. Попов В.Д., Широкова Н.П. Применение солнечных фотоэлектрических установок в городской инфраструктуре: опыт российских городов. Журнал "Экология и энергетика", 2020, том 9, № 1, с. 18-25.

ENVIRONMENTAL EFFICIENCY OF INTEGRATING SOLAR PHOTOVOLTAIC INSTALLATIONS INTO CITY INFRASTRUCTURE

Ibragimova E.I., Petrova A.N., Bondarenko S.I.

This scientific article explores the potential of solar photovoltaic installations (SPES) in the context of their integration into urban infrastructure in order to improve environmental efficiency. The authors discuss various integration methods, including placement on the roofs of buildings, integration into facades and the use of solar street lights. Environmental benefits such as reduced carbon emissions, improved air quality and increased resilience to climate change are considered in the context of the application of solar technologies in the urban environment. In conclusion, the importance of cooperation between government agencies, enterprises and society for the support and development of solar solutions in an urban environment is emphasized.

Keywords: solar photovoltaic installations, urban infrastructure, environmental efficiency, sustainable development, solar panels.

Сведения об авторах:

Ибрагимова Элина Игорьевна

Старший преподаватель кафедры «Геодезия и земельный кадастр»,
Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика
М.Д. Миллионщикова,
г. Грозный
E-mail: lina.leams@mail.ru

Белякова Ольга Ивановна

ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»,
Доцент кафедры охраны труда и окружающей среды
Кандидат биологических наук
E-mail: belyakova-olga1210@yandex.ru

Бондаренко Светлана Иосифовна

Доцент кафедры электроснабжения ИРНТУ,
Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск
E-mail: bon_svet@mail.ru

**ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

УДК 543.319

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОД КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ В НИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

Иванов Захар Александрович,
Федорова Владислава Игоревна,
Лунева Татьяна Анатольевна,
Полежаева Наталья Ивановна

Данная статья исследует многообразие существующих методов для исследования такого гидрохимического показателя воды, как содержание азотсодержащих веществ. Настоящее исследование распространяется на питьевую и природную (поверхностную и подземную) воду, в том числе воду источников питьевого водоснабжения.

В качестве исследуемого объекта были отобраны пробы поверхностных и подземных вод различных водных бассейнов Красноярского края. Преимущество данного направления исследования было определено ввиду высокой степени контактирования общественности с поверхностными водами края, в свою очередь подземные воды повсеместно подвергаются внешнему воздействию со стороны крупных отраслевых предприятий, что в значительной мере негативно сказывается на соответствии вод санитарным требованиям и предельно допустимым концентрациям веществ.

На основании полученных экспериментальных данных составляется вывод по соответствию поверхностных и подземных вод к требованиям по данным показателям. Для установления соответствия к принятым требованиям будут приводиться предельно допустимые концентрации.

Данная работа призвана привлечь внимание к проблемам окружающей среды города Красноярска, отметить необходимость их исследования. Также статья наглядно демонстрирует наиболее рациональные методы исследования воды на содержание азотсодержащих веществ.

Ключевые слова: азотсодержащие вещества, питьевая вода, поверхностные воды, подземные воды, предельно допустимые концентрации, загрязнение воды.

Для оценки качества вод во всем мире применяются несколько отличающиеся, но в принципе очень близкие нормативы, однако везде анализ воды чрезвычайно дорогостоящий и трудоемкий процесс. В связи, с чем обычно проводятся анализы по сокращенной номенклатуре, включающей в себя простейшие комплексные показатели, зачастую не характеризующие достаточно адекватно качество воды. Простые и быстрые методы оценки качества вод, несомненно, представляют значительный интерес [1].

Успешное экономическое развитие Красноярского края стало возможным благодаря наличию на территории огромных запасов различных природных ресурсов, в том числе запасов поверхностных и подземных природных вод. Вода – самый важный и самый большой по объему использования природный ресурс.

Водный фактор играет решающую роль при размещении добывающих производств, металлургических, лесопромышленных, целлюлозно-бумажных производственных мощностей, предприятий энергетического производства. Но природные воды – это по сути исчерпаемый и невозобновимый по качеству основной природный ресурс, жизненно необходимый человеку. Для решения вопросов рационального водопользования, преодоления отрицательных экологических последствий антропогенного воздействия на природные водные системы необходима разработка научно обоснованных подходов к решению проблемы [2].

Для обеспечения «пригодности» водных бассейнов Красноярского края к многофункциональному использованию, к примеру, благоустройство зон культурно-бытового назначения на участках поверхностных вод. Или же, к примеру, устойчивое водопользования подземного источника такого ценного сырья, как вода.

Качество питьевой воды является одним из основных факторов, влияющих на здоровье человека. Снабжение населения питьевой водой надлежащего качества является важным элементом обеспечения социально-экономического развития территории и санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

Неудовлетворительное качество питьевой воды является причиной высокого уровня заболеваемости населения; при этом имеет значение не только исходный состав загрязняющих веществ в воде, но и вторичное загрязнение воды в распределительных сетях, на стадиях технологического процесса водоподготовки [3].

По данным Государственного доклада «О состоянии и охране окружающей среды» за 2023 год, загрязнение поверхностных вод связано прежде всего со сбросом загрязненных сточных вод в водные поверхностные объекты в результате ведения хозяйственной деятельности, поступлением в водные объекты загрязняющих веществ с талым и ливневым 84 поверхностным стоком, а также влиянием водного транспорта, лесосплава, разведки и добычи полезных ископаемых, рекреации [4].

Приведём же водные ресурсы Красноярского края, а также воздействующие на них предприятия, что даст нам возможность оценить вклад той или иной отрасли на изменение гидрохимических показателей.

Основное использование поверхностных вод обеспечивалось в 2023 г. за счет бассейна р. Енисей – 55 % от общего объема использования воды по Красноярскому краю; на долю бассейна реки Чулым приходится 26 %; на долю бассейна р. Пясины – около 15 %. Такое распределение прослеживается в этих же пределах в ретроспективном плане.

В водохозяйственных целях в крае интенсивно используются (для забора и сброса сточных вод) около 160 водотоков. Кроме того, на территории края для целей горнодобывающей промышленности используется большое число мельчайших рек и водотоков длиной менее 10 км, в основном, в Северо-Енисейском муниципальном районе на территории Нижнего Приангарья и Восточного Саяна.

Около 25 рек (Енисей, Ангара, Подкаменная Тунгуска, Нижняя Тунгуска, Б. Пит, Туба, Пясины и др.) используются для регулярного и нерегулярного судоходства с общей протяженностью внутренних водных путей в бассейне р. Енисей (без р. Ангара) около 7280 км. На участке р. Енисей от г. Игарка до устья использование водных путей осуществляется морским транспортом.

В бассейне р. Пясины для судоходства используются водные объекты Норило-Пясинской системы. Судоходными являются реки Пясины и Норильская. Внутренние водные пути бассейна р. Нижняя Таймыра для судоходства не используются.

В бассейне р. Хатанга для судоходства используются водные объекты суши и морские водные пути. Судоходными в бассейне р. Хатанга являются реки Хатанга, Хета и Котуй.

Реки Енисей и Ангара в среднем и нижнем течении используются для лесосплава в плотках, а также на лесовозных баржах. Конечными пунктами сплава являются лесоперерабатывающие предприятия города Лесосибирска. Общая длина участков лесосплава по водным объектам бассейна р. Енисей составляет 2698 км.

К антропогенным загрязнителям бассейна реки Енисей в пределах г. Красноярска можно отнести:

- неочищенные сбросы промышленных предприятий и ливневые сточные воды с селитебных территорий, поступающие непосредственно в водные объекты в местах их выпуска;
- накопители городских и промышленных сточных вод, из которых загрязняющие вещества мигрируют в поверхностные воды с грунтовыми (дренажными) водами;
- накопители промышленных отходов (в основном – золоотвалы ТЭЦ), из которых загрязняющие вещества поступают в водные объекты преимущественно через грунтовые воды и частично – с поверхностным стоком дождевых и талых вод.

В бассейне р. Енисей в рекреационных целях преимущественно используются прибрежные участки рек, озер, водохранилищ вблизи крупных населенных пунктов (гг. Красноярск, Железногорск, Енисейск, Абакан и др.); на территории бассейна р. Пясины в рекреационных целях преимущественно используются два водных объекта: р. Норильская, оз. Лама. В зоне Красноярского водохранилища находятся 52 учреждения длительного отдыха, из них 24 круглогодичного действия. Рекреационные объекты расположены неравномерно, но основные из них сосредоточены на 40 километровом приплотинном левобережном участке. Наряду с организованным отдыхом, большое количество водных объектов, их участков в бассейне р. Енисей используются для купания и отдыха.

Ряд исследований свидетельствует о том, что качество воды поверхностных источников и подземных вод по региону существенно различается. Указывается, что подземные воды по своему составу хлоридные, сульфатно-карбонатные, магниевые-кальциевые, кальциевые-натриевые с минерализацией до 1,9 г/дм³, общей жесткостью до 11,77 мг-экв/дм³. В восточной части края водоносный горизонт артезианских вод соседствует с месторождением каменной соли, а водоносный горизонт грунтовых вод – с угленосно-терригенными отложениями восточного крыла Канско-Ачинского месторождения. Неблагоприятные природные факторы способствуют формированию гидрохимического состава вод с неоптимальным содержанием микро- и макроэлементов[5].

Приступим же к рассмотрению первой методики под названием «Фотометрический метод анализа содержания аммиака и ионов аммония», но для начала ознакомимся с основным понятием, фигурирующем в последующих методиках.

Фотометрия в химии - это метод анализа, основанный на измерении светового потока, проходящего через раствор или газовую среду. Фотометрический метод анализа используется для определения концентрации веществ в растворах, таких как органические и неорганические соединения, и для измерения оптических свойств веществ, таких как поглощение света и коэффициент преломления [6].

Настоящий метод основан на способности аммиака и ионов аммония взаимодействовать с реактивом Несслера с образованием окрашенного в желто-коричневый цвет соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации определяемых компонентов в пробе исследуемой воды.

Мешающее влияние остаточного активного хлора устраняют добавлением эквивалентного количества серноватистокислого натрия; жесткости — добавлением раствора виннокислого калия-натрия и большого количества железа; цветности и мутности — осветлением гидроокисью алюминия, сульфатом алюминия, сульфатом цинка или сульфатом меди с последующей фильтрацией осветленных растворов [7].

Измеряют оптическую плотность аликвоты подготовленной пробы исследуемой воды, как при построении градуировочной характеристики с последующим расчетом массовой концентрации аммиака и ионов аммония. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, подготовленную аналогично пробе исследуемой воды.

При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию аммиака и ионов аммония в пробе исследуемой воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{K \cdot A \cdot V_k \cdot f}{V}, X = \frac{K \cdot A \cdot V_k \cdot f}{V}, \quad (1)$$

где K — коэффициент градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (1), мг/(дм³ • ед. опт. пл.);

A — измеренное значение оптической плотности пробы анализируемой воды за вычетом измеренного значения оптической плотности холостой пробы, ед. опт. пл.;

V_k — вместимость мерной колбы, использованной при подготовке пробы анализируемой воды для

измерения (в данном случае равен 50 см³), см³;

V — объем аликвоты пробы, взятой для анализа, см³;

f — коэффициент разбавления пробы анализируемой воды, при этом если пробу не разбавляли, то принимают равным 1, если разбавляли, то f рассчитывают по формуле:

$$f = \frac{V_{kf}}{V_a} = \frac{V_k}{V_a}, \quad (2)$$

где V_k — вместимость мерной колбы, использованной при разбавлении пробы анализируемой воды, см³;

V_a — объем аликвоты пробы анализируемой воды, взятый для разбавления, см³.

Официально установленная предельно допустимая концентрация (ПДК) содержания аммиака и ионов аммония в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет: 2 мг/л по азоту или менее 2 мг/л в виде иона аммония, и показатели тестов водопроводной воды на аммиак 0,3-0,5 мг/л и более являются совершенно нормальным явлением.

Таблица 1

Содержание аммония в водоёмах различной степени загрязнённости

Степень загрязнения (классы водоемов)	Аммонийный азот, мг/дм ³
Очень чистые	0,05
Чистые	0,1
Умеренно загрязненные	0,2-0,3
Загрязненные	0,4-1,0
Грязные	1,1-3,0
Очень грязные	>3,0

В ходе исследования среди 5 отобранных проб питьевой воды и 5 проб воды реки Енисей по данной методике содержание вышеперечисленных загрязнителей не превысило установленные нормы, что говорит нам о том, что реку по отношению к этим факторам можно определить, как «чистая».

Следующая рассматриваемая методика – фотометрический метод определения содержания нитритов с использованием сульфаниловой кислоты.

Очень важно следить за уровнем нитрит-ионов в воде, к примеру, для рыбного хозяйства. Эти примеси ослабляют у водных жителей иммунитет и способствуют развитию различных бактериальных инфекций. К тому же в таком растворе из-за реакций с гемоглобином рыба начинает погибать от удушья. Нитриты часто попадают в организм человека вместе с пищей, при этом соли скапливаются не только в растительных продуктах с сельскохозяйственных полей. Их также часто используют в качестве консерванта и для улучшения внешнего вида мясных изделий [8].

Сущность метода заключается во взаимодействии нитритов в исследуемой пробе воды с сульфаниловой кислотой в присутствии 1-нафтиламина с образованием красно-фиолетового окрашенного соединения с последующим фотометрическим определением и расчетом массовой концентрации нитритов в пробе исследуемой воды.

Укажем необходимый перечень средств измерений и реактивов, необходимых для исследования:

- Межгосударственные стандартные образцы (МСО) состава водных растворов нитрит-ионов массовой концентрации 1 г/дм³ с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности $P = 0,95$ не более $\pm 2\%$;

- Колбы мерные 2-200-2 по ГОСТ 1770;

- Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х. ч.;

- Натрий азотистокислый (или нитрит натрия) по ГОСТ 4197, ч. д. а.;

- Реактив Грисса.

Подготовка к проведению измерений:

1. Приготовление основного раствора азотистокислого натрия массовой концентрации нитритов 1 мг/см^3 - В мерной колбе вместимостью 100 см^3 , наполовину заполненной дистиллированной водой, растворяют $0,1497 \text{ г}$ азотистокислого натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Приготовленный раствор консервируют добавлением 1 см^3 хлороформа.

2. Приготовление рабочего раствора азотистокислого натрия массовой концентрации нитритов $0,001 \text{ мг/см}^3$ - В мерную колбу вместимостью 100 см^3 дозатором вносят $0,1 \text{ см}^3$ основного раствора или стандартного образца состава водных растворов нитрит-ионов номинальной массовой концентрацией 1 г/дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день использования.

3. Приготовление 12 %-ного раствора уксусной кислоты - В мерную колбу вместимостью 200 см^3 , наполовину заполненную дистиллированной водой вносят 25 см^3 ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора — не более 1 года.

4. Приготовление раствора реактива Грисса в уксусной кислоте - В колбу вместимостью 150 см^3 вносят 100 см^3 12 %-ного раствора уксусной кислоты и осторожно добавляют $10,0 \text{ г}$ реактива Грисса до растворения.

Срок хранения раствора — не более 2 мес. Признаком непригодности раствора является появление розовой окраски.

5. Приготовление градуировочных растворов – В мерные колбы вместимостью 50 см^3 каждая вносят $0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора и доводят до метки дистиллированной водой.

Массовая концентрация нитритов в приготовленных градуировочных растворах составляет соответственно $0,0; 0,002; 0,004; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30 \text{ мг/дм}^3$.

Градуировочный раствор, не содержащий нитрита (с массовой концентрацией нитрита, равной нулю), является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6. Подготовка градуировочных растворов к измерениям

В каждую колбу с градуировочными растворами (3.3.6.1) прибавляют 2 см^3 раствора реактива Грисса, перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением) проводят измерения.

7. Подготовка пробы исследуемой воды - К 50 см^3 исследуемой или осветленной пробы (или к меньшему объему, содержащему не более $0,3 \text{ мг}$ нитритов, разбавленному дистиллированной водой по 2.2 до 50 см^3) прибавляют 2 см^3 раствора реактива Грисса, перемешивают. Через 40 мин выдерживания пробы при комнатной температуре или через 10 мин (при помещении пробы в водяную баню при температуре от $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением) проводят определение.

Сам процесс оследования на содержания нитритов состоит в следующем:

Измеряют оптическую плотность анализируемой пробы воды, как при построении градуировочной характеристики. В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, подготовленную аналогично пробе исследуемой воды.

Массовая концентрация нитритов рассчитывается по методике, представленной выше.

Образование нитритов в воде происходит из-за множества факторов, которые могут быть взаимосвязаны между собой. Вещества успешно перерабатываются микроорганизмами, но только при умеренной концентрации. В случае роста уровня загрязнения и превышения допустимого количества нитритов бактерии могут не успевать перерабатывать весь объем, в результате чего они продолжают накапливаться в жидкости.

Установлено, что нитрат-ионы сильно влияют на возникновение раковых опухолей в желудочно-кишечном тракте у человека. Следует помнить, что вред наносят организму человека не сами нитрат-ионы, а их метаболиты: нитрит-ионы и нитрозосоединения, в которые они превращаются при определенных условиях [9].

Для поверхностных вод значение предельно допустимого значения нитритов достигает $0,01 \text{ мг/дм}^3$, а для подземных вод она равна $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Согласно нормам СанПиН, в питьевой воде

ПДК нитритов не должна быть выше 0,08 мг/л. При переводе на азот цифра еще ниже – всего 0,02 мг/дм³ [10].

Рассматриваемые нами 10 проб поверхностной воды были отобраны в пределах территории города Дивногорска и значения по пробам превысили 40 % от общего количества, то есть рассматриваемый нами показатель был превышен согласно классификации, уровень загрязненности по кратности превышения ПДК по всем изменялся в пределах «низкий» – «средний» (частный оценочный балл находился в пределах 1,1-3,7), что говорит нам о проблеме качества поверхностной воды по этому показателю.

В нашем случае при пересчёте на азоте максимальное содержание нитритов в одной из проб достигнуто 0,087 мг/дм³, что в свою очередь является сильным превышением.

Однако, если мы обратимся к общедоступной литературе, то увидим, что превышения по рассматриваемым нами показателям наблюдаются, к примеру, на реках Енисей и Чулым, непостоянно, что позволяет нам отнести данное загрязнение к типу «неустойчивое».

В свою очередь это не отменяет тот факт, что обратить внимание на данные превышения необходимо. Если говорить об источнике загрязнения, то азот аммонийный указывает на загрязнение, источниками которого являются хозяйственно-бытовые сточные воды, сточные воды предприятий пищевой и химической промышленности, изменяющие состояние водных бассейнов.

Проведённые исследования позволяют наглядно продемонстрировать, что в пределах одной группы загрязнителей, как в нашем случае это азотсодержащие вещества, получаемые данные могут расходиться и указывать на принадлежность водного объекта к разным классам загрязнения, что, в свою очередь, напоминает нам об необходимости более комплексных исследований, куда должны входить все возможные объекты, подвергающие окружающую среду загрязнению.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Алукер, Н. Л. Инновационный подход к определению основных показателей качества питьевой воды и мониторингу качества питьевых вод употребляемых населением / Н. Л. Алукер // Проблемы и перспективы современной научной мысли в России и за рубежом : Сборник тезисов III Международной конференции, Кемерово, 15 ноября 2021 года / Под общей редакцией О.В. Козловой. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2021. – С. 3-5. – Текст: непосредственный.
2. Шахматов С. А. Качество подземных вод территории районов Красноярского края // Вестник КрасГАУ. 2013. №5. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kachestvo-podzemnyh-vod-territorii-rayonov-krasnoyarskogo-kraya> (дата обращения: 05.02.2024). - Текст: электронный.
3. З Нарыков В.И., Лизунов Ю.В., Бокарев М.А. Гигиена водоснабжения: учеб. пособие. – СПб.: СпецЛит, 2011. – 120 . - Текст: непосредственный.
4. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Красноярском крае в 2022 году: Государственный доклад. – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Красноярскому краю, 2023. – 367 с. – Текст: непосредственный.
5. Горяев Д.В., Тихонова И.В., Торотенкова Н.Н. Гигиеническая оценка качества питьевой воды и риски для здоровья населения Красноярского края // Анализ риска здоровью. 2016. №3 (15). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/gigienicheskaya-otsenka-kachestva-pitievoy-vody-i-riski-dlya-zdorovya-naseleniya-krasnoyarskogo-kraya> (дата обращения: 05.02.2024). – Текст: электронный.
6. Дёмин В.В., Половцев И.Г. Фотометрия и ее применения : учебное пособие. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2017 – 344 с. – Текст: непосредственный.
7. ГОСТ Р 33045-2014 Вода. Методы определения азотсодержащих веществ = Water. Methods for determination of nitrogen-containing matters : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1535-ст : введен

впервые : дата введения 2016-01-01 / подготовлен обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды». – Москва : Стандартиформ, 2019. – VII, 24 с. – Текст : непосредственный.

8. Протокович, З. А. Содержание нитрит-анионов в поверхностных водах национального парка «Койгородский» / З. А. Протокович, Ю. М. Чупрова // Современная экологическая обстановка и состояние биоразнообразия в Республике Коми : Студенческая научно-практическая конференция: Сборник трудов, Сыктывкар, 18 ноября 2022 года / Отв. редактор Р.В. Кудрявцев. – Сыктывкар: Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, 2022. – С. 16-19. – Текст: непосредственный.

9. Патент РФ № 2471718, опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1 «Способ удаления нитрит-ионов из водных растворов» / Никольский В.М., Морозов Е.Г. – Текст: непосредственный.

10. Качественная и количественная оценка содержания нитрат- и нитрит- ионов в продуктах растениеводства, воде и пищевых продуктах / Е. М. Гюльханданьян, В. М. Никольский, Е. С. Логинова, Д. А. Гусева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2015. – № 2. – С. 125–129. – Текст: непосредственный.

ASSESSMENT OF THE WATERS OF THE KRASNOYARSK TERRITORY BY THE CONTENT OF NITROGEN-CONTAINING SUBSTANCES IN THEM

Ivanov Z.A., Fdorova V.I., Luneva T.A., Polezhaeva N.I.

This article explores the variety of existing methods for studying such a hydrochemical indicator of water as the content of nitrogen-containing substances. This study covers drinking and natural (surface and underground) water, including water from drinking water sources.

Samples of surface and groundwater from various water basins of the Krasnoyarsk Territory were selected as the object under study. The advantage of this research area was determined due to the high degree of public contact with the surface waters of the region, In turn, groundwater is everywhere exposed to external influences from large industrial enterprises, which significantly negatively affects the compliance of waters with sanitary requirements and maximum permissible concentrations of substances.

Based on the experimental data obtained, a conclusion is drawn on the compliance of surface and groundwater with the requirements for these indicators. To establish compliance with the accepted requirements, the maximum permissible concentrations will be given.

This work is intended to draw attention to the environmental problems of the city of Krasnoyarsk, to note the need for their research. The article also clearly demonstrates the most rational methods of studying water for the content of nitrogen-containing substances.

Keywords: nitrogen-containing substances, drinking water, surface water, groundwater, maximum permissible concentrations, water pollution.

Сведения об авторах:

Иванов Захар Александрович

Студент,

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева,

г. Красноярск

E-mail: zaharivanov53345@gmail.com

Федорова Владислава Игоревна

Студент,
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева,
г. Красноярск

Лунева Татьяна Анатольевна

К.т.н., доцент,
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева,
г. Красноярск

Полежаева Наталья Ивановна

К.х.н., доцент,
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева,
г. Красноярск

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статья, направляемая в журнал «ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ», предоставляется в электронном виде в текстовом редакторе Microsoft Word по e-mail: VAK-info@yandex.ru

Файл с текстом статьи должен иметь расширение *.doc или *.docx. Разметка страницы: поля со всех сторон 2 см, ориентация книжная, формат А4. Текст набирается шрифтом Times New Roman, размер (кегель) 14, абзацный отступ 1,25 см, межстрочный интервал полуторный с использованием автоматической расстановки переносов. Аннотация (от 100 до 150 слов); ключевые слова на русском языке (5–8 слов). Название статьи, аннотация, ключевые слова, сведения об авторах должны быть переведены на английский язык.

Исключить громоздкие цифровые и формульные таблицы, а также рисунки, более, чем на 0,5 страницы. Все таблицы и рисунки должны быть в тексте, подписаны, ссылки на них по тексту обязательны.

Список использованной литературы составляется по алфавиту в конце статьи в соответствии с ГОСТ. Ссылки на литературу в тексте отмечаются арабскими цифрами в квадратных скобках.

В статье должны быть указаны следующие сведения о каждом авторе: фамилия, имя, отчество (полностью); место работы и должность; ученая степень; домашний адрес (если необходимо почтовый экземпляр); контактный телефон; адрес электронной почты. Название ВУЗов полностью, без сокращений.

Таким образом, файл должен содержать:

- ✓ индекс УДК
- ✓ аннотацию – 100–150 слов
- ✓ ключевые слова (не более 5–8 на русском и английском языках)
- ✓ название
- ✓ основной текст статьи
- ✓ список литературы

Основной текст рукописи экспериментальной статьи рекомендуется излагать в следующей последовательности:

– **введение** с четким и кратким изложением состояния рассматриваемого вопроса и анализом литературных данных, постановкой цели и задач данного исследования;

– **экспериментальная часть** (применяемые аппаратура, материалы, химические реактивы и методика проведения эксперимента в кратком изложении);

– **результаты** проведенных исследований и их обсуждение;

Все статьи проверяются на ПЛАГИАТ. Процент авторского текста должен составлять не менее 75%. Цитирования не более 25%.

Все поступающие в редакцию материалы должны быть проверены на наличие заимствований из открытых источников (попросту – плагиат), проверка выполняется с помощью системы AntiPlagiat.ru.

Контактные лица:

Ответственный редактор: Жанна Сергеевна, тел., +7951 528 22 82

E-mail: VAK-info@yandex.ru

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук
Издатель: Общество с ограниченной ответственностью «Издательство "Манускрипт»
(ОГРН 1226100004679)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор),

Свидетельство серия серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008,

Адрес редакции: 127473, Москва г., 3-й Самотечный пер., д. 23, кв. 48

Тел. +7 951 528 22 82 **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Отпечатано в типографии ООО «Издательство «Манускрипт», ОГРН 1226100004679),

Адрес типографии: 344114, РОСТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, Г.О. ГОРОД РОСТОВ-НА-ДОНУ,
Г. РОСТОВ-НА-ДОНУ, УЛ БОРЯНА, Д. 20, 24

Подписано в печать 25.01.2024. Выход в свет 31.01. 2024г.

Тираж 250 экз. Заказ № 16-02/ РС–24. Цена свободная

