

СОДЕРЖАНИЕ

УЧРЕДИТЕЛИ:

- Администрация города Омска,
- Технический университет,
- Медицинская академия,
- МУП «Водоканал»

Редакционный совет:

- Н.С. Жилин - д-р техн. наук
(главный редактор)
- В.И. Трушляков - д-р техн. наук
(зам. главного редактора)
- Бернацкий В.О. - д-р философ. наук
(зам. главного редактора)
- Бумагин Г.И. - д-р техн. наук
Власов В.Г.
- Волков В.Я. - д-р техн. наук
Долгих В.Т. - д-р мед. наук
- Евстифеев В.В. - д-р техн. наук
Ковалев Ю.З. - д-р техн. наук
Кононов А.В. - д-р мед. наук
- Майстренко В.А. - д-р техн. наук
Потапов В.И. - д-р техн. наук
Рой О.М. - д-р социолог. наук
Стерлягов А.М.
- Хомченко В.Г. - д-р техн. наук

Ответственный секретарь -
Г.И.Евсеева

Редактор – Т.Н. Капустина

Компьютерная верстка -
М.В.Демидова

Макет обложки -
А.И.Игнатова

Издательство ОмГТУ
ПР № 020321 от 28.11.96
644050, г.Омск, пр.Мира, 11
Отпечатано в типографии ОмГТУ

ГОРОД И НАУКА: ПУТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

- А.М.Зараева.* К вопросу о генезисе систем местного самоуправления.....3
- С.Р.Баженова.* Семейно-родовая стратегия.....5
- О.М.Рой.* Жилищно-коммунальное хозяйство как объект муниципального управления.....8
- С.А.Носков, А.Б.Канунников.* Программно-целевой подход к управлению физической культурой в условиях городского самоуправления.....11

МЕДИЦИНА

- А.В.Шлычков.* Концепция клинического патоморфоза заболеваний внутренних органов, протекающих в ассоциации с описторхозом.....14
- Н.И.Кулешова, В.В.Потапов.* Влияние перестариаума на гемодинамику малого и большого кругов кровообращения у больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких в сочетании с ишемической болезнью сердца.....18
- О.П.Голева.* Диспансерное наблюдение больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких в зависимости от факторов риска.....21
- А.И.Низовский, А.В.Бубнов, М.В.Тренихин, А.Н.Вичканов.* Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ почечных камней и конкрементов24
- В.А.Черешнев, М.В.Черешнева, В.П.Рочев, Л.А.Платова, Т.В.Гаврилова.* О новом диагностическом тесте при патологии глаз.....27
- Н.В.Соботюк, Е.Б.Паулинова, С.А.Голочалова.* Прогнозирование риска развития аллергических заболеваний у детей раннего возраста и оценка эффективности комплекса профилактических мероприятий.....29
- С.В.Бочанцев, Н.В.Соботюк, Л.И.Веримеевич.* Иммунологические особенности гипоксически-ишемической энцефалопатии у детей первого года жизни.....33
- О.А.Первушина, В.Т.Долгих.* Состояние здоровья кормящих женщин и грудных детей при стафилококковой бактериолактации..37
- А.И.Новиков, В.Т.Долгих, Г.И.Нечаева.* Врачи-ученые Омской медицинской академии с заботой о здоровье коллег.....40

ЮБИЛЕИ И ЗНАМЕНАТЕЛЬНЫЕ ДАТЫ

- Профессору А.И. Новикову – 50.....42
- В.К.Дуплякин.* Омскому филиалу Объединенного института катализа имени Г.К.Борескова СО РАН - 20 лет.....43

ХИМИЯ

- В.К.Дуплякин.* Экологически чистые автобензины Российской Федерации (анализ производства и прогрессивные технологии).....44

**ТРЕБОВАНИЯ
К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ, НА-
ПРАВЛЯЕМЫХ В «ОМСКИЙ
НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК»**

О содержании. В заключительной части статьи следует отразить новизну результатов исследования, область их применения, указать полезность научных разработок для Омского региона, конкретные предприятия, организации, в которых рекомендуется использование выводов, полученных автором.

Об оформлении. Статью необходимо набрать на компьютере в Windows-95, Word-6.0 или 7.0, шрифтом Times New Roman Cyr в 10 п., распечатать на бумаге формата А4, установив следующие поля: сверху и снизу - по 2,5 см, слева и справа - по 2 см. Абзацный отступ 1 см, межстрочный интервал одинарный. Оригинал представляется без правок, страницы нумеруются на обороте. Объем статьи не должен превышать более 5 страниц. Наряду с распечатанной статьей представляется ее электронная версия на дискете 3,5 дюйма.

В верхнем левом углу листа проставляется УДК. Далее по центру жирным шрифтом Times New Roman Cyr, в 12 п. прописными буквами печатается название статьи, ниже обычным шрифтом (10 п.) - инициалы, фамилия автора. Через строку следует текст аннотации на русском языке, еще через строку - текст статьи. Если в статье есть ссылки на литературу, ниже основного текста Литература печатается прописными буквами по центру. Ссылки должны быть пронумерованы. После списка литературы приводится английский перевод заглавия статьи, фамилии автора, названия организации и аннотации.

В качестве иллюстраций принимаются черно-белые фотографии, рисунки, выполненные на компьютере или черной тушью.

Просим прилагать следующие сведения об авторе: фамилия, имя, отчество; ученая степень, звание, должность, место работы, номер телефона.

<i>В.П.Доронина, В.К.Дуплякин, Т.П.Сорокина, В.И.Горденко, В.П.Коновалова, В.М.Фомичев, В.В.Храпов, Э.А.Леошкевич, М.А.Плеханов.</i> Современное состояние процесса каталитического крекинга в нефтепереработке России.....	50
<i>А.С.Белый.</i> Новые катализаторы процесса риформинга Института катализа имени Г.К.Борескова СО РАН И АООТ «Рязанский НПЗ».....	56
<i>П.Г.Цырульников</i> Эффект термоактивации в оксидной алюмомарганцевой системе.....	60
<i>Н.М.Островский, О.Б.Бельская, Ю.К.Деманов, А.С.Белый, В.К.Дуплякин.</i> Кинетические исследования платиновых катализаторов риформинга бензинов.....	63
<i>Н.М.Островский, А.С.Белый, В.К.Дуплякин.</i> Математические методы при решении проблем конструирования катализаторов.....	68
<i>Н.М.Островский, С.И.Плисов.</i> Теплофизические свойства веществ и их смесей. База данных и программа расчетов.....	72
<i>Е.В.Перелёвский, В.П.Финевич.</i> Синтез термостабильных оксидов алюминия на основе продуктов реакции активированного алюминия со спиртами.....	75
<i>В.А.Дроздов, В.П.Доронин, Т.И.Гуляева, Т.П.Сорокина.</i> Текстуальные и прочностные свойства композиции оксид алюминия – монтмориллонит.....	79
<i>Г.В.Плаксин, О.Н.Бакланова, В.К.Дуплякин.</i> Углерод-углеродные композиционные изделия сложной геометрической формы.....	84
<i>О.Н.Бакланова, Г.В.Плаксин, В.Д.Дергачев, В.Ю.Давыдова.</i> Углеродный сорбент из Тарского лигнита.....	86
<i>Г.В.Плаксин, О.Н.Бакланова, В.А.Левицкий.</i> Сорбенты на основе сапропелей Омской области.....	88
<i>В.П.Талзи, С.В.Игнашин, М.А.Плеханов, А.А.Фербер.</i> Исследование разложения моноэтаноламина в производственных условиях методом ЯМР.....	91
<i>И.А.Кировская, Т.В.Ложникова, О.П.Азарова, Н.Г.Скворцова, П.Е.Колосов.</i> Адсорбционные свойства полупроводниковых соединений типа A^2B^6 по отношению к оксиду углерода.....	94

Редакция приносит читателям и подписчикам извинения за вызванную финансовыми трудностями задержку сентябрьского и декабрьского выпусков журнала.

При использовании материалов, опубликованных в журнале, ссылка на «Омский научный вестник» обязательна.

УДК: 658.310.7

А.М.Зараева

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ СИСТЕМ МЕСТНОГО САМОУПРАВЛЕНИЯ

Рассматриваются структурные основы моделей местного самоуправления, анализируется их типология, проблемы функционирования и перспективы развития.

Разнообразие муниципальных систем определяют исторические и национальные особенности развития местного самоуправления. Один из крупнейших исследователей проблем местного самоуправления В.Остром считает, что люди могут учиться и развивать способности к самоуправлению двумя способами: на основе жесткого исторического опыта и на опыте друг друга [1]. Становление местного самоуправления было связано с процессами перехода от феодализма к современному индустриальному обществу, с развитием городов как самостоятельных корпораций. Городу на правах юридического лица было позволено самостоятельно приобретать и распоряжаться имуществом общин.

Любое правительство обязательно предполагало два начала, на которых строилось местное самоуправление. Первое начало - представительное, выборное, означало передачу управления местными делами в руки общин через избираемых из их среды лиц. Согласно другому правительственному началу местное общество должно возглавлять ставленники центральной власти, чиновники. Например, в дореволюционной России органы местного самоуправления подчинялись напрямую губернатору и министру внутренних дел. Из этих начал и развились две теории самоуправления.

Общественная теория самоуправления появилась раньше государственной. Она сводилась к обособлению местных общин от государства, противопоставлению общинных интересов политическим. Основные положения общественной теории были сформулированы в 1808 году германскими правоведом, в частности Р. Гнейстом при проведении в Пруссии одной из первых реформ местного самоуправления [2]. Эта реформа была обусловлена экономическим упадком страны из-за неэффективной системы управления городским хозяйством. На основе этой теории государство принимало на себя обязанности не подавлять деятельность и инициативы общественных организаций, а передать основные полномочия по управлению общинами местным органам. В свою очередь общественные организации не должны были вмешиваться в государственную сферу. Основой деятельности местного самоуправления должно было стать осуществление хозяйственных функ-

ций. Государственная теория самоуправления видела в местном самоуправлении передачу местному сообществу части государственных задач, его служение государственным интересам и целям.

На основании какого критерия часть государственных дел передается в ведение местного общества? Ответ на этот вопрос повлек за собой формирование нескольких систем местного самоуправления. В литературе, посвященной местному самоуправлению, существуют противоречивые точки зрения на основные системы (модели) местного самоуправления. Эти системы различаются по принципам формирования органов местного самоуправления, характеру взаимоотношений местных органов власти между собой и с органами государственной власти. Исторически первой сложилась англосаксонская (английская) муниципальная система. Она существует в Великобритании, США, Канаде, Австралии и др. Для англосаксонской модели характерно отделение системы местного самоуправления от системы государственной власти, разделение политических процессов на национальном и местном уровнях, отсутствие на местах полномочных представителей центральных властей, которые опекали бы местные представительные органы. Основной единицей местного самоуправления являются приходы (общины), население которых избирает сроком на четыре года представительные органы - советы. Могут избираться и ряд должностных лиц: шериф, казначей, налоговый инспектор и др., назначение которых предусматривается законом конкретного муниципального образования. Контроль за деятельностью муниципальных властей в англосаксонских странах осуществляется преимущественно косвенным путем: через центральные министерства и судебные органы, механизм функционирования которых очень четко отлажен. Для такой модели местного самоуправления характерна дифференцированная система управления, при которой муниципалитеты образуются только в городах и система местных органов состоит из разных организационных образований.

Вторая система местного самоуправления - французская (континентальная) - получила распространение в большинстве мировых стран. На нее ориентируются вся континентальная Запад-

ная Европа, франкоязычная Африка, Латинская Америка, Ближний Восток. В этих странах государство традиционно сохранило значительные местные рычаги воздействия на организацию и деятельность местного самоуправления, отказавшись только от административной опеки. Эта модель основывается на сочетании прямого государственного управления на местах и местного самоуправления. Должностные лица государственной администрации, представляющие государство и правительство в отдельных территориальных единицах, руководят деятельностью государственных служб на местах, рассматривают решения и распоряжения органов местного самоуправления с точки зрения их соответствия законодательству и выполняют иные функции общегосударственного характера.

Доминирующей административно-территориальной единицей местного самоуправления является коммуна, население которой избирает муниципальный совет сроком на шесть лет. Помимо коммун местное самоуправление действует на уровне департаментов и регионов (генеральный и региональный советы). Государство осуществляет свои полномочия по отношению к местному самоуправлению через Комиссара республики по региону, Старшего казначея региона и через мэра, который является одновременно главой муниципального образования и уполномоченным государства.

Местные органы управления в государствах с французской моделью могут участвовать и в осуществлении власти на национальном уровне, в отличие от стран с англосаксонской моделью, которые такого права не имеют. Для государств с континентальной моделью местного самоуправления типична унифицированная система управления на низовом уровне. Любое муниципальное образование управляется по единому образцу, независимо от размеров территории (городское или сельское поселение) и численности населения.

По поводу третьей типичной модели местного самоуправления мнения разных авторов расходятся: одни выделяют коммунальное управление ФРГ, другие представляют в качестве третьей модели "советскую".

Местное самоуправление в некоторых странах (Германия, Австрия, Япония) является комбинированным и имеет сходство как с англосаксонской, так и с французской моделями. Его осуществляют, как правило, те страны, на которые сильное влияние оказали послевоенные реформы и американская модель демократии. В принципе, на современном этапе происходит определенное сближение англосаксонской и французской систем местного самоуправления, поскольку обе они базируются на одинаковых принципах, а основой местного самоуправления здесь являются выбирае-

мые населением прямым и свободным голосованием представительные органы. Следовательно, более правильным коммунальное управление ФРГ следовало бы считать не в качестве основного, а промежуточного варианта классификации систем местного самоуправления.

Коммунальная модель управления отличается организационной особенностью. Она проявляется в тенденции к объединению отдельных муниципальных образований. Основу местного самоуправления составляет район, одновременно выступающий не только как самостоятельная коммунальная единица или как низовое звено государственной системы власти, но и как объединение отдельных общин, как представитель их интересов.

"Советская" же система местного самоуправления имеет принципиальные отличия от других систем, поэтому ее можно считать самостоятельной и довольно типичной моделью управления. Название эта система получила из-за наименования соответствующих представительных органов - советов, которые были характерны прежде всего для СССР, других стран "мировой системы социализма" и отдельных развивающихся стран. В основе "советской" системы местного самоуправления лежит четкая иерархическая вертикальная подчиненность входящих в нее звеньев, отрицается принцип разделения власти, а все другие органы государства считаются производными от Советов и им подотчетными. На советском опыте прослеживаются авторитарные методы управления взаимоотношениями отдельных институтов самоуправления, органов местного самоуправления и институтов государственной власти.

На современном этапе страны Восточной Европы практически отказались от "советской" модели управления, выбрав преимущественно континентальную систему местного самоуправления как наиболее полно отвечающую их национальным интересам.

С 1990-1993 годов в России происходит трансформация местных советов в органы местного самоуправления. Эти изменения связаны с упразднением исполнительных комитетов местных советов и их заменой главами местных администраций, с отходом от "советской" системы органов государственной власти и введением института муниципальной собственности и т.д.

Следующий весьма относительный период отечественной истории развития местного самоуправления можно охарактеризовать становлением системы местного самоуправления, фундаментальные основы которой были определены Конституцией РФ 1993 года и Федеральным законом "Об общих принципах организации местного самоуправления в РФ". В ст. 12 Конституции РФ установ-

ливаются, что "органы местного самоуправления не входят в систему государственной власти". Хотя государство, скорее всего, должно в той или иной форме присутствовать на всех уровнях административно-территориального деления. Сейчас "советская" система местного самоуправления так или иначе сохраняется лишь в некоторых странах, которые до сих пор считают себя социалистическими: Куба, Вьетнам, Китай и др. Отдельные черты этой системы встречаются и в формах местного самоуправления некоторых стран СНГ.

Деление на три основные системы достаточно условно. Трудно уложить все многообразие форм местного самоуправления в прокрустово ложе трех категорий. Необходимо учитывать административно-территориальные, национально-этнические, политические особенности стран, а также множество других факторов. Они должны быть взяты во внимание при формировании именно такой системы местного самоуправления, которая оптимально отвечала бы всем местным требованиям и эф-

фективно функционировала. Поэтому в каждой системе образуются разные типы и модели местного самоуправления, так или иначе отражающие специфику регионального и местного уровней.

Административная система каждой отдельно взятой страны действует в границах определенной политической культуры и национальных традиций, и трудно дать однозначную оценку конкретной институциональной модели даже в рамках своей собственной политико-административной системы, а тем более в рамках других условий при наложении этой модели на чужую почву.

Литература

1. Остром В. Смысл американского федерализма. - М., 1993.
2. Черкасов А.И. Сравнительное местное управление: теория и практика. - М., 1998.

18.08.98 г.

Зараева Альбина Михайловна - ст. преподаватель кафедры маркетинга и предпринимательства ОмГТУ.

УДК 316

С.Р.Баженова

СЕМЕЙНО-РОДОВАЯ СТРАТЕГИЯ - СОТРУДНИЧЕСТВО ВЛАСТИ И НАСЕЛЕНИЯ, ВОЗМОЖНОСТЬ КОРЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СОЦИАЛЬНОЙ ПОЛИТИКЕ ГОСУДАРСТВА

Анализируется система общественного семейно-территориального самоуправления как механизм активного участия семьи в решении социальных проблем общества.

Впервые за многовековую историю России угрожает физическое вырождение нации и невосполнимый подрыв генофонда. Каковы причины острейшего демографического кризиса в нашем государстве?

Демографический кризис - отражение кризиса общества

Демографические процессы достоверно отражают весь ход развития государства. Демографический кризис, который мы наблюдаем сегодня, - прямое следствие кризиса власти, экономики, политики и социальной сферы государства. Основными демографическими показателями являются уровни рождаемости и смертности населения. Неуклонное снижение рождаемости и резкое увеличение смертности привели к тому, что в 1991 году в демографии России был воздвигнут печально известный всему миру "русский крест". Естественный прирост населения прекратился, началась его естественная убыль (уровень смерт-

ности стойко превышает уровень рождаемости). Сравним опубликованные официальной статистикой показатели естественной убыли населения 1992 и 1996 годов. В 1992 году разность между коэффициентами смертности и рождаемости составляла 1,5. К 1996 году уровень естественной убыли населения вырос до 5,3, что говорит об усугублении процесса **депопуляции**, а проще говоря, о **вымирании народа в России**.

В Омской области снижение рождаемости началось с 1983 года. За истекшие годы рождаемость уменьшилась вдвое, что оказало существенное влияние на возрастную структуру населения. Количество детей и подростков в возрасте до 14 лет сократилось на 12% (в настоящее время в нашей стране около 30 млн. детей и подростков; к 2005 году, по прогнозам Министерства экономики РФ, детей станет меньше на 7,8 миллионов). В структуре смертности населения крайне неблагоприятной представляется тенденция увеличения числа

лиц, умерших в трудоспособном возрасте. Существенно возросла смертность мужчин в возрастных группах от 16 до 19 лет, от 20 до 29 лет и от 30 до 39 лет. Причем показатели смертности мужчин превышают показатели смертности женщин такого же возраста соответственно в 2,8, 3,4 и 3,7 раза.

Добавив к вышесказанному прогрессирующее ухудшение здоровья населения, снижение уровня жизни, рост безработицы, хронические невыплаты заработной платы и социальную незащищенность людей, можно однозначно утверждать, что без коренных изменений социальной политики государства все эти крайне негативные тенденции будут только усугубляться, а последствием жестокого демографического кризиса станет национальная катастрофа.

Социальная политика - необходимость коренных изменений

Смыслом социальной политики является воспроизводство социокультурной идентичности народа. В советский период принцип придаточности социальной политики по отношению к экономике (т.е. остаточное планирование затрат на социальную сферу) проявлялся не слишком отчетливо, т.к. существовало тотальное государственное планирование всей системы базовых потребностей общества. В сфере социального управления выделялись положительный и критический объекты социальной политики. **Положительным объектом** было удовлетворение базовых потребностей населения. Считалось, что советская власть дает каждому человеку все необходимое для благополучной жизни. Нормальная семья была потребителем услуг базовых социальных ведомств. **Критический объект** социальной политики обнаруживался в форме явлений социального негатива - пьянства, хулиганства, бытовых и уголовных преступлений, "тунеядства", злостного уклонения от алиментов, социального сиротства, хронических очередей на жилье и т.д.

В постсоветский период четкой концепции социальной политики заявлено не было. Реформаторский курс стал всего лишь другой формой распространения системы экономдетерминизма на социальную сферу. В этом смысле государство все еще продолжает линию советского строя, что в свою очередь привело к определенным нежелательным последствиям:

- отмена планового обеспечения деятельности базовых социальных ведомств поставила их в условия функционального распада. И это при том, что именно в базовых социальных ведомствах работает основная масса квалифицированных специалистов: учителей, врачей, преподавателей вузов и техникумов, деятелей науки, а услугами этих ведомств пользуется основная масса насе-

ления. Эта сфера существует до сих пор только потому, что люди проявляют нравственное упорство и стойкость вопреки всем обстоятельствам. Несмотря на хронические невыплаты заработной платы, отсутствие адекватного материального обеспечения деятельности, они продолжают ходить на работу и честно ее выполнять. По сути, мы имеем дело с проявлением массового нравственного героизма народной интеллигенции;

- весь "демократический" запал преобразований был обрушен на критический объект социальной политики. Бессистемность и хаотичность этих действий привела к тому, что утеряно многое из того хорошего, что было при советской власти. Чрезвычайно возросли социальное сиротство и беспризорность детей, детская преступность, наркомания, алкоголизм. В десятки раз возросла заболеваемость туберкулезом, сифилисом и другими социально обусловленными болезнями;

- отсутствие какой бы то ни было идеологии, утрата нравственных и духовных идеалов, разращение молодежи бульварной прессой и электронными СМИ, вседозволенность и пресловутый плюрализм мнений привели к возникновению культа эгоцентризма и небывалой разобщенности людей.

Для перелома негативных тенденций в обществе необходимо использовать организационный потенциал здоровой семьи, помочь населению освоить новые механизмы приложения общественной активности, реализовать созидательную силу общественного самоуправления. Без поддержки органов власти здоровой частью населения остановить нарастающий вал негатива не удастся.

Семейно-родовая стратегия

и система общественного самоуправления

В ноябре 1997 года Губернатором Омской области Леонидом Полежаевым было заявлено о начале реализации **семейно-родовой стратегии** в регионе. Что же такое семейно-родовая стратегия, каковы ее основные цели, задачи и особенности? Семейно-родовая стратегия нацелена прежде всего на поддержку семьи. Семья - естественная, Богом данная клеточка народного организма, это духовный и родственный союз взрослых и детей, живущих вместе и хранящих благодарную память о тех, кто дал им жизнь. Семья - та точка, где пересекаются социальное и демографическое направления политики государства. Семья - хранительница не только родственных, но и государственных устоев и традиций. **Семейной стратегией** названа потому, что семья и ее потребности должны стать основным приоритетом деятельности исполнительной и законодательной власти в социальной сфере. Семья - не просто ячейка общества, а его стеновая хребет. Благополучие семьи есть суть общественного благополучия. Поэтому семья яв-

ляется универсальным механизмом преодоления раскола общества, а необходимость сохранения и укрепления института семьи - важнейшая государственная задача. Понятие **родовая** в название стратегии введено потому, что по мере улучшения социальной сферы государства произойдет естественное оздоровление демографической ситуации в стране, возвращение к традиционным духовным и нравственным ценностям и усиление приоритета интересов многопоколенной, оптимально многочисленной семьи.

Фундаментом семейно-родовой стратегии Омской области является осознание простого факта, что семья - это естественный институт самоуправления. Поэтому для осуществления политики расширенного воспроизводства народонаселения в современных условиях необходимо прежде всего создавать механизм непосредственного участия семьи в местном самоуправлении, ее реального влияния на управление системой жизнеобеспечения населения.

Интересы и потребности семьи являются объективной основой для сотрудничества власти и населения:

во-первых, опыт нравственной ответственности за дела семьи составляет традиционную основу уважения членов семьи к государству;

во-вторых, большинство социальных услуг власти населению так или иначе адресовано семье;

в-третьих, семья несет конкретную информацию о жизнедеятельности общества, учет которой особенно важен для системы наблюдения за социально-демографическими процессами в регионе и выработки мер по их коррекции.

Реализация стратегии была начата комитетом по делам семьи, детства и демографической политике Администрации Омской области в январе 1998 года. В связи с этим постановлением Губернатора были изменены функции комитета. Комитет по делам семьи, детства и демографической политике, согласно положению о нем, является координирующим структурным подразделением Администрации Омской области, органом государственного межведомственного управления в сфере разработки и реализации семейной и демографической политики в регионе, осуществляет свою деятельность во взаимодействии со всеми органами государственной власти и местного самоуправления.

Одной из важнейших целей деятельности комитета является создание механизмов активного участия семьи в решении социальных проблем. Семейно-родовая стратегия призвана обеспечить решение следующих задач:

- претворение в жизнь идеалов социально справедливого государства в соответствии с российскими национально-государственными традициями;

- создание условий благополучия для каждой семьи;

- формирование системы общественного самоуправления непартийного типа и создание атмосферы творческого сотрудничества между населением и органами власти;

- обеспечение общественного согласия между поколениями и гражданского сотрудничества между различными социальными группами населения;

- преодоление социально-демографического кризиса.

Естественная семейная организация жизнедеятельности населения - это ресурс развития местного самоуправления.

В рамках семейно-родовой стратегии в городе Омске создана и продолжает развиваться система семейно-территориальных комитетов (СТК).

Суть и смысл СТК - в дополнении имеющейся структуры местного самоуправления общественным. Это выход на уровень конкретных проблем населения и реализация его конституционного права на участие в самоуправлении.

Основные задачи общественного самоуправления

- Для преодоления существующего кризиса необходимо вовлечь самые широкие слои общества в процессы самоуправления.

- Создать реально действующие каналы, по которым люди могли бы довести весь комплекс социальных и бытовых проблем до органов исполнительной власти, принять активное участие в решении этих проблем и осуществить контроль за их решением.

- Необходимо помочь населению структурироваться, освоить новые механизмы социальной активности в рамках своих конституционных прав.

- Общественное самоуправление должно стать недостающим звеном между гражданами и органами местного самоуправления.

- Возвращение к идее социально справедливого государства, то есть максимальное улучшение жизни людей путем их объединения на базе общих интересов и в рамках совместных действий.

В течение этого года в городе Омске избраны 855 СТК. Организационная помощь при создании СТК оказывалась вначале социальными работниками комитета по делам семьи, детства и демографической политике, а затем (как в любой самовоспроизводящей системе) активистами уже работающих СТК. Глубокое понимание необходимости развития общественного самоуправления, заинтересованность в улучшении жизни населения, владение культурой общения и коммуникативными технологиями позволили комитету вести конструктивный диалог и получить самую широкую поддержку среди народа. Семейно-территориаль-

ные комитеты объединяют жителей 4-6 домов и работают на общественных началах. Это люди, живущие в одном или соседних дворах и имеющие сходные проблемы. На такой небольшой территории жители, как правило, хорошо знают друг друга, поэтому в СТК избираются деятельные, неравнодушные к чужой беде и заслужившие авторитет среди соседей люди. СТК - это широчайшая информационная система, которая дает возможность сбора самой достоверной информации, исходящей из каждой семьи. Все наказания населения обобщаются в единый **социальный наказ**, в котором определяется срочность и приоритетность в решении проблем. Семейно-территориальные комитеты дают возможность привлечения населения к системе "общественных работ" по месту жительства для благоустройства и озеленения дворов, строительства детских площадок и зон

отдыха. СТК позволяют вести самый непосредственный и качественный контроль за выполнением социальных наказов. Многие практические дела уже сделаны за этот год, но главное - люди поняли, что, объединив усилия, можно очень многого достичь, не ждать помощи, а помочь самим себе.

Создание общественной инфраструктуры позволяет семьям Омской области активно участвовать в местном самоуправлении. Развитие системы общественного самоуправления - это первые ростки истинного народовластия, естественное продолжение общинных, соборных традиций самоуправления русского народа.

9.11.98 г.

Баженова Светлана Рейнгольдовна - помощник председателя комитета по делам семьи, детства и демографической политике Администрации Омской области.

УДК 643/645:352.075.1

О.М.Рой

ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО КАК ОБЪЕКТ МУНИЦИПАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ

Рассматриваются пути эффективной организации ЖКХ.

Жилищно-коммунальное хозяйство становится сегодня мощным фактором, определяющим современное состояние российской экономики. На жилищно-коммунальную сферу приходится весомая доля дотаций, что значительно отражается на размерах расходных средств государственных структур и муниципалитетов. ЖКХ включает в себя деятельность ряда независимых друг от друга, экономически самостоятельных сфер, представляющих в совокупности комплекс услуг, обеспечивающих жизнедеятельность городского населения. К этим сферам следует отнести жилищную, водопроводно-канализационную, банно-прачечную, гостиничную, дорожно-мостовую, санитарно-защитную, коммунально-энергетическую, а также сферу благоустройства и озеленения.

В условиях плановой экономики бывшего СССР предприятия ЖКХ, за исключением жилищной сферы, были объединены в комбинаты: коммунальных услуг, благоустройства и банно-прачечный. В этот период обнаружилось существенные недостатки предприятий ЖКХ, проявлению которых способствовали объективные обстоятельства функционирования данной сферы.

Производимая продукция ЖКХ зачастую не имеет вещественной формы и носит характер услуг.

Производство и потребление либо полностью совпадают по времени, либо имеют незначительный разрыв. Данное обстоятельство вызывает оперативный характер работы в этой сфере. Отрасли ЖКХ не могут заменять друг друга, что усиливает требования к комплексности работы всей сферы.

Услуги предприятий ЖКХ потребляются по месту жительства. А это не может не вызвать заметного противоречия между территориальным и отраслевым принципом деятельности этих предприятий. Выступая подрядчиком оказания коммунальных услуг, предприятие ЖКХ как представитель соответствующей отрасли заинтересовано в эффективных результатах своей деятельности, тогда как потребитель этих услуг (проживающее на данной территории население) - только в качестве конечного результата.

Существенно влияние масштаба хозяйства на его производственную структуру и организацию управления: чем больше размер городского поселения, тем сложнее и разветвленней становится структура жилищно-коммунального комплекса.

Ведомственно предприятия разобщены.

Характерные для сферы производства экономические критерии эффективности, такие как рентабельность, выработка, фондоотдача, зачастую

оказываются непригодными для объектов ЖКХ. Этот факт делает актуальной проблему разработки критериев эффективности предприятий жилищно-коммунальной сферы.

Под влиянием реформ 1991-1993 годов в структуре ЖКХ стали происходить интересные изменения. Во-первых, в результате приватизационных процессов значительная часть предприятий ЖКХ (особенно в гостиничном комплексе) сменила форму собственности, став частными коммерческими предприятиями. Во-вторых, существенно изменилась структура распределения основных фондов между ключевыми сферами экономики страны. Если в дореформенный период на долю городского хозяйства приходилось 1/3 основных фондов страны, то сегодня эти фонды радикальным образом перераспределены между субъектами рынка: населением и частными (акционерными) предприятиями. И хотя города продолжают сохранять контроль за обеспечением основных сфер жизнедеятельности муниципалитетов, схема такого контроля становится намного сложнее, чем в прежние годы.

Современное состояние жилищно-коммунальной сферы определяется несколькими обстоятельствами.

Количество занятых в ЖКХ стало заметно расти, существенно увеличилась заработная плата в этом секторе российской экономики. Однако зачастую этот рост продолжает быть экстенсивным, не затрагивающим принципиальных организационных основ функционирования данной сферы.

Кардинально меняется структура управления жилищно-коммунальным хозяйством, предполагающая взаимодействие на правах социального партнерства государственных, муниципальных и частных секторов экономики России.

Существенно увеличивается доля оборотных средств в этом секторе, что превращает ЖКХ в финансово насыщенную и устойчивую экономическую структуру.

Значительно увеличиваются права субъектов ЖКХ, получающих возможность осуществления самостоятельной экономической политики.

В жилищно-коммунальном хозяйстве в настоящий момент появились проблемы, обуславливающие специфику работ в области управления в этом секторе. Причем в каждом городе имеет место свой ряд приоритетов в решении отдельных социальных проблем. Наиболее типичными для них являются неудовлетворительная работа в области тепло-, водо- и газоснабжения микрорайонов и домов, плохое качество водопроводной воды, отсутствие развитой социальной инфраструктуры в микрорайонах (магазины, школы, поликлиники, парки и детские сады), неблагоустро-

енные и не освещенные в вечернее время дворы.

На жилищно-коммунальное хозяйство в городской среде возложено несколько функций:

- контроль за выполнением федерального законодательства по содержанию и эксплуатации объектов ЖКХ;

- эксплуатация, строительство и ремонт водоснабжения, канализации, дорог и мостов;

- эксплуатация городских земель в соответствии с генеральным планом и проектом земельно-хозяйственного устройства города;

- отвод и правовое оформление предоставления земельных участков для хозяйственных целей в городах;

- экспертиза проектов совершенствования и развития жилищно-коммунальной сферы;

- обеспечение материально-технического снабжения, распределение муниципальных заказов.

На основе специальных исследований работы ЖКХ в ряде городов Западной Сибири были выявлены наиболее острые проблемы, стоящие перед сибирскими городами: слабая освещенность двора, улицы или подъезда и неблагоустроенность двора. Наиболее удовлетворены горожане работой предприятий, обслуживающих канализацию и котельные. Серьезные нарекания вызывает работа служб водоснабжения, а также подразделений городских ЖЭУ и РЭУ. Заслуживает внимание и факт слабой осведомленности горожан работой жилищных инспекций, предприятий газоснабжения и служб по выдаче жилищных субсидий.

Наиболее актуальными задачами реформирования ЖКХ горожане называют установку приборов учета водо-энергетических потоков в квартирах, совершенствование работы жилищных инспекций по контролю коммунальных тарифов, разработку местных стандартов качества и стоимости услуг ЖКХ с учетом реальных доходов населения, организацию конкурсного отбора предприятий ЖКХ.

Рост тарифов на коммунальные платежи привел к тому, что многие сегодня просто не в состоянии платить за содержание жилья: лишь одна треть населения регулярно (не менее одного раза в три месяца) оплачивает коммунальные платежи. В то же время исследование показало, что в психологии россиян сформировался стереотип бесплатности жилья и соразмерный с ним стереотип бесплатности (или незначительности) услуг на его содержание. Так, 18,1 % опрошенных в г.Сургуте в качестве причины несвоевременной оплаты коммунальных услуг указало на трату соответствующих средств на другие цели (покупка дачи, автомобиля, проведение отпуска, лечения).

Основным фактором влияния на нерегулярные выплаты квартплаты и коммунальных платежей

является задержка заработной платы и пенсий. В качестве способов изменения сложившейся ситуации опрошенные указывают на безоговорочное ограничение темпов роста тарифов на коммунальные услуги, создание в городе новых производственных предприятий с высокооплачиваемыми рабочими местами, проверку обоснованности затрат. В то же время горожане не очень верят в то, что создание в среде ЖКХ частных предприятий приведет к сокращению тарифов.

Многое в работе ЖКХ зависит от правильной и эффективной его организации. В настоящий момент организационная структура ЖКХ чрезвычайно усложнена и зачастую не выполняет возложенных на нее задач.

Основными характеристиками сложившейся системы управления ЖКХ являются следующие.

Создание служб единого заказчика в различных районах города, берущих на себя функции совокупного потребителя услуг жилищно-коммунального сектора.

Формирование отраслевых подразделений ЖКХ, ориентированных на работу со специализированными предприятиями, занимающими монопольное положение на рынке предоставляемых услуг. К этим предприятиям относятся предприятия Горэнерго, Горэлектро, ПТСК, Водоканал, Горгаз и т.д.

Учреждение при соответствующем департаменте управления по работе с органами территориального самоуправления (КТОСами).

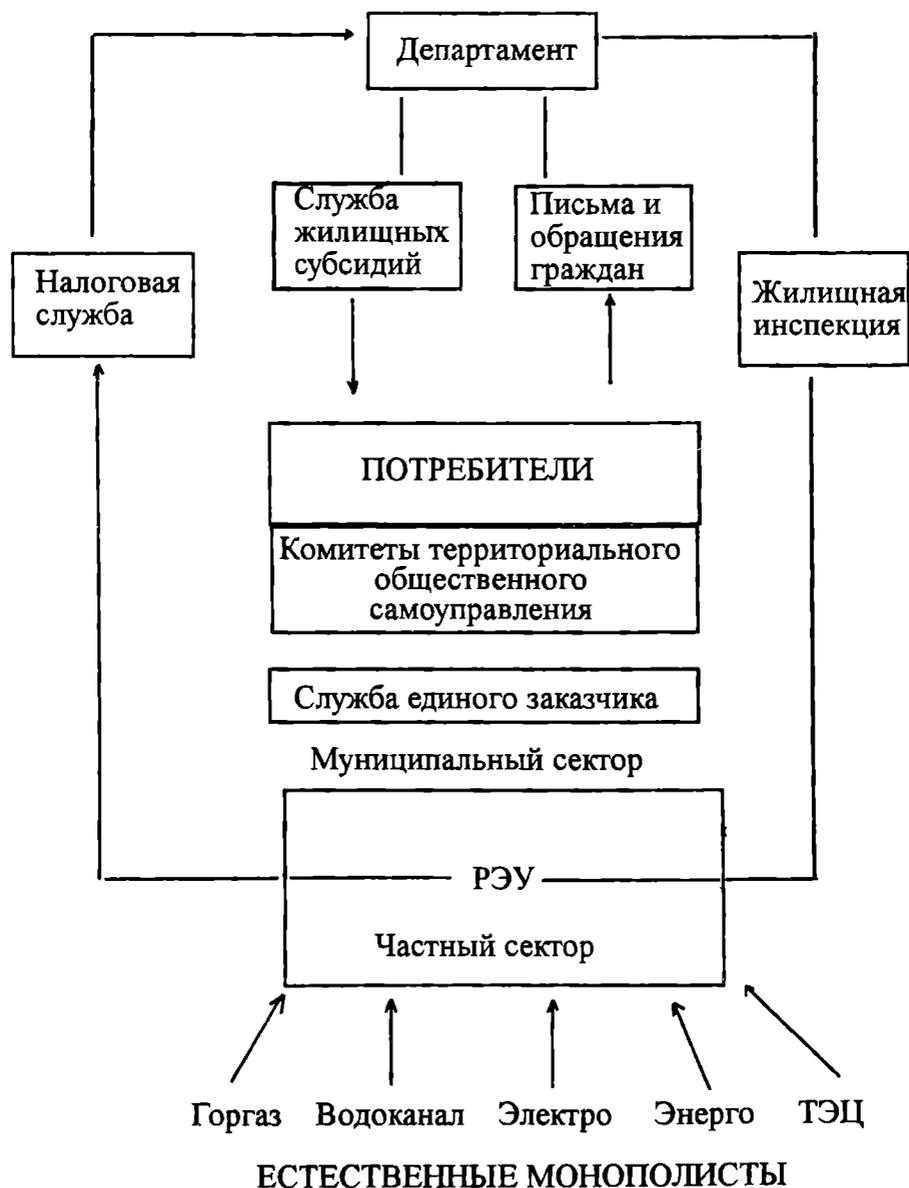


Рис. 1. Схема управления реформированного ЖКХ

Создание в муниципальной сфере группы частных предприятий, готовых выполнять работы по профилю ЖКХ, но организационно ничем не связанных с действующими здесь муниципальными предприятиями.

В этих условиях ощущается потребность в реорганизации сложившейся структуры управления жилищно-коммунальной сферой городской экономики, придании ей более гибкого и открытого для населения характера. Однако решить этот вопрос оказалось несколько сложнее, чем предполагалось.

Предоставление органами власти широких полномочий низовым звеньям муниципального уровня не всегда оказывается эффективным. Администрации этих уровней увязают в коммерции, постепенно отстраняясь от действительных нужд населения. В то же время многие такие организации изначально не являются рентабельными, а паразитируют на бюджетных вливаниях. Частные фирмы с недоверием относятся к возможным заказам ввиду хронической неплатежеспособности заказчиков. И все же вырисовывается общая схема управления реформированного ЖКХ, характерным моментом которой является сужение поля взаимодействия между населением и основными поставщиками услуг ЖКХ. Населению должно быть придано больше возможностей влияния на

производителей услуг, на муниципальные же органы власти накладываются функции по социальной защите населения и координации действий государственных органов по правовой поддержке протекающего процесса (см. рис. 1).

Господствующим направлением реформирования ЖКХ является глубокое преобразование сферы ремонтно-эксплуатационных участков, функции которых должны быть расширены, а организационно-правовые формы максимально разветвлены. Сфера контроля РЭУ должна быть разбита между муниципальными и частными предприятиями, вступающими друг с другом в конкурентную борьбу. Введение в организационную структуру ЖКХ службы единого муниципального заказчика позволяет перераспределить функции жилищно-эксплуатационных участков в сторону их укрупнения и усиления контролирующих функций. Реформированная служба единого муниципального заказчика должна быть заинтересованной в защите потребителей, получая прибыль за счет правильного отбора подрядчиков на выполнение общественных заказов.

26.10.98 г.

Рой Олег Михайлович - д-р социологич. наук, профессор, заведующий кафедрой менеджмента Омского государственного технического университета.

УДК 352.075.1:796/799

А.Б.Канунников, С.А.Носков

ПРОГРАММНО-ЦЕЛЕВОЙ ПОДХОД К УПРАВЛЕНИЮ ФИЗИЧЕСКОЙ КУЛЬТУРОЙ В УСЛОВИЯХ ГОРОДСКОГО САМОУПРАВЛЕНИЯ

Предлагается на обсуждение концепция развития физической культуры и спорта в условиях становления местного самоуправления в Омске на период 1998-2000 гг.

В течение значительного периода времени управление физической культурой и спортом являлось частью системы государственного управления. При этом в организации и проведении физкультурно-спортивной работы принимали участие профсоюзы, комсомол, физкультурно-спортивные общества трудовых коллективов, которые вкладывали значительные средства в оздоровление трудящихся [6].

Перестроечные преобразования повлекли разрушение этой системы государственного управления. Сложившееся положение потребовало от муниципалитетов, в лице органов местного самоуправления, поиска новых подходов и изменения стилей управления физкультурой и спортом.

Государственно-административный подход в управлении требовал главные усилия направлять

на организацию выполнения выдвинутой задачи. Сама задача, как правило, не обсуждалась, хотя не всегда отражала реальные проблемы [1].

В Законе Омской области "О местном самоуправлении в Омской области" под местным самоуправлением понимается "самостоятельное и под свою ответственность решение населением вопросов местного значения в соответствии с федеральным и областным законодательством, а также иными правовыми актами органов государственной власти области, уставами муниципальных образований и иными местными нормативными актами" [4].

Самоуправление, по своей сути, призвано служить населению, выявлять его реальные потребности и решать их по собственному усмотрению и с помощью собственных организационных, финансовых и хозяйственных средств [5].

Таким образом, управленческая деятельность в условиях самоуправления в большей мере ориентирована на проблемные ситуации в качестве объектов управления. В реальной жизни для решения существующих проблем необходимо, как правило, комплексное, системное управленческое воздействие. Проблемно-ориентированное управление требует направлять, координировать и согласовывать работу функциональных подразделений [2]. Это возможно на основе выработанных по определенной технологии комплексных функциональных программ, в которых достигнута комбинация процессов развития и функционирования. Технология создания таких программ развития является сегодня дискуссионной и проходит первую практическую апробацию.

Управление физической культуры и спорта департамента социального развития Администрации г.Омска в ходе подготовки программ социального развития своей отрасли использовало научные разработки научно-исследовательской лаборатории рекреационного спорта Сибирской государственной академии физической культуры. На основе проведенного лабораторией маркетингового исследования выработана "Концепция развития физической культуры и спорта в условиях становления местного самоуправления в городе Омске на период 1998-2000 гг.". Вторая редакция данной концепции обсуждалась на ученом совете Сибирской государственной академии физической культуры, рассматривалась на заседании координационного совета Управления.

В концепции нашли отражение выявленные проблемы физической культуры и спорта, определены основные пути их решения. При этом особо подчеркивается, что главной целью муниципальных органов управления в социальной сфере деятельности горожан является создание необходи-

мых условий для удовлетворения потребностей населения в здоровом образе жизни средствами физической культуры. Среди основных путей достижения этого выделяются два наиболее важных: развитие и реконструкция сети муниципальных спортивных сооружений и развитие физической культуры и спорта населения г.Омска. Эти направления взяты за основу для разработки программ (городских проектов) социального развития физкультурной отрасли.

Программа развития и реконструкции сети муниципальных спортивных сооружений г.Омска отражает тот факт, что большинство спортивных сооружений, переданных из государственной в муниципальную собственность, оказались в крайне неблагоприятном материально-техническом состоянии. Для приведения их в относительный порядок только в 1997 г. из бюджета города затрачено на 3,7 млн. (млрд. в старых ценах) руб. больше, чем в 1996 г. Однако этих финансовых средств недостаточно, чтобы сделать муниципальные спортивные сооружения привлекательными для активных занятий населения города физкультурой.

Укрепление материальной базы спортивных объектов не самоцель. Развитая спортивная инфраструктура - только основа для создания материальных условий формирования здорового образа жизни горожан.

Программа в качестве приоритетов выделяет:

- обеспечение своевременного ремонта, реконструкции и строительства спортивных сооружений;
- создание нормативно-правовой базы для привлечения инвестиций в сферу физической культуры и спорта;
- координацию деятельности подразделений департамента социального развития и управления социального заказа в вопросах реализации программы;
- урегулирование отношений собственности объектов физической культуры и спорта;
- увеличение доли внебюджетного финансирования спортивных сооружений города.

Программа развития и реконструкции спортивных сооружений функционально связана с Программой развития физической культуры и спорта населения г. Омска на 1998-2000 гг. Приведенные в порядок спортивные сооружения и стадионы должны быть наполнены разнообразными спортивно-оздоровительными мероприятиями и средствами, которые удовлетворяют потребности населения в здоровом образе жизни [3].

В рамках реализации этой программы решаются следующие задачи:

- создание муниципальной нормативно-правовой базы, акцентирующей социальную значимость физической культуры и утверждение среди горожан здорового образа жизни, объективно закла-

дывающей фундамент саморазвития оздоровительного движения в городе;

- разработка и внедрение минимальных муниципальных социальных нормативов и стандартов по физической культуре и спорту;

- модернизация программно-методического обеспечения процесса физического воспитания, создание условий для внедрения новых физкультурно-оздоровительных технологий, использование результатов научных исследований;

- осуществление мониторинга процессов в сфере физической культуры и спорта;

- поиск, экспериментальная апробация и широкое внедрение новых форм организации физкультурно-оздоровительной и пропагандистской деятельности по формированию здорового образа жизни;

- развитие сети рекреационных центров, спортивно-оздоровительных клубов, зон здоровья в местах массового отдыха горожан;

- систематизация работы с физкультурными кадрами: формирование муниципального заказа на подготовку и переподготовку физкультурных и спортивно-педагогических кадров в соответствии с потребностью города, обеспечение социальной защиты физкультурных работников;

- систематизация работы по организации летнего отдыха и оздоровления;

- обеспечение инвестиционной привлекательности сферы физической культуры и спорта посредством введения системы муниципальных налоговых и других льгот, гарантий и т.п.;

- организация мероприятий по ресурсному обеспечению реконструкции и развитию муниципальной материально-спортивной базы;

- создание системы физкультурно-оздоровительной работы по месту жительства горожан, условий для семейных занятий физкультурой и спортом;

- создание условий для реабилитации инвалидов средствами физической культуры и спорта;

- модернизация системы физкультурного воспитания детей и подростков и создание условий для развития детско-юношеского спорта в городе;

- развитие сети некоммерческих организаций – муниципальных учреждений, с целью привлечения финансовых средств из внебюджетных источников для развития физической культуры и спорта в г. Омске, повышения эффективности использования спортивных сооружений, рекреационных зон массового отдыха населения, помещений и площадей муниципального нежилого фонда, переданных физкультурным организациям, учреждениям, объединениям в аренду, хозяйственное ведение и оперативное управление, а также для решения вопросов по социальной защите и созданию новых рабочих мест для специалистов сферы физической культуры и спорта;

- организация спортивного движения на территории города Омска, подготовка спортсменов высокого класса и спортивного резерва, финансирование приоритетных для своей территории видов профессионального спорта (в рамках делегирования государственных полномочий).

Таким образом, программы, основанные на проблемно-целевом подходе к развитию физической культуры и спорта, в отличие от традиционных схем модельного (генерального плана) или системного программирования, где основой является классический принцип "от общего к частному", являются сборно-составными. В этих программах сделана попытка соединения развития с непрерывным функционированием структур и элементов имеющейся системы управления.

Механизм развития опирается при этом на структурное изменение состояния объекта, обусловленность последующего состояния предыдущим и наличие внутри объекта механизма, позволяющего говорить об естественности такого перехода [7].

Вполне понятно поэтому, что создание на базе спортивных сооружений, находящихся в муниципальной собственности, муниципальных учреждений является, на наш взгляд, показателем определенного развития. Муниципальное учреждение физической культуры и спорта обладает самостоятельностью, имеет право заниматься доходной деятельностью и в силу этого способно более эффективно и предметно решать проблемы реконструкции спортсооружений.

Перевод подразделений физической культуры и спорта, в том числе детско-юношеских спортивных школ в разряд муниципальных учреждений мера необходимая. Повышение юридической самостоятельности дает импульс для активного привлечения средств из различных источников. В том числе и через расширение дополнительных платных услуг населению.

При этом хотелось бы добиться четкого понимания, что развитие физической культуры есть необходимость обеспечения здоровья каждого человека. Занятие спортом, достижение высоких спортивных результатов относится, на наш взгляд, к категории потребности.

Обеспечение полноценного финансирования программ развития физической культуры для формирования здорового образа жизни населения должно стать важнейшим направлением муниципальной социальной политики.

Литература

1. Муниципальная экономика. Администрация, благожелательная к предпринимателям. Концепции и образцы документов. - М.: Статут, 1997. - 140 с.

2. Глазычев В.Л. Программы развития городского сообщества // Муниципальные технологии: Сб. статей. - Обнинск, 1997. - С.32-39.

3. Федеральная целевая программа: Развитие физической культуры и формирование здорового образа жизни населения Российской Федерации (1997 - 2000 гг.) (Проект) // Спорт для всех. - 1996. - №13.

4. Закон Омской области "О местном самоуправлении в Омской области". - Омск, 1997.

5. Устав города Омска. - Омск, 1996.

6. Управление физической культурой и спортом: Учеб. для институтов физической культуры /И.И.Переверзин, Н.Н.Бугров, Я.Р.Вилькин и

др. - М.: Физкультура и спорт, 1987. - 288 с.

7. Корсунцев И.Г. Философия развития. - М., 1995. - 107 с.

8. Закон Омской области "О физической культуре и спорте в Омской области". - Омск, 1995.

15.09.98 г.

Канунников Анатолий Борисович – канд. юрид. наук, начальник отдела развития управления физической культуры и спорта Департамента социального развития Администрации г. Омска.

Носков Сергей Анатольевич – специалист I категории отдела развития управления физической культуры и спорта Департамента социального развития Администрации г. Омска, аспирант СибГАФК.

УДК 616.995.122.21-06-022

А.В.Шлычков

КОНЦЕПЦИЯ КЛИНИЧЕСКОГО ПАТОМОРФОЗА ЗАБОЛЕВАНИЙ ВНУТРЕННИХ ОРГАНОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В АССОЦИИИ С ОПИСТОРХОЗОМ

Излагается разработанная автором концепция закономерной трансформации клинических проявлений заболеваний внутренних органов (клинический патоморфоз), возникающей при описторхозе.

Описторхоз - паразитарное природно-очаговое заболевание, вызываемое трематодой из рода описторхид кошачьей или сибирской двуусткой *Opisthorchis felinus*. Впервые описано поражение человека этим гельминтом в 1891 г. профессором Томского университета К.Н.Виноградовым [8] как редкая патология печени и поджелудочной железы.

После работ Р.К.Окуловой [13] и К.И.Скрябина [19] стало очевидным его широкое распространение в низовьях бассейна рек Оби и Иртыша. Уже тогда проблема описторхоза приобрела значимость краевой патологии Западной Сибири. Позднее описаны эндемические очаги этого гельминтоза с незначительным лоймопотенциалом в бассейнах рек Днепра и Камы, а также в ряде европейских стран в акваториях Балтики и Средиземноморья - Германии, Голландии, Польши, Франции, Италии, Болгарии, Румынии.

Обнаружена значительная инвазированность населения другим видом этого паразита, *Opisthorchis viverrini*, в странах Юго-Восточной Азии - Вьетнаме, Тайланде, Малайзии, а также очаги такого описторхоза в Индии и Японии.

Однако крупнейшим в мире эндемическим очагом описторхозной инвазии остается Обь-Иртышский бассейн, что объясняется своеобразием гидрогеологических и климатогеографических усло-

вий этого региона Западной Сибири, являющихся оптимальными для обитания промежуточных хозяев сибирской двуустки - пресноводного моллюска Битиния инфлята, рыб семейства карповых (карп, язь, плотва, окунь, красноперка и др.) и окончательных хозяев этого паразита в дикой природе - плотоядных семейства кошачьих, а также медведей и волков. Поэтому такая инвазия до настоящего времени остается неуправляемой [3, 4, 12, 27], современные средства борьбы с описторхозом не обеспечивают ощутимых результатов, а актуальность проблемы этого гельминтоза как краевой патологии Сибири и прилегающих к ней регионов остается неизменной.

Значительный вклад в разработку многих аспектов диагностики, клиники, патогенеза, профилактики и лечения описторхоза внесли ученые Омской медицинской академии - академик РАМН профессор В.П.Бисярина, заслуженные деятели науки профессора Р.М.Ахрем-Ахремович, И.С.Новицкий, В.Н.Дроздов, Н.А.Жуков, профессор Д.М.Далматов и многие другие.

Этапными в понимании природы вовлечения в патологический процесс при этом паразитозе всего организма, а не только органов обитания описторхисов, как представлялось в то время [1, 14, 30], стали фундаментальные исследования М.Э.Вин-

никова [5-7], показавшего возникновение у инвазированных паразитарной сенсibilизации. Именно аллергической перестройке организма хозяина отводится в настоящее время [3, 10, 12, 27] центральная роль в патогенезе всех проявлений описторхоза в острой и хронической стадиях его.

Развитие указанных научных направлений наследия профессора М.Э.Винникова, одного из основателей Омской научной школы терапевтов и нашего учителя, в современных условиях позволило установить вовлечение в патологический процесс при описторхозе важнейших функциональных систем организма. Последнее проявляется трансформацией наиболее характерных клинических симптомов заболеваний внутренних органов, на фоне которых возникает гельминтоз. Такие трансформации клинических проявлений болезни получили название клинического патоморфоза [17, 18, 32]. Паразитарная инвазия нередко сама оказывается своего рода триггером, который "запускает" висцеральную патологию, изначально отличающуюся клиническим патоморфозом.

Выявление механизмов реализации названных феноменов, т.е. патогенеза становления клинического патоморфоза, его развернутой характеристики и закономерностей дальнейшей эволюции, разработка алгоритма ранней диагностики и методов эффективной терапии заболеваний внутренних органов, ассоциированных с описторхозом, составили предмет наших исследований в последние двадцать лет. Результаты исследований позволили сформулировать концепцию клинического патоморфоза висцеральной патологии в указанных ассоциациях.

В ее основе лежат, во-первых, факты, полученные нами при скрининговом обследовании в полевых условиях 2204 человек среди населения эндемичных территорий и плавсостава Иртышского речного пароходства [21], во-вторых, результаты экспериментальных клинко-физиологических и гистоморфологических исследований с индуцированной паразитарной сенсibilизацией и патологией внутренних органов у 148 золотистых хомяков [10] и, наконец, анализ клинических и лабораторно-инструментальных функциональных исследований в условиях терапевтического стационара с использованием современных технологий у 864 больных острым и хроническим описторхозом, ассоциированным с патологией легких, желудочно-кишечного тракта и сердечно-сосудистой системы [23].

Нашими исследованиями в полевых условиях впервые показано, что в эндемическом очаге описторхоза на территории Западной Сибири структура внутренней патологии, характер клинических проявлений и особенности течения заболеваний

внутренних органов в значительной степени обусловлены описторхозной инвазией. Среди обследованных, по данным скрининга, здоровыми оказались 33,6%, паразитологически верифицирована инвазия сибирской двуусткой у 34,5%, у 11,08% выявлены ее клинические маркеры и только у 20,8% установлена иная висцеральная патология.

Обнаружена достоверная корреляция между стажем работы в плавсоставе, уровнем профессиональной подготовки членов судовых экипажей с показателями состояния здоровья и паразитарной инвазии [20, 24].

Впервые исследованы функциональные параметры показателей внешнего дыхания и их гистоморфологические эквиваленты [10, 22, 25] при поражении легких в острой фазе экспериментального описторхоза и их трансформация по сравнению с контролем при индуцированном пневмоните на фоне паразитарной сенсibilизации в поздней стадии ее. Ранней фазе индуцированного описторхоза присущи химергические, В-зависимые реакции с пролиферацией ретикулярных компонентов лимфоидной ткани и выраженными плазмоцитарной, макрофагальной и эозинофильно-тучноклеточной реакциями. В патогенезе органных поражений этой фазы экспериментального гельминтоза, по нашим наблюдениям, должна быть отведена определенная роль также клеточным Т-зависимым аллергическим реакциям, характеризующим повышенную чувствительность замедленного типа (ПЧЗТ). Последняя проявляется гиперплазией клеточных элементов не только в паренхиме легких, но и по ходу слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, в почках, надпочечниках и сердце.

На основании наших исследований и указаний литературы [2, 4, 10, 11, 15, 20, 29, 31] следует, что органные поражения в период острой фазы описторхоза определяют клинические варианты течения болезни, поскольку преимущественная локализация аллергических реакций детерминруется максимальной концентрацией эффекторных клеток с их последующей реализацией в том или ином органе. Последнее, в свою очередь, зависит от степени развития микроциркуляторной сети в данной структуре, а также предшествующего повреждения этого органа. Указанные обстоятельства обуславливают появление "слабого звена" в системе адаптационно-приспособительных механизмов, прорыв которых клинически манифестирует конкретные органные поражения.

Висцеральная патология в поздней стадии описторхоза определяется главным образом Т-зависимыми клетками, индуцирующими эффект ПЧЗТ. Такая сенсibilизация к описторхозному и органным антигенам в наших исследованиях выявлена при всех заболеваниях внутренних органов, про-

текавших в ассоциации с этим гельминтозом. В клинических условиях динамические наблюдения указанной группы больных с различными вариантами проявлений паразитарной инвазии позволили установить ряд закономерностей, отражающих клинический патоморфоз выявляемых при этом поражений внутренних органов. Так, установлено, что их сочетание с описторхозом возникает преимущественно в поздней фазе его и констатировано в 98,6% наших наблюдений.

Нами впервые установлено, в частности, что у инвазированных достоверно чаще определяются [23] такие заболевания пищеварительного аппарата, как язвенная болезнь ($p < 0,05$), хронический гастрит ($p < 0,001$), хронический дуоденит ($p < 0,01$), хронический колит ($p < 0,01$). Также достоверно чаще обнаруживаются широко распространенные заболевания респираторной системы - хронический бронхит ($p < 0,05$), повторные пневмонии ($p < 0,001$), бронхиальная астма ($p < 0,05$) и патология сердечно-сосудистой системы: нейроциркуляторная дистония ($p < 0,05$), гипертоническая болезнь ($p < 0,001$), ишемическая болезнь сердца ($p < 0,05$). Кроме того, у больных описторхозом названные заболевания внутренних органов выявляются значительно раньше, т.е. достоверно в более молодом возрасте, чем у лиц, свободных от инвазии.

Как правило, висцеральная патология при этом редко ограничивается каким-то одним органом, составляя сложную мозаику клинических синдромов ассоциированного описторхоза. Последний чаще определяется и характеризуется более тяжелым течением сопутствующей патологии при большей продолжительности инвазии, что представляется естественным, поскольку сложные болезнетворные механизмы паразитарной инвазии [2-4, 11, 15, 22, 25] вовлекают в патологический процесс интегративные системы, "поломы" которых реализуются в поражении одновременно или последовательно нескольких внутренних органов.

Нами показано [21, 23, 24], что возникновению ассоциированного описторхоза способствует ряд неблагоприятных факторов образа жизни или условий профессии, своевременное выявление которых открывает перспективу первичной профилактики при этом гельминтозе многих из названных выше заболеваний внутренних органов.

Наконец, определены конкретные особенности изменений клинической картины внутренней патологии, протекающей в ассоциации с описторхозом, которые и составляют существо клинического патоморфоза данной нозологической формы висцеральных поражений. Это касается как качественных критериев клинического патоморфоза конкретных нозологических форм внутренней па-

тологии, так и количественных показателей важнейших функциональных систем организма - дыхательной, сердечно-сосудистой, пищеварительной, иммунокомпетентной и др.

Общими закономерностями патогенеза клинического патоморфоза ассоциированной с описторхозом висцеральной патологии, по нашему мнению, являются: аллергическая перестройка организма в результате паразитарной сенсibilизации; иммунологические поражения, включающие иммунодефицит хелперного звена Т-системы и иммунопатологические реакции; полиорганность вовлечения висцеральных структур.

Их частными проявлениями становится стертость основных симптомов заболевания. Например, невыраженность температурной и острофазовых реакций с их функциональными проявлениями при заболеваниях легких, "смазанность" болевого и диспепсического синдромом, характерных для данной нозологической формы при патологии желудочно-кишечного тракта, утрата своеобразия клинических эквивалентов нарушений центральной и региональной гемодинамики при патологии сердечно-сосудистой системы.

В то же время в клинической картине доминирующими оказываются другие, нередко второстепенные проявления органной патологии, такие как бронхоспастический компонент при патологии респираторного аппарата, билиарная диспепсия и гиперестезия - при заболеваниях желудочно-кишечного тракта и циркуляторной системы. Полиорганность поражений еще больше затрудняет диагностику.

Представленная система взглядов нашего понимания феномена трансформации клинических проявлений заболеваний внутренних органов, индуцированной описторхисами, основана на обнаружении дисфункций ряда адаптационно-приспособительных механизмов интегративных систем организма. Их выявление современными методами функциональной диагностики и верификация паразитарной инвазии обеспечивают раннее распознавание висцеральных поражений и их рациональное лечение.

Литература

1. Ахрем-Ахремович Р.М. Описторхоз человека. - М.: Медицина, 1964. - 235 с.
2. Беклемешев Н.Д. Иммунопатология и иммунорегуляция (при инфекциях, инвазиях и аллергиях). - М.: Медицина, 1986. - 256 с.
3. Белозеров Е.С., Шувалова Е.П. Описторхоз. - М.: Медицина, 1981. - 127 с.
4. Васильев Н.В. Гельминтные инвазии, аллергия населения и проблема описторхоза // Описторхоз. Современное состояние проблемы, перспективы развития. - Тюмень, 1991. - С. 29-30.

5. Винников М.Э. Аллергические реакции при описторхозе // Сб. автореф. и тез. научн. конф., посвященной 25-летию Омского мед. института. - Омск, 1945. - С. 32.
6. Винников М.Э. Клиника и лечение описторхоза // Клин. мед. - 1958. - №6. - С. 97 - 107.
7. Винников М.Э. Клиника и диагностика описторхоза // Тр. Всесибирск. конф. терапевтов. - Новосибирск, 1959. - С. 407 - 414.
8. Виноградов В.К. О новом виде двуустки (*Distomum Sibiricum*) в печени человека // Известия Императорского Томского университета. - Томск, 1892. - Т.4. - С. 116 - 130.
9. Жуков Н.А., Климова С.К., Рождественский М.Е. Участие аллергических механизмов в течении неспецифических хронических заболеваний легких при описторхозе и их обострении при проведении дегельминтизации // Паразитарные поражения легких. - Владивосток, 1990. - С.58- 59.
10. Зиновьев А.С., Шлычков А.В., Лукьяненко Д.Ф. Экспериментальные модели для изучения патологии легких при описторхозе // Материалы заседания проблемной комиссии союзн. значения "Пульмонология". - Омск, 1990. - С.30-32.
11. Лернер И.П., Брусиловский Е.С. Аллергические эозинофильные заболевания. - Киев: Гос. мед. изд-во УССР, 1961. - 276 с.
12. Озерецковская Н.Н. Иммунологические факторы в восприимчивости к паразитарным болезням, в их патогенезе и клинике // Мед. паразитол. - 1981. - № 6. - С. 12-18.
13. Окулова Р.К. Из статистики Тобольской окружной больницы по глистным заболеваниям // Бюл. Об-ва изучения края при музее Тобольского Севера. - Тобольск, 1929. - Т.2, №1-2. - С.24-25.
14. Плотников Н.Н. Описторхоз (гельминтоз печени и поджелудочной железы). - М.: Медгиз, 1953. - 128 с.
15. Аллергия в патогенезе и клинике, терапии описторхоза и некоторых других гельминтозов человека / Н.Н.Плотников, Н.Н.Озерецковская, В.К.Карнаухов и др. // Материалы 1-го съезда терапевтов Тюменской обл. - Тюмень, 1970. - С.69-70.
16. Попов С.И., Шлычков А.В., Конвай В.Д. Показатели антиоксидантной системы эритроцитов у больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких в ассоциации с описторхозом // Охрана здоровья тружеников Обь-Иртышского бассейна. - Омск, 1997. - С. 71 - 73.
17. Рапопорт Я.Л. Проблема патоморфоза // Арх. патол. - 1962. - Т. 24, № 2. - С. 3-5.
18. Серов В.В. Проблема изменчивости болезней (патоморфоз) // Арх. патол.-1979.-Т.41, № 7.-С.11-15.
19. Скрябин К.И. Описторхоз как санитарная и социально-экономическая проблема Советского Севера // Мед. паразитол. - 1932. - № 3-4. - С. 120- 21.
20. Федосеев Г.Б., Лаврова Т.Р., Жихарев С.С. Клеточные и субклеточные механизмы защиты и повреждения бронхов и легких. - Л.: Наука, 1980. - 200 с.
21. Шлычков А.В., Захарченко Т.И., Мигунов П.П. Современные аспекты проблемы описторхоза в Обь-Иртышском бассейне // Современное состояние, перспективы развития морской медицины и гигиены водного транспорта: Материалы Всесоюзн. научн. конф. - М., 1983. - С. 37-39.
22. Шлычков А.В. Иммунологические механизмы нарушения бронхиальной проводимости при описторхозе // Редкие болезни легких. - Рязань, 1985. - С. 42-44.
23. Шлычков А.В. Клинический патоморфоз внутренней патологии, ассоциированной с описторхозом // Клинико-иммунологические аспекты внутренней и инфекционной патологии в эндемическом очаге описторхоза. - Омск, 1987. - С. 3-10.
24. Шлычков А.В. Современные проблемы внутренней патологии, ассоциированной с описторхозом // Описторхоз. Современное состояние проблемы, перспективы развития: Тез. юбилейной конф. - Тюмень, 1991. - С. 266-269.
25. Шлычков А.В., Лукьяненко Д.Ф. Патологические основы концепции клинического патоморфоза заболеваний внутренних органов, ассоциированных с описторхозом // Патогенез и фармакоррекция экстремальных и терминальных состояний: Материалы научн. конф., посвященной 100-летию со дня рождения проф. И.Б.Мажбича. - Омск, 1995. - С. 83-90.
26. Эльштейн Н.В. Общественные проблемы терапевтической практики. - Таллин: Изд-во Валгус, 1983. - 368 с.
27. Яблоков Д.Д. Описторхоз человека. - Томск: Изд-во Томского ун-та, 1979. - 368 с.
28. Bergstedt-Linqist et al. Interleukin-1 instructs uncommitted B-lymphocytes to switch to Ig G and E // Sur. J. Immunol. - 1988. - V. 18. - P. 1073-1077.
29. Bhamarapravati N., Thammavit W., Vajrasthira S. Liver Changes in Hamster Infected with a Liver Fluke of Man *Opisthorchis viverrini* // J. Trop. Med. Hyg. - 1978. - V. 27, N 4. - P. 787-792.
30. Erhardt A., Germer W.D., Homing B. Die Opisthorchiasis, hervorgerufen durch Katzen-leberegel *Opisthorchis felinus* (Riv.). - Jenas VEB. Gustav Fischer Verlag. - 1962. - 171 s.
31. Evans H., Bourgeois C.H., Comer D.S. et al. Biliary Tree in Opisthorchiasis // Ann. Trop. Med. Parasitol. - 1981. - V. 75, N 4. - P. 462-465.
32. Hellpach W. Uber Transtitution and Destitution // Neue med. Welt. - 1950. - S. 1386.
33. Palliard K., de Waal Malefijit R., Vries J.E., Spits H. Interleukin-1 mediates CD 8 induction on human CD 4+ T-cell clones // Nature. - 1988. - V.335. - P. 642 - 644.

14.10.98 г.

Шлычков Аркадий Васильевич - д-р мед. наук, профессор, заведующий кафедрой внутренних болезней № 3 ОГМА.

УДК 612.13+616.24+616.12

Н.И.Кулешова, В.В.Потапов

ВЛИЯНИЕ ПРЕСТАРИУМА НА ГЕМОДИНАМИКУ МАЛОГО И БОЛЬШОГО КРУГОВ КРОВООБРАЩЕНИЯ У БОЛЬНЫХ ХРОНИЧЕСКИМИ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ЛЕГКИХ В СОЧЕТАНИИ С ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНЬЮ СЕРДЦА

На основании проведенных обследований больных ХНЗЛ в сочетании с ИБС выявлен ряд преимуществ монотерапии престариумом перед традиционными средствами лечения недостаточности кровообращения.

В последние годы в практической деятельности врачей все чаще встречается быстро прогрессирующая, трудно поддающаяся коррекции, приводящая к ранней инвалидности и смертности лиц среднего и зрелого возраста застойная недостаточность кровообращения [5, 6].

В современной литературе [1, 2] указывается, что в своем большинстве злокачественное течение недостаточности кровообращения отмечается у больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких (ХНЗЛ) в сочетании с ишемической болезнью сердца (ИБС), что объясняется формированием синдрома взаимного отягощения и более ранним истощением компенсаторно-приспособительных механизмов [7]. Использование традиционных препаратов в ряде случаев не позволяет добиться удовлетворительного терапевтического эффекта при лечении таких пациентов, поэтому имеется настоятельная необходимость искать другие направления терапии.

Материал и методы. Обследовано две группы по 30 больных ХНЗЛ в сочетании либо со стабильно повышенным давлением (АД), либо с документально подтвержденным инфарктом миокарда, либо с нарушением сердечного ритма. Средний возраст пациентов в обеих группах 64,1±1,4 года. По специальной программе на аппарате "ULTRAMARK-8" (ALT, США) изучали систолическую и диастолическую функцию миокарда. Оценивали среднее давление в легочной артерии (СДЛА), легочное сосудистое сопротивление (ЛСС), общее периферическое сопротивление в сосудах большого круга кровообращения (ОПСС), фазовую структуру систолы левого и правого желудочков, величину внутримиокардиального стресса стенки левого желудочка, пиковые скорости периодов раннего и позднего наполнения обоих желудочков.

В течение 6 месяцев 30 пациентов принимали престариум (основная группа) в дозе от 2 до 8 мг/сут. (в среднем 4 мг/сут.) в виде монотерапии, но для усиления антигипертензивного эффекта не-

которым пациентам назначали диуретики [2]. Другие 30 больных находились на традиционной терапии (контрольная группа).

Статистическая обработка результатов проведена на персональном компьютере с использованием пакета прикладных программ.

Результаты. При поступлении в терапевтическое отделение городской больницы № 3 (см.табл.1) в обеих группах у больных зафиксированы: величина АД 165/100 мм рт. ст., частота сокращений движений (ЧСС) 100-110 мин⁻¹, частота дыхательных движений (ЧДД) 24-27 мин⁻¹, диффузный цианоз и вздутие шейных вен у 100%, увеличение печени, отеки нижних конечностей в 40% случаев, одышка, усиливающаяся к ночи, и низкое изголовье в постели отмечалось у 80%. У всех выявлено повышение среднего давления в легочной артерии до 30,5 ±2,3 мм рт. ст., легочного сосудистого сопротивления до 475,0±18,2 дин/с/см⁶ и общего периферического сосудистого сопротивления большого круга кровообращения - 2121,1±165,6 дин/с/см⁶. В обеих группах была снижена амплитуда раннего наполнения правого и левого желудочков, повышена амплитуда позднего наполнения обоих желудочков, укорочен период изгнания правого желудочка, удлинены периоды изгнания и ускорения левого желудочка. Все исходные параметры свидетельствовали о нарушении интегральных показателей систолической и диастолической функции миокарда, что клинически проявлялось сердечной недостаточностью.

В основной группе уже через 1 месяц после начала лечения минутный (МО) и ударный (УО) объемы, индексированные показатели по правому и левому желудочкам уменьшились статистически достоверно и оставались стабильными в течение всего курса лечения. Значительно снизились легочное сосудистое сопротивление до 339±19,9 дин/с/см⁵ (p<0,05), среднее давление в легочной артерии до 20,5 ±3,4 мм рт.ст. (p<0,05), общее периферическое сосудистое сопротивление до 1839±199 дин/с/см⁵ (p<0,01). При оценке сис-

толических показателей отмечалась следующая закономерность: период ускорения левого желудочка не изменился, а правого желудочка увеличился с первого месяца наблюдения. Укорочение периода изгнания левого желудочка и удлинение данного показателя правого желудочка статистически достоверно наступило с первого месяца лечения, т.е. на раннем этапе произошло восстановление физиологического асинхронизма деятельности желудочков. Динамика диастолических показателей характеризовалась статистически достоверным увеличением амплитуды раннего наполнения и уменьшением амплитуды позднего наполнения правого желудочка. Амплитуда раннего наполнения левого желудочка не изменилась, а его амплитуда позднего наполнения уменьшилась статистически значимо. К концу курса лечения регрессировала полость левого предсердия на 0,2 см ($p < 0,05$), снизился циркулярный внутримиекардиальный стресс левого желудочка в диастолу ($p < 0,05$).

При анализе клинических признаков в основной группе наблюдалось следующее: АД стабилизировалось на цифрах $145 \pm 6,7$ мм рт.ст., диастолическое $85 \pm 2,5$ мм рт.ст. ($p < 0,001$), ЧДД уменьшилось до 18 мин^{-1} , печень сократилась у 15 пациентов из 20, пастозность голеней и стоп, ночная одышка сохранялись у 15%, ЧСС к концу лечения составила 85 мин^{-1} у 90%.

В контрольной группе минутный и ударный объемы и индексированные показатели уменьшились к концу курса лечения, снизилось общее периферическое сосудистое сопротивление до $1798,3 \pm 200 \text{ дин/с/см}^5$ ($p < 0,05$), статистически недостоверно повысились легочное сосудистое сопротивление и среднее давление в легочной артерии.

При анализе систологических показателей только к концу 6-го месяца лечения выявлено достоверное увеличение периодов изгнания и ускорения левого желудочка, увеличение периода ускорения и отсутствие динамики периода изгнания правого желудочка. Диастолические параметры характеризовались следующей закономерностью: увеличилась амплитуда раннего наполнения обоих желудочков, снизилась амплитуда позднего наполнения левого желудочка при отсутствии достоверных изменений амплитуды позднего наполнения правого желудочка. Левое предсердие увеличилось на 0,2 см ($p < 0,05$). Циркулярный диастолический стресс стенки левого желудочка остался без изменений.

В клинической картине наблюдались стабилизация АД на уровне $155 \pm 3,6$ мм рт.ст., диастолического $95 \pm 2,6$ мм рт.ст., уменьшение ЧДД до 22 мин^{-1} , сокращение печени у 7 пациентов из 20. У 15 % больных сохранялись пастозность стоп и голеней и ночная одышка. ЧСС снизилась до 95 мин^{-1} у 65 % пациентов.

Обсуждение. Как известно, важную роль в развитии сердечной недостаточности играет увеличение работы, выполняемой обоими желудочками, что проявляется в повышении ударного и минутного объемов перекачиваемой крови. Поэтому снижение ударных объемов обоих желудочков и уменьшение частоты сердечных сокращений, которые в совокупности приводят к редукации минутного объема кровотока, можно расценивать как положительный фактор, способствующий ограничению нагрузки на оба желудочка. А улучшение клинических проявлений течения заболевания свидетельствует о более полной утилизации поступающего кислорода и питательных веществ в периферических тканях и органах.

Полученная нами в ходе данного исследования динамика минутного объема, ударного объема и индексированных показателей систолической активности обоих желудочков вероятнее всего объясняется снижением уровня циркулирующего ангиотензина II, тем самым устраняется повреждающее действие последнего на сосудистую стенку и кардиомиоциты, возникает венозная и артериальная вазодилатация. Это вызывает снижение пред- и постнагрузки на оба желудочка, что доказано многими предшествующими исследованиями [3, 4, 9 и др.]. Считается, что статистически достоверное снижение легочного сосудистого сопротивления, среднего давления в легочной артерии и общего периферического сосудистого сопротивления связано с сопутствующим уменьшением скорости деградации и соответственно повышением содержания в крови активного брадикинина, а также эндотелиального релаксирующего фактора, которые оказывают сосудорасширяющее действие [8].

Выявленная в первой группе пациентов регрессия внутримиекардиального систолического стресса и параметров сосудистого сопротивления по большому и малому кругам кровообращения указывает на снижение постнагрузки обоих желудочков. А достоверное уменьшение полости левого предсердия свидетельствует о редукации давления заполнения и, следовательно, снижении преднагрузки.

Существенно изменяются и параметры диастолы, причем они имеют более значимую динамику по правому желудочку, где наблюдается как увеличение амплитуды раннего наполнения, так и снижение пиковой скорости предсердного потока, что указывает на положительные сдвиги в релаксации правого желудочка.

В группе больных, получавших традиционную терапию, не зафиксировано статистически достоверных изменений показателей систолической и диастолической функции. Статистически значимое снижение общего периферического сосудистого сопротивления можно объяснить прямым вазоди-

Таблица 1

Показатели гемодинамики в экспериментальных группах

(M±m)

Изучаемые показатели	Обследуемые группы	Этапы исследования					
		При поступлении		1 мес. лечения		6 мес. лечения	
		Левый желудочек	Правый желудочек	Левый желудочек	Правый желудочек	Левый желудочек	Правый желудочек
МО, л	опытная	5,0±0,13	5,4±0,17	4,6±0,12**	4,7±0,15**	4,6±0,16*	4,6±0,16*
	контрольная	5,2±0,17	5,3±0,2	5,1±0,16	5,1±0,17	5,1±0,17	5,0±0,2
УО, мл	опытная	65,8±1,7	67,1±2,02	61,4±1,3*	63,4±1,2*	61,6±1,8**	63,5±2,0**
	контрольная	64,5±65,2	65,2±1,7	67,2±1,1	67,9±1,7	67,5±2,3	65,0±2,0
СИ, л/мин/м ²	опытная	2,8±0,08		2,5±0,06*		2,5±0,07*	
	контрольная	2,87±0,09		2,75±0,08		2,75±0,08	
УИ, мг/м ²	опытная	38±1,06		34±0,99		36±1,02	
	контрольная	35,8±1,6		37,5±2,0		37,0±2,0	
АРН, м/с	опытная	0,57±0,028	0,46±0,018	0,59±0,025	0,46±0,018	0,59±0,025	0,49±0,017*
	контрольная	0,60±0,028	0,43±0,015	0,58±0,029	0,43±0,014	0,62±0,03	0,45±0,017
АПН, м/с	опытная	0,54±0,026	0,44±0,017	0,46±0,024*	0,32±0,026*	0,46±0,024*	0,3±0,031*
	контрольная	0,66±0,019	0,45±0,02	0,65±0,017*	0,42±0,01	0,62±0,017*	0,45±0,02
АТ, мс	опытная	105±2,79	109±3,83	104±2,78	127±3,4	101±2,97	127±3,5
	контрольная	103±3,39	130±4,7	109±4,3	128±4,2	101±1,9	128±4,6
ЕТ, мс	опытная	305±7,7	293±6,17	291±6,08	303±6,3*	285±6,03**	310±6,5*
	контрольная	287±6,53	300±6,28	303±6,28	303±6,28	305±6,17**	301±6,27

Примечание. * обозначена достоверность различия по сравнению с контролем (одна - $p < 0,05$, две - $0,001$). АРН - амплитуда раннего наполнения желудочка, АПН - амплитуда позднего наполнения желудочка, ЕТ - период изгнания желудочка, АТ - период ускорения желудочка.

латирующим эффектом на артериолы и артериоларные сфинктеры тех препаратов, которые входят в комплекс обычных средств лечения недостаточности кровообращения.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Престариум оказывает положительное влияние на динамику интегральных и клинических признаков, характеризующих сердечную недостаточность, приводя к снижению класса тяжести последней.

Показатели систолической и диастолической функции правого и левого желудочков при назначении престариума начинают нормализоваться с первого месяца лечения и стабильно сохраняются в течение всего курса терапии.

Длительный прием престариума ведет к улучшению релаксации правого желудочка.

Монотерапия престариумом имеет преимущества перед традиционными средствами лечения недостаточности кровообращения у больных ХНЗЛ в сочетании с ИБС.

Литература

1. Абдуллаев Р.А. Клинические лекции по актуальным вопросам кардиологии. - Ташкент, 1978. - 236 с.

2. Замотаев И.П. Лёгочно-сердечная недостаточность. - М.: Медицина, 1978. - 200 с.

3. Ивлева А.Я. Клиническое применение ингибиторов ангиотензинпревращающего фермента и антагонистов ангиотензина II. - М., 1998. - 145 с.

4. Мареев В.Ю. Новые достижения в оптимизации лечения хронической сердечной недостаточности // Кардиология. - 1996. - № 12. - С.6-10.

5. Некоторые вопросы клиники и патогенеза рефрактерных форм сердечной недостаточности / Р.Г.Межебовский, О.Д.Кузнецов, Г.С.Колосова, П.С.Никонов. - Оренбург, 1976. - 172 с.

6. Хроническая недостаточность кровообращения / И.И.Сивков, В.Г.Кукес, В.В.Меньшиков, Р.А.Каценович. - М.: Медицина, 1978. - 256 с.

7. Сивков И.И., Кукес В.Г., Меньшиков В.В. Застойная недостаточность кровообращения. - Ташкент, 1978. - 197с.

8. Ингибитор АПФ (периндоприл) при лечении застойной недостаточности кровообращения/ С.Н.Терещенко, В.Н.Дроздов, И.В.Демидова, Н.Н.Левчук и др. // Тер. Архив. - 1997. - №7. - С. 87-90.

9. Packer M. How should physicians view heart failure? The physiology of the conceptual models of the diseases. // Am. J. Cardiol. - 1993. - № 7. - P.3-11.

19.10.98 г.

Кулешова Наталья Ивановна – заведующая терапевтическим отделением городской больницы №3.

Потапов Виктор Владимирович – канд. мед. наук, врач диагностического центра.

УДК 616.24

О.П.Голева

ДИСПАНСЕРНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ БОЛЬНЫХ ХРОНИЧЕСКИМИ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИМИ ЗАБОЛЕВАНИЯМИ ЛЕГКИХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФАКТОРОВ РИСКА

Представлены результаты медико-социального исследования хронических неспецифических заболеваний легких, в ходе которого выявлены факторы, способствующие формированию этой патологии в специфических природно-климатических и экологических условиях региона. Предложена новая методика диспансерного наблюдения.

Медико-социальное значение хронических неспецифических заболеваний легких (ХНЗЛ) определяется тем, что они занимают видное место в структуре заболеваемости, инвалидности и смертности населения. В большинстве развитых стран наблюдается рост распространенности этой патологии.

Особенно высока значимость хронической бронхолегочной патологии в крупных промышленных городах Западной Сибири, где неблагоприятная экологическая обстановка сочетается с суровыми природно-климатическими условиями. В связи с этим настоятельной необходимостью является совершенствование организации медицинской помощи этим больным в соответствии со спецификой региона.

Формирование ХНЗЛ происходит под влиянием комплекса факторов, определяющих характер, тяжесть течения и исход патологического процесса. Изучение факторов "риска" позволяет определить пути более целенаправленного, а значит, эффективного диспансерного наблюдения, разработки комплекса лечебно-оздоровительных мероприятий, исходя из индивидуальных особенностей каждого пациента.

В ходе проведенного нами исследования медико-социальных аспектов хронической патологии органов дыхания среди взрослого населения г. Омска проанализирована значимость и определено ранговое место 40 признаков, которые, с нашей точки зрения, могут оказывать воздействие на заболеваемость. Все изученные факторы условно разделены на шесть групп: экологические, жилищные, производственные, семейно-личностные, биологические и медицинские. С использованием методики информационно-энтропийного анализа выделено 26 факторов риска, влияющих на формирование хронических неспецифических заболеваний легких:

- 1) длительность проживания в городе Омске,
- 2) длительность проживания в экологически наиболее неблагоприятных районах Омска,
- 3) характер жилищных условий,
- 4) микроклимат жилища,
- 5) благоустройство жилища,
- 6) размеры жилой площади на проживающего,

- 7) длительность проживания в неблагоприятных жилищных условиях в прошлом,
- 8) длительность курения,
- 9) наличие вредных привычек,
- 10) семейное положение,
- 11) уровень материального обеспечения,
- 12) уровень образования,
- 13) регулярность питания,
- 14) стаж работы по основной профессии,
- 15) производственная группа,
- 16) длительность работы в условиях производственных вредностей,
- 17) наличие производственных вредностей,
- 18) характер работы (в помещении, на улице или постоянные перемещения из помещения на улицу),
- 19) затраты времени на дорогу до места работы,
- 20) наличие диспансерного наблюдения в детстве по поводу болезней органов дыхания,
- 21) наличие хронических заболеваний органов дыхания у родителей,
- 22) перенесенная в последние пять лет пневмония,
- 23) диспансерное наблюдение в настоящее время,
- 24) регулярность диспансерного наблюдения,
- 25) использование санаторно-курортного лечения в системе лечебно-оздоровительных мероприятий,
- 26) использование госпитализации с профилактической целью.

Такое количество исходных факторов не позволяет эффективно классифицировать больных, состоящих на диспансерном наблюдении, для определения индивидуального плана лечения и оздоровительных мероприятий иного характера. Возникает необходимость исключить часть исходной информации, которая неявно дублируется, взаимозависима, и в то же время сохранить достаточный ее объем, чтобы можно было проводить разделение больных на относительно однородные группы по наличию факторов "риска", позволяющее дифференцированно подходить к организации диспансерного наблюдения. Выбор наиболее информативных факторов дает возможность сократить размер признакового пространства, не искажая при этом структуру исходных данных.

Для достижения этой цели нами выбрана методика кластерного анализа [1].

Процедура отбора информативных признаков основана на анализе матрицы корреляций (расстояний) между исходными признаками. Для измерения связи между ними использован полихорический коэффициент корреляции [2]. Матрица расстояний между признаками получена из матрицы коэффициентов корреляции по формуле

$$d_{xy} = 1 - (r_{xy}),$$

где d_{xy} - расстояние между признаками x и y , а r_{xy} - коэффициент корреляции между ними.

Основываясь на матрице расстояний, мы построили "дерево" признаков по принципу "ближайшего" соседа, то есть выбирались признаки, между которыми наименьшее расстояние. После привязки всех признаков проведена процедура объединения в однородные группы согласно правилу: наибольшее расстояние между двумя признаками внутри однородной группы должно быть меньше любого межгруппового расстояния. Таким образом, в результате разбиения "дерева" признаков получено семь групп однородных признаков и семь обособленных признаков. В первую группу попали следующие признаки: длительность проживания в экологически наиболее неблагоприятных районах, длительность курения, производственный стаж и длительность работы в условиях вредностей - их объединяет неблагоприятное воздействие на органы дыхания различных вредных ингредиентов, поступающих в организм человека со вдыхаемым воздухом.

Вторую группу образуют такие признаки, как уровень образования, профессия, наличие производственных вредностей, характер работы. Их объединяет принадлежность к определенной производственной группе.

Третья группа состоит из таких признаков, как благоустройство жилища, характер жилищных условий, использование санаторно-курортного лечения - объединяющими в группе являются условия проживания семьи.

В четвертую группу вошли следующие признаки: жилая площадь на одного члена семьи в настоящее время и длительность проживания в неблагоприятных жилищных условиях в прошлом - т.е. условия проживания семьи.

К пятой группе относятся семейное положение и уровень материального обеспечения.

В шестую группу вошли такие признаки, как наличие в последние пять лет пневмонии и использование госпитализации с профилактической целью.

Седьмую группу образуют микроклимат жилых помещений в настоящее время и диспансерное наблюдение.

Обособленными признаками являются наличие ХНЗЛ у родителей, диспансерное наблюдение в детстве по поводу болезней органов дыхания, затраты времени на дорогу до места работы, наличие вредных привычек, регулярность диспансерного наблюдения, длительность проживания в городе Омске и регулярность питания.

В качестве информативного признака группы выбирался находящийся ближе всего к ее центру тяжести - репрезентант группы. Обособленные признаки сами являются репрезентантами.

Для выбора репрезентанта в группах были построены матрицы расстояний между признаками начиная с группы, в которой количество признаков было наибольшим. Репрезентантом первой группы явился стаж работы, второй - производственные условия, третьей - характер жилищных условий в настоящее время, четвертой - длительность проживания в неблагоприятных жилищных условиях в прошлом, пятой - уровень материального обеспечения, шестой - наличие пневмонии в последние пять лет и седьмой группы - микроклимат жилища в настоящее время.

Следовательно, из набора 26 исходных признаков, влияющих на заболеваемость взрослого населения г. Омска хроническими неспецифическими болезнями легких, с учетом взаимосвязи между ними, выделено 14 наиболее информативных характеристик. В их число вошли один экологический, три производственных, три жилищных, три семейно-личностных, два биологических и два медицинских фактора.

Выделенные информативные признаки не в равной степени обладают способностью классифицировать больных на группы риска, поэтому необходимо провести выбор тех, которые бы обеспечили наилучшее разделение состава больных на однородные группы. Назовем эти признаки наиболее информативными. Их выбор произведен на основе определения коэффициентов иерархии. Максимальное значение коэффициента иерархии равно "1". Чем меньше его значение, тем менее информативен признак. Порогом выбора ведущих факторов для кластеризации больных определен коэффициент иерархии - "0,5". Коэффициент, равный "1", получает признак, набравший максимальное количество баллов по сумме расстояний между признаками. По нашим расчетам таким признаком стала - "производственная группа", остальные коэффициенты рассчитаны пропорционально первому. В соответствии с установленным порогом коэффициента иерархии отобраны наиболее информативные признаки (в количестве пяти), которые обладают наилучшими свойствами классификации исследуемого состава больных ХНЗЛ на однородные группы - кластеры (см. табл.).

Таблица

Признаки	Коэффициент иерархии	Ранговое место
Производственная группа	1.00	1
Наличие вредных привычек	0.60	2
Затраты времени на дорогу к месту работы	0.590	3
Наличие ХНЗЛ у родителей	0.586	4
Уровень материального обеспечения	0.580	5
Регулярность диспансерного наблюдения	0.405	6
Диспансерное наблюдение в детстве	0.403	7
Длительность проживания в неблагоприятных жилищных условиях в прошлом	0.401	8
Длительность проживания в г.Омске	0.395	9
Регулярность питания	0.392	10
Характер жилищных условий	0.386	11
Метеоусловия жилища	0.202	12-13
Стаж работы	0.202	12-13
Наличие пневмонии в последние пять лет	0.200	14

Для проведения процедуры кластеризации нами сформирована репрезентативная выборка в количестве 66 больных хроническими неспецифическими заболеваниями легких. Из данной совокупности объектов случайным образом извлечено 5 элементов, которые явились первоначальным приближением центров исследуемых кластеров.

В результате проведения пяти итераций алгоритма получен окончательный результат разделения объектов и выделено четыре кластера.

В каждом из них имеется объект, расположенный ближе других к центру, - репрезентант. Его описание позволяет получить более наглядную характеристику кластеров.

В первом кластере репрезентантом является больной П., 62 лет. Диагноз: бронхиальная астма. До выхода на пенсию относился к производственной группе служащих, затрачивал на дорогу до места работы не более 30 минут, курит более 10 лет, ХНЗЛ у родителей не было, материальное обеспечение неудовлетворительное (уровень дохода на члена семьи в пределах прожиточного минимума).

Репрезентантом 2 кластера выбрана больная Ч., 58 лет. Диагноз: бронхиальная астма. Относится к рабочим, на дорогу до места работы затрачивает до 1 часа, вредных привычек не имеет, у родителей ХНЗЛ нет, уровень материального обеспечения низкий.

Репрезентантом 3 кластера является больной Ч., 68 лет. Диагноз: хронический бронхит. Рабочий, время на дорогу к месту работы не превышало 30 минут, курит более 10 лет, у родителей нет ХНЗЛ, материальное обеспечение удовлетворительное (доход на одного члена семьи до 500 рублей).

Репрезентант 4 кластера - больная С., 45 лет. Диагноз: бронхиальная астма. Служащая, на дорогу до работы затрачивает менее 30 минут, вредных привычек нет, у родителей имеются ХНЗЛ, уровень материального обеспечения средний.

В первом кластере ведущим является низкий уровень материального обеспечения, этот признак присущ всем объектам кластера.

Во втором - основополагающими характеристиками стали принадлежность к рабочим (93%) и время на дорогу до места работы более 30 минут (93%), характерным является также низкий уровень материального обеспечения.

В третьем кластере ключевыми явились принадлежность к производственной группе рабочих (93%) и наличие вредных привычек (66%).

Для четвертого кластера наиболее характерно наличие ХНЗЛ у родственников (33%), признак встречается в данной группе больных в 2,6 раза чаще, чем в 1-м и 2-м, и в 8 раз чаще, чем в 3-м кластере.

Учитывая эти различия, профилактические мероприятия в группах необходимо проводить дифференцированно. В первой группе больных прежде всего брать во внимание неудовлетворительное материальное обеспечение семьи. Для полноценного лечения больных важно создать условия для первоочередного получения ими бесплатных лекарственных препаратов, в том числе за счет обязательной госпитализации в период обострения заболевания и применения профилактической госпитализации во время сезонного роста заболеваемости болезнями органов дыхания. Для этих больных желательно максимально использовать возможности местных санаториев для реабилитации после очередного обострения заболевания.

Ко второй группе больных относятся преимущественно рабочие. Этот фактор имеет выраженную связь с наличием профессиональных вредностей и значительными затратами времени на дорогу до места работы, что создает дополнительную угрозу возникновения простудных заболеваний. Поэтому при проведении диспансерного наблюдения этой категории больных очень важными являются методы вторичной профилактики. Лечащему врачу необходимо выяснить наличие у пациента профессиональных вредностей, совместно с цеховым терапевтом определить возможность дальнейшей работы по данной профессии, дать квалифицированные профессиональные рекомендации, по возможности предложить найти работу ближе к месту проживания, а также, учитывая низкий уровень материального обеспечения, нужно использовать и те меры, которые рекомендованы больным первого кластера.

Третью группу тоже составляют в основном рабочие - имеется угроза воздействия профессиональных вредностей. И особенно неблагоприятным является сочетание этого фактора с наличием вредных привычек. В этой группе, помимо профессиональных рекомендаций, необходимо настойчиво заниматься первичной профилактикой - пропагандой здорового образа жизни.

В четвертой группе нет рабочих, имеющих профессиональные вредности, уровень материального обеспечения достаточно высок, но есть выраженная наследственная предрасположенность к хроническим неспецифическим заболеваниям легких. В этой группе наиболее эффективными будут методы первичной профилактики, исходя из медико-генетического анализа родословной семьи.

Несмотря на наличие в регионе пульмонологических центров, большинство больных ХНЗЛ получают медицинскую помощь на первичном этапе медико-санитарного обслуживания населения - в

территориальной поликлинике. Поэтому предложенные нами меры по улучшению медицинского обслуживания больных с хронической бронхолегочной патологией предназначены прежде всего для использования участковыми терапевтами городских поликлиник.

Повышение эффективности диспансерного наблюдения больных ХНЗЛ за счет снижения кратности рецидивов, уменьшения заболеваемости с временной нетрудоспособностью, предупреждения неблагоприятных исходов заболевания возможно только при условии индивидуального подхода к больному с учетом комплекса факторов, определяющих у него особенности течения патологического процесса.

Предложенная нами методика группировки больных в соответствии с ведущими факторами риска и количественной оценкой степени неблагоприятного воздействия этих характеристик на течение и исход заболевания поможет врачу наметить адекватный план диспансерного наблюдения больных ХНЗЛ на своем участке и рационально использовать рабочее время, уделяя максимум внимания больным с наихудшим набором социально-биологических факторов, имеющих неблагоприятный прогноз течения заболевания.

Литература

1. Бурдаев В.П., Полюдов С.И. Кластерный анализ в социально-гигиенических исследованиях. - Кишинев, 1986. - 52 с.
2. Плохинский Н.А. Биометрия. - Новосибирск, 1961. - 367 с.

11.08.98 г.

Голева Ольга Петровна - канд. мед. наук, доцент кафедры социальной медицины, экономики и управления здравоохранением Омской государственной медицинской академии.

УДК 616.36 - 003.7

А.И. Низовский, А.В. Бубнов, М.В. Тренихин, А.Н. Вичканов

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ И КОНКРЕМЕНТОВ

Раскрываются преимущества совместного использования методов рентгеновского и электронно-микроскопического анализа для проведения исследования почечных камней и конкрементов различного фазового состава, их морфологических особенностей, а также изучения специфики воздействия ударной волны на камни.

Задача анализа материала, составляющего почечные камни, чрезвычайно важна для построения тактики лечения и профилактики рецидивов мочекаменной болезни. С 1992 года в Омске на базе ОКБ появилась и отработана методика лече-

ния мочекаменной болезни без открытого оперативного вмешательства. Это позволило анализировать камень как целиком, так и его отдельные конкременты не только извлеченными в полном объеме при оперативном вмешательстве, но и пос-

ле воздействия на камень сфокусированной ударной волны, позволяющей фрагментировать камень, с последующим самостоятельным отхождением отдельных его частей через естественные мочевыводящие пути. К тому времени в Омском филиале Института катализа СО РАН уже существовала приборная и методическая база по исследованию состава и строения твердотельных материалов. Накопленный большой опыт исследования катализаторов и адсорбентов был использован для анализа состава и морфологии почечных камней. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) проводилась характеристика кристаллохимического состава объектов, а методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) выявлялись особенности их морфологии. Это позволило не только визуально, как делалось ранее практичными врачами, а с высокой достоверностью определять химический состав камней и особенности их кристаллической структуры. Последнее чрезвычайно важно в связи с тем, что вещества с одинаковым химическим составом могут иметь разную кристаллическую структуру, особенности которой существенным образом определяют целый набор физико-химических свойств материала. В связи с этим и возникает задача проведения фазового анализа вещества, в данном случае почечных камней.

Исторически одним из первых методов фазового анализа был микроскопический. Развитие экспериментальных методов исследования вещества привело к появлению методов электронной микроскопии, одним из которых является метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), использующий для получения изображения объекта электроны, эмиттированные поверхностными слоями материала, что позволяет получать псевдообъемное изображение изучаемого объекта [1]. В данных исследованиях применялся растровый электронный микроскоп BS-350 фирмы Tesla, позволяющий получать качественное микрофотографическое изображение данных образцов камней с разрешением 0.1 мкм.

Метод рентгенофазового анализа в настоящее время является классическим и широко распространенным методом определения фазового анализа твердотельных материалов. Основная задача рентгенофазового анализа - идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины рентгеновских лучей, даваемой исследуемым образцом. Основным методом фазового анализа является метод порошка, который получил широкое распространение из-за его простоты и универсальности. Сравнивая полученный в эксперименте спектр со спектром эталонного образца или литературными данными, можно идентифицировать полученную дифрактограмму,

на основании которой с высокой достоверностью выносится суждение о качественном и количественном фазовом составе исследуемого объекта [2].

На рис.1-3 приведены результаты рентгенофазового анализа почечных камней и конкрементов, полученные с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. На рис.1 дана типичная дифрактограмма (представленная в виде диаграммы), отнесение пиков которой указывает на то, что данный объект представляет собой смесь двух фаз оксалатов кальция: двухводного (веделлита) и одноводного (вевеллита). На рис.2 и 3 аналогичным образом показаны дифрактограммы еще двух часто встречающихся видов почечных камней: мочевой кислоты с примесью оксалата (вевеллита) и оксалатов кальция в смеси с фосфатами кальция соответственно. Идентификация фаз производилась с использованием международной картотеки ASTM [3]. По горизонтальной оси на рисунках представлен удвоенный угол дифракции, а по вертикальной - отложена интенсивность дифракционных линий, отнесенная к интенсивности максимальной линии. Количественный состав смеси определялся по соотношению интенсивностей линий фаз, с учетом коэффициентов поглощения.

Совместное использование методов РФА и РЭМ позволяет не только производить анализ камней и конкрементов различного фазового состава, исследовать их морфологические особенности, проследить динамику роста, но и изучать специфику воздействия ударной волны на камни различного фазового состава. Рис.4 демонстрирует частицы образца, представляющего собой смесь одно- и двухводных оксалатов кальция в виде скопления преимущественно хорошо ограненных кристаллов. При большем увеличении (рис. 5 и 6) наблюдаются слоистые структуры и ступеньки роста на отдельных кристаллах. Пример фосфатно-оксалатной структуры приведен на рис. 7 и 8 (рис.4-8 - см. вклейку). Для морфологии фосфатов характерна более рыхлая, по сравнению с оксалатами, поверхность, состоящая из множества неплотно прилегающих друг к другу сфероподобных частиц размерами до 10-15 мкм. Таким образом, для каждой структурной модификации почечных камней наблюдается своя характерная морфология поверхности частиц, и даже невзрачные на вид камни, при большом увеличении, могут демонстрировать многообразие форм и причудливость огранки кристаллитов. Микрофотографии на рис.7 и 8 соответствуют смешанному фосфату-оксалату (на рис.8 участок фосфата дан с большим увеличением). На представленных микрофотографиях видны результаты воздействия ударной волны в процессе литотрипсии с помощью литотриптора "Урат-П" на отдельные различно плотностные структуры конкрементов:

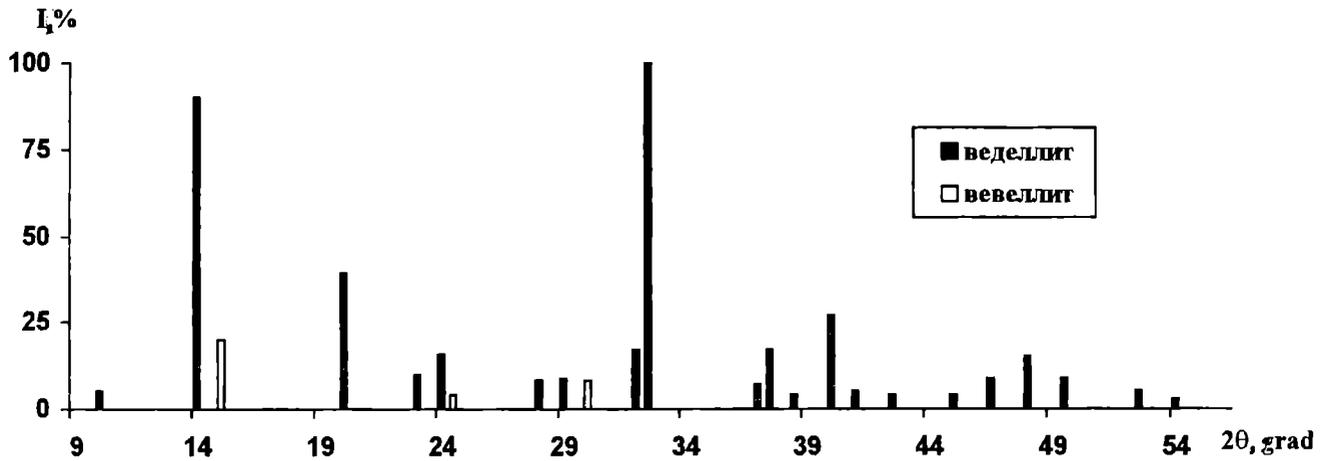


Рис. 1

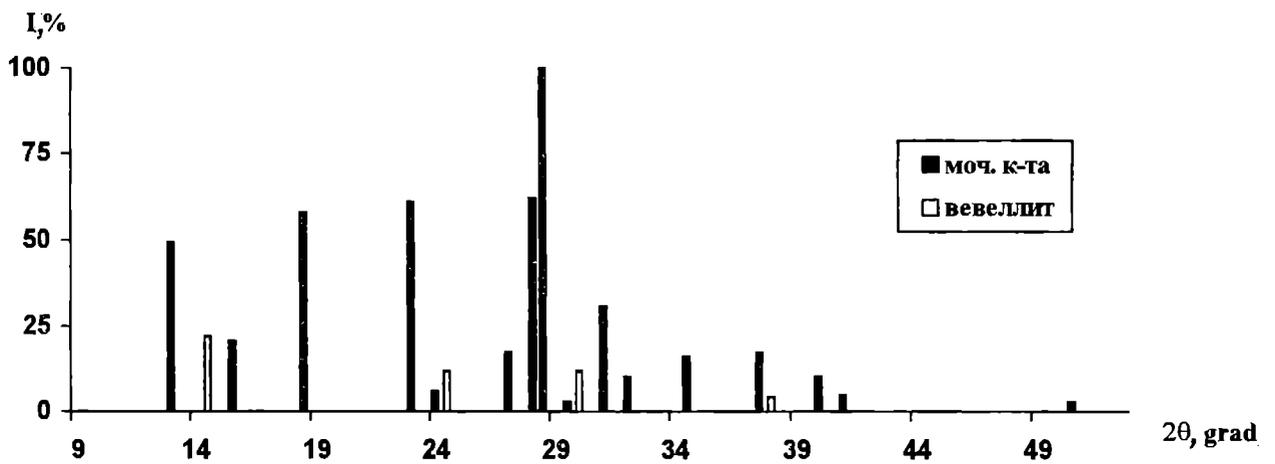


Рис. 2

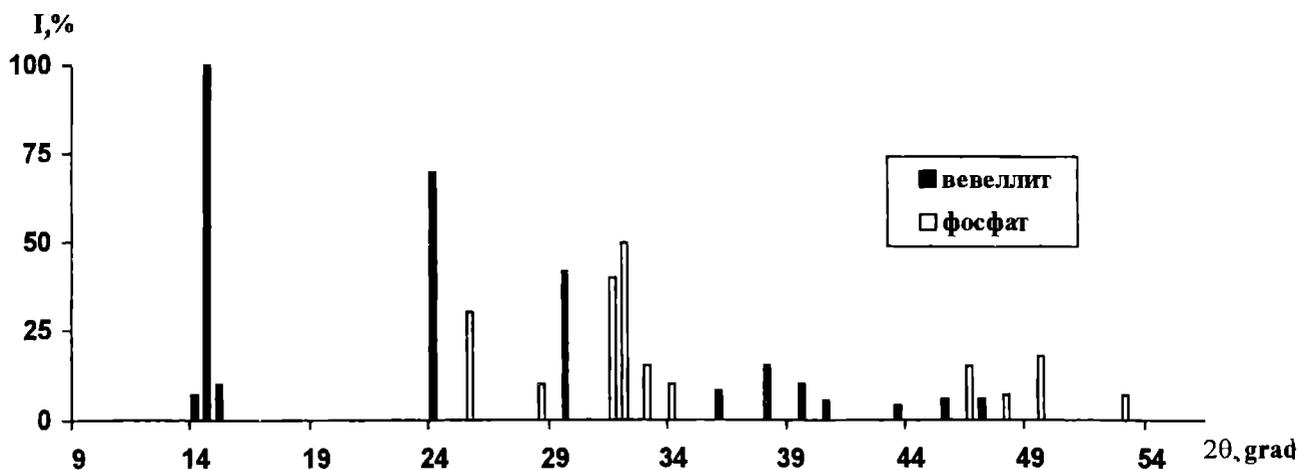


Рис.3

- осыпающее воздействие на наиболее мягкие структурные составляющие фосфатных камней;
 - раскалывающее воздействие на крупнодисперсные с острыми гранями разновидности оксалатных камней.

Полученные данные позволяют варьировать условия формирования ударной волны для воздействия на различные конкременты в ходе проведения литотрипсии с целью ограничения возникающих осложнений из-за высокоэнергетического воздействия на окружающие ткани.

Вышеперечисленные исследования позволили определить результаты проводимого лечения, установить наиболее достоверно состав разрушенных конкрементов, наметить план противорецидивного лечения (изменение диеты, назначение санаторно-курортного лечения с подбором климатических условий и состава минеральных вод и трав) и определить сроки диспансерного наблюдения с решением временного вопроса возможного повторения дистанционной литотрипсии.

Литература

1. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Голдстейн, Д. Нью-

бери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. - М.: Мир, 1984. - Т.1.

2. Зевин Л.С., Завьялова Л.Л. Количественный рентгенографический фазовый анализ. - М.: Недра, 1974.

3. ASTM. Powder diffraction file.

18.08.98 г.

Низовский Александр Иванович - канд. хим. наук, ст. научн. сотрудник, руководитель группы рентгеновских методов исследования и электронной микроскопии Омского филиала Института катализа СО РАН, доцент кафедры ТОВ ОмГТУ.

Бубнов Александр Владимирович - инженер группы рентгеновских методов исследования и электронной микроскопии Омского филиала Института катализа СО РАН.

Тренихин Михаил Викторович - мл. научн. сотрудник группы рентгеновских методов исследования и электронной микроскопии Омского филиала Института катализа СО РАН, ст. преподаватель кафедры ТОВ ОмГТУ.

Вичканов Александр Николаевич - зав. отделением дистанционной литотрипсии Омской областной клинической больницы, врач высшей квалификации.

УДК 617.761-071

**В.А.Черешнев, М.В.Черешнева, В.П.Рочев,
Л.А.Платова, Т.В.Гаврилова**

О НОВОМ ДИАГНОСТИЧЕСКОМ ТЕСТЕ ПРИ ПАТОЛОГИИ ГЛАЗ

Предложена оригинальная методика определения величины титра антител в слезной жидкости, позволяющая оценивать индивидуальную и групповую величину неспецифической защиты организма.

В механизме развития многих заболеваний, в том числе и глазных, значительную роль играют изменения специфической и неспецифической защиты организма (НЗО) от микробов [1, 2, 4, 6]. Оценка величины НЗО проводится, как правило, путем исследования активности или количества отдельных клеточных или гуморальных факторов иммунитета (ФИ) в крови. Однако большинство этих способов отличается сложностью и трудоемкостью. При проведении этих исследований требуются дорогостоящие дефицитные реактивы, сложная аппаратура. Забор крови представляет определенную опасность как для обследуемого, так и для медицинского персонала в связи с распространением среди населения ВИЧ- и других

инфекций. Эти недостатки ограничивают применение известных способов для оценки величины НЗО от микробов. В связи с этим остается актуальной разработка простых, достаточно точных, информативных, экономичных и безопасных способов оценки активности ФИ.

В литературе имеются работы, свидетельствующие о возможности изучения резистентности организма по определению активности и количества ФИ слезной жидкости (СЖ) [3]. Однако эти методики не получили широкого применения в клинике глазных болезней. Целью исследования явилось изучение нового способа оценки величины НЗО от микробов в СЖ больных с патологией органа зрения.

Методы. Нами впервые применен способ оценки величины НЗО от микробов в СЖ [5], принцип которого основан на определении титров антител (ТА) СЖ в реакции пассивной гемагглютинации (РПГА) с использованием коммерческих антигенных эритроцитарных диагностикумов из шигелл Флекснера. У обследуемых проводили забор СЖ в количестве от 0,125 до 0,5 мл в пробирку в первые сутки поступления в стационар. Ее хранили в холодильнике при температуре -20°C до момента постановки реакции.

Проведено определение НЗО в СЖ больного глаза у 125 человек: 99 - с различными заболеваниями глаз, 26 - без глазной патологии - составили группу сравнения. Средний возраст обследуемых - 40 лет. В зависимости от нозологической формы все больные разделены на три группы: I группа - 36 человек с механическими травмами органа зрения (проникающие и непроникающие ранения, ушибы средней и тяжелой степени), II группа - 43 человека с воспалительными заболеваниями склеры, роговицы, сосудистого тракта. III группа - 20 человек с заболеваниями невоспалительного характера (глаукома, катаракта, дистрофия тканей глаза).

Параллельно с исследованием ТА в СЖ у 32 больных исследовали ТА в сыворотке крови в РПГА с использованием тех же коммерческих антигенных эритроцитарных диагностикумов.

Результаты и обсуждение. Индивидуальные показатели ТА в СЖ колебались от 2 до 2048. Средний ТА у больных с заболеванием глаз составил 227, в то время как в группе сравнения - 28, т.е. почти в 10 раз больше, чем у здоровых, что говорит о заметном его повышении. У больных I группы ТА составил 120, II группы - 284, III группы - 270, т.е. повышение отмечено во всех трех группах. Средний ТА в сыворотке крови составил 98.

При изучении соотношения величин ТА в СЖ и сыворотке крови больные по мере повышения ТА в СЖ были разбиты на 4 группы: 1-я группа - 8 человек - средняя величина ТА составила 12 (индивидуальные показатели колебались от 8 до 16); 2-я группа - 11 человек - ТА - 52 (от 32 до 64); 3-я группа - 8 человек - ТА - 176 (от 128 до 256); 4-я

группа - 5 человек - ТА - 922 (от 512 до 2048). Соответственно абсолютные величины ТА в сыворотке крови у этих же больных составили в 1-й группе - 21,5 (4-32), во 2-й - 29 (8-64), в 3-й - 45 (8-128), в 4-й - 458 (16-2048).

Таким образом, несмотря на существенные колебания концентрации гуморальных факторов в СЖ и сыворотке крови, наблюдается прямая корреляционная связь между средними величинами ТА четырех групп обследуемых ($r = +1,00 \pm 0,00$; $p < 0,001$).

Выводы

Изучаемая методика определения величины ТА в слезной жидкости позволяет оценить индивидуальную и групповую величину НЗО.

Результаты исследований указывают на связь между величинами гуморальных ФИ как крови, так и слезной жидкости, т.е. отражают как уровень местного иммунитета в СЖ у больных с заболеванием глаз, так и величину НЗО в целом.

Методика проста в исполнении, точна, экономична, безопасна и может быть использована для оценки НЗО у больных с патологией глаза.

Литература

1. Петров Р.В. Иммунология. - М.: Медицина, 1987. - 414 с.
2. Иммунология глазной патологии / Н.А.Пучковская, Н.С.Шульгина, М.Г.Минев, Р.К.Игнатов - М.: Медицина, 1983. - 208 с.
3. Сомов Е.Е., Бржеский В.В., Пирогов Ю.И. Защитные факторы слезной жидкости здоровых и больных людей // Офтальмологический журн. - 1991. - № 2. - С. 113-117.
4. Стукалов С.Е. Иммунологические исследования в офтальмологии. - Воронеж, 1975. - 224 с.
5. Способ определения неспецифической защиты организма у больных с глазной патологией / М.В.Черешнева, В.А.Черешнев, В.П.Рочев, Л.А.Платова, Т.В.Гаврилова. - Положительное решение на выдачу патента на изобретение № 98108669 от 15.05.1998.
6. Шляхов Э.Н., Андриеш Л.П. Иммунология: Справочное пособие. - Кишинев, 1985. - 280 с.

17.12.98 г.

УДК 616-056.3-053.2-084

Н.В.Соботюк, Е.Б.Павлинова, С.А.Голочалова

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РИСКА РАЗВИТИЯ АЛЛЕРГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ У ДЕТЕЙ РАННЕГО ВОЗРАСТА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ

Описаны критерии риска развития аллергических заболеваний у детей раннего возраста, комплекс профилактических мероприятий, позволяющих предупредить манифестацию симптомов аллергического заболевания.

Проблема аллергодерматозов у детей, тесно увязывающаяся с ростом аллергических заболеваний в целом и нарастающим экологическим неблагополучием, одна из наиболее актуальных в современной медицине. Научные прогнозы свидетельствуют о возможности значительного увеличения числа больных и более тяжелого течения аллергодерматозов в ближайшие годы [2, 5, 7]. Медицинская и социальная значимость проблемы обусловлена:

- ежегодным увеличением числа больных во всех возрастных группах и ускорением темпов роста заболеваемости;

- недостаточной эффективностью терапии, особенно у детей раннего возраста, из-за сложности патогенеза данного мультифакторного заболевания и отсутствия тесного взаимодействия педиатров, дерматологов и других специалистов в работе по профилактике и лечению больных;

- отсутствием единой системы, во-первых, обеспечивающей проведение комплекса профилактических мероприятий для предупреждения манифестации аллергодерматозов у детей раннего возраста, во-вторых, предотвращающей переход острых форм дерматоза в хронические;

- большим количеством медицинских отводов от профилактических прививок детей с отягощенным аллергологическим анамнезом, невозможностью вакцинировать их в декретированные сроки, в соответствии с календарём иммунизации, а также более высоким, по сравнению со здоровыми, риском поствакцинальных осложнений;

- опасностью увеличения числа больных в последующих поколениях в связи с изменением генофонда.

Значительное влияние на состояние здоровья детей в течение первых лет жизни оказывают неблагоприятные факторы антенатального периода, заболевания, перенесённые ребёнком в периоде новорожденности, наследственная предрасположенность к аллергическим заболеваниям [1, 4]. Одним из критериев оценки здоровья растущего организма является состояние его системы иммунитета, которая играет важную роль в формиро-

вании устойчивости организма к различного рода повреждающим факторам [6].

Снижению уровня аллергических заболеваний у детей будет способствовать разработка и применение комплекса профилактических мероприятий начиная с периода новорожденности. Реализация такого подхода требует определения прогностических критериев риска развития заболевания у детей раннего возраста. Одним из таких методов, позволяющих включить в прогнозные разработки как количественные, так и качественные признаки, характеризующие состояние здоровья ребенка, является последовательный анализ Вальда. Он был применён для определения вероятности возникновения на первом году жизни аллергического конституционального дерматита.

В группе обследованных детей (32 ребенка) ретроспективно найдена численная значимость для каждой из решаемых альтернатив - "будет болен" или "будет здоров", обозначенная как прогностический коэффициент Кульбака (ПК). С помощью критерия Кульбака была рассчитана прогностическая информативность (I) всех использованных для прогнозных разработок показателей. Составлены прогностические таблицы для определения вероятности возникновения на первом году жизни аллергического диатеза (табл.1).

По нашим наблюдениям, наиболее информативными являлись данные материнского анамнеза: сочетанная (экстрагенитальная и гинекологическая) патология, наличие у матери аллергических заболеваний, очагов хронических инфекционно-воспалительных заболеваний, порядковый номер беременности более 3, осложнения течения беременности второй половины.

Из данных иммунологического обследования наиболее информативными критериями риска аллергических заболеваний были следующие параметры: низкое содержание лейкоцитов крови ($4-8 \cdot 10^9/\text{л}$), абсолютное количество Т-лимфоцитов от $1,0 \cdot 10^9/\text{л}$ до $2,5 \cdot 10^9/\text{л}$, количество В-лимфоцитов ниже $0,5 \cdot 10^9/\text{л}$, уровень Ig A ниже 0,1 г/л, содержание Ig M выше 0,7 г/л. Кроме того, высоко-

Таблица 1

Прогностические критерии риска развития аллергического конституционального дерматита у детей первого года жизни

Признаки	Диапазон колебаний	ПК	I
Сочетанная (экстрагенитальная и гинекологическая) патология у матери	есть	+0,8	3,34
	нет	-4,8	2,39
Аллергические заболевания у матери	есть	+6,8	2,03
	нет	-1,3	0,19
Инфекционно-воспалительные заболевания у матери	есть	+6,8	2,03
	нет	-1,3	0,17
Возраст матери	до 20 лет	-0,96	0,27
	20-25 лет	-1,3	0,22
	старше 30 лет	+2,1	0,11
Гинекологические заболевания	есть	+4,9	0,84
	нет	-1,3	0,17
Беременность (3 и более)		+4,7	1,55
Гестоз 2-й половины	есть	+3,6	1,50
	нет	-2,0	1,09
Анемия беременных	есть	+1,8	0,31
	нет	-0,8	0,32
В родах обвитие пуповиной	есть	+6,8	2,03
	нет	-1,0	0,37
Роды без отклонений		-4,0	0,81
Лейкоциты (*10 ⁹ /л)	4-8	2,8	0,84
	8-12	-0,6	0,03
	12-16	0,00	0,00
	>16	0,00	0,00
Лимфоциты (*10 ⁹ /л)	<1,5	0,00	0,00
	1,5-3,0	1,7	0,13
	3,0-4,5	3,0	0,92
	4,5-6,0	-4,4	0,75
	>6,0	-3,2	0,41
			Σ=2,21
E-РОК (*10 ⁹ /л)	<1,0	0,0	0,00
	1,0-2,5	1,7	3,56
	2,5-4,0	3,0	0,50
	4,0-6,0	-4,4	0,00
	>6,0	-3,2	0,00
			Σ=4,06
EAC-РОК (*10 ⁹ /л)	<0,5	-3,2	0,86
	0,5-1,0	-5,4	1,63
	1,0-1,5	-1,5	0,08
	1,5-2,0	1,8	0,07
	>2,0	1,8	0,07
			Σ=2,71
O-РОК (*10 ⁹ /л)	<0,5	-0,6	0,01
	0,51-1,5	0,6	0,04
	1,5-2,5	2,6	0,34
	2,5-4,0	0,0	0,00
	>4,0	0,0	0,00
			Σ=0,39
E-ранние (*10 ⁹ /л)	<0,5	0,0	0,00
	0,51-1,5	3,3	1,26
	1,5-2,5	-4,6	1,19
	2,5-3,5	-3,7	0,71
	>3,5	0,0	0,00
			Σ=3,16

Окончание табл.1

Признаки	Диапазон колебаний	ПК	I
Ig G (г /л)	>6,0	7,0	1,40
	6-9	-3,0	1,09
	9-12	3,8	0,83
	>12	0,0	0,00
			$\Sigma=3,16$
Ig A (г /л)	<0,1	+7,0	1,40
	0,1-0,2	-7,0	1,40
	0,2-0,3	+1,9	0,41
	>0,3	-4,4	0,92
			$\Sigma=4,13$
Ig M (г /л)	<0,4	0,0	0,00
	0,4-0,5	4,9	0,84
	0,5-0,7	-3,0	0,75
	>0,7	1,9	0,17
			$\Sigma=1,76$
НСТ-спонтанный, %	<10	-3,2	0,41
	10-20	1,8	0,37
	20-30	-4,4	0,92
	>30	4,8	0,38
			$\Sigma=2,18$
НСТ-стимулированный, %	<20	3,8	0,83
	20-30	-1,2	0,10
	>30	-1,3	0,17
			$\Sigma=1,10$
Фагоцитоз, %	<70	1,0	0,21
	>70	-7,0	1,40
			$\Sigma=1,61$
РБТЛ спонтанная (имп/мин)	<200	-2,9	0,94
	200-600	+2,2	0,44
	>600	+5,3	0,64
			$\Sigma=2,02$
РБТЛ стимулированная (имп/мин)	<300	-0,4	0,04
	>300	+4,5	0,40
			$\Sigma=0,44$

Примечание. Пороговые значения процесса слева в столбце (порог А - аллергический диатез) по отношению к правому порогу (порог В - "будет здоров"): при вероятности диагностики $P(A/i)=P(P/i)=95\%$, порог А=+13, порог В=-13 ($p < 0,05$).

информативным критерием в плане формирования аллергических заболеваний на первом году жизни являлся повышенный уровень спонтанной РБТЛ (свыше 200 имп/мин*10⁴/л).

В группу наблюдения вошло 60 детей раннего возраста (25 мальчиков и 35 девочек), у которых высокая степень риска возникновения аллергического заболевания была определена проспективно

с учётом разработанных нами критериев риска. Все обследованные дети имели родственников первого поколения, страдающих аллергическими заболеваниями, причём у 27 детей клинические симптомы имели оба родителя.

Состояние здоровья 60 матерей, дети которых имели высокий риск развития аллергического заболевания, отражено в табл.2.

Таблица 2

Состояние здоровья матерей обследованных детей

Вид патологии	абс	%
Экстрагенитальная	20	33,4
Гинекологическая	11	18,3
Сочетанная (экстрагенитальная и гинекологическая)	12	20,0
Матери, не имевшие отклонений в состоянии здоровья	17	28,3
Итого	60	100

Как видно из табл.2, большинство матерей (71,4%) имели отклонения в состоянии здоровья.

Всем детям, у которых риск развития аллергических заболеваний высок (60 детей), был предложен комплекс профилактических мероприятий начиная с периода новорожденности. Он включал гипоаллергическую диету матери, поддержание грудного вскармливания и профилактику гипогалактии, раннее выявление и коррекцию дисбиоза кишечника у детей. При появлении минимальных клинических признаков аллергического конституционального дерматита (преходящая отечность и эритема кожи щек, упорные опрелости, гнейс) детям назначался задитен (кетотифен) в дозе 0,0025 два раза в день не менее чем за 1 месяц до первой иммунизации АКДС-вакциной и в течение всего курса вакцинации против коклюша, дифтерии и столбняка. Такая тактика позволила предупредить прогрессирование аллергического поражения кожи и начать вакцинацию АКДС в декретированные сроки.

Группу контроля составили 15 детей со сходным преморбидным фоном, родители которых не придерживались рекомендаций. Все дети этой группы к 3-месячному возрасту имели развернутые клинические признаки детской экземы различной степени тяжести, получали лечение в стационаре и были отведены от профилактических прививок на 2 и более месяцев.

В группе наблюдения к возрасту 3-3,5 месяца лишь у 8 детей (13%) отмечались минимальные симптомы аллергического поражения кожи (преходящая эритема и отечность кожи щек, ягодиц).

Уровень Ig E как основного показателя иммунного статуса детей с аллергическими заболеваниями был достоверно выше ($p < 0,001$) у детей 3-месячного возраста, не получавших комплекс профилактической подготовки. Значения его колебались в пределах от 360 МЕ/мл до 640 МЕ/мл. Количество Ig E в группе наблюдения было повышенным лишь у 11 детей из 60 обследованных (18,3%), диагностическое значение его не превышало 260 МЕ/мл.

Совокупность благоприятных клинических и иммунологических показателей позволила иммунизировать АКДС-вакциной всех детей, получавших комплекс профилактической подготовки. Наблюдение за вакцинальным периодом не выявило поствакцинальных осложнений или необычных реакций. Ни у одного ребенка не отмечено усиления кожных проявлений аллергии после иммунизации. У 2 детей (3,3%) имелась местная реакция на введение вакцины, у 5 детей (8,3%) - нормальная средняя реакция, проявившаяся в виде повышения температуры до 38,2 °С.

Для оценки формирования специфического иммунитета определялся уровень противодифтерийных и противостолбнячных антител до и через

1 мес. после третьей вакцинации. Все дети группы наблюдения после завершения иммунизации АКДС имели средний и высокий уровень защиты. Что касается Ig E как показателя аллергизации организма, то после иммунизации он незначительно возрос только у детей с исходно повышенным его уровнем. Если же значение Ig E до вакцинации было низким, то после окончания курса профилактических прививок против коклюша, дифтерии и столбняка оно оставалось в пределах нормальных значений.

Таким образом, прогнозирование риска аллергических заболеваний у детей с периода новорожденности и апробированный нами комплекс профилактических и медикаментозных мероприятий позволили предупредить развитие манифестных клинических проявлений заболевания у детей группы высокого риска. Такая тактика даёт возможность не только расширить контингент детей, иммунизированных АКДС-вакциной в декретированные сроки, и снизить заболеваемость наиболее распространенными детскими инфекциями, но и способствует благоприятному течению аллергического диатеза.

Литература

1. Афонина Л.Г. Иммуитет новорожденного ребенка //Вестник АМН СССР.-1978.-№7.- С.44-51.
2. Аллергические болезни у детей: Руководство для врачей /Под ред. М.Я.Студеникина, Т.С.Соколовой. - М.: Медицина, 1986. - 288 с.
3. Голочалова С.А. Клинико-иммунологическая характеристика детей первого года жизни с осложненным течением периода новорожденности: Дис. ...канд. мед. наук.-Омск, 1996. - 226 с.
4. Копилова Е.Б. Клинико-иммунологические критерии комплексной оценки и прогноз здоровья доношенных детей первого года жизни в зависимости от зрелости при рождении: Дис. ...канд.мед. наук. - Иваново, 1991. - 242 с.
5. Пыцкий В.И., Андрианова Н.В., Артомасова А.В. Аллергические заболевания. - М.: Медицина, 1991. - 368 с.
6. Стефани Д.В., Вельтищев Ю.Е. Иммунология и иммунопатология детского возраста. - М.: Медицина, 1996. - 384 с.
7. Торопова Н.П., Синявская О.А. Экзема и нейродермит у детей. - Екатеринбург, 1993. - 446 с.

14.07.98 г.

Соботюк Николай Васильевич – канд. мед. наук, профессор, заведующий кафедрой детских болезней Омской государственной медицинской академии.

Павлинова Елена Борисовна – врач кабинета иммунопрофилактики детской клинической больницы №2.

Голочалова Светлана Анатольевна - канд. мед. наук, ассистент кафедры детских болезней № 2 Омской государственной медицинской академии.

УДК 616.831-007-053.3:612.0171.1

С.В.Бочанцев, Н.В.Соботюк, Л.И.Веримеевич

ИММУНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИПОКСИЧЕСКИ-ИШЕМИЧЕСКОЙ ЭНЦЕФАЛОПАТИИ У ДЕТЕЙ ПЕРВОГО ГОДА ЖИЗНИ

Приведены результаты обследований детей грудного возраста, страдающих разной степенью тяжести гипоксически-ишемической энцефалопатии, выявлен иммунологический компонент в патогенезе заболевания.

Значительное место в патологии раннего детского возраста занимают перинатальные повреждения нервной системы. По данным ВОЗ, 10% детей имеют нервно-психические отклонения, 80% которых связаны с перинатальными повреждениями мозга. При неврологическом осмотре у каждого третьего новорожденного обнаруживаются нарушения, связанные с патологией головного или спинного мозга [13]. На всех этапах развития нервной системы существуют определенные причины, приводящие к ее повреждению. В эмбриональном периоде чаще всего реализуются наследственные или тератогенные факторы, ведущие к порокам развития нервной системы. В фетальном периоде патологическое влияние на созревание мозга оказывают инфекционные и токсические агенты. В интранатальном периоде - родовая травма и асфиксия [2]. Одним из ведущих патогенных факторов, повреждающих нервную систему, является гипоксия, которая может сопутствовать другим этиологическим факторам или являться самостоятельным пусковым механизмом, возникающим в результате нарушения маточно-плацентарного кровообращения [7]. Важное значение в повреждении нервной системы имеют иммунопатологические механизмы [12]. Как известно, кора головного мозга в норме недоступна для клеток иммунной системы. Постоянство внутренней среды ЦНС обеспечивается гемато-энцефалическим барьером (ГЭБ), собственными лимфоцитами и нейтрофилами спинномозговой жидкости, толерантными к мозговым антигенам, и клетками нейроглии [10]. При повреждении ГЭБ возможна миграция периферических лимфоцитов в ЦНС, что приводит к развитию нейроиммунного конфликта, при котором в крови появляются sensibilized лимфоциты и противомозговые антитела (ПМ-Ат), способные повреждать ЦНС [11]. Во внутриутробном периоде (6-8-я неделя гестации) при еще несформированном ГЭБ возможна sensibilization организма матери мозговыми антигенами эмбриона. При неблагоприятном течении беременности, сопровождающемся фето-плацентарной недостаточностью, материнские ПМ-Ат проникают в кровь плода и нарушают развитие ЦНС [5].

Нейроспецифические антигены и ПМ-Ат определяются в крови беременных женщин, дети которых в последующем имели патологию ЦНС [14]. При тяжелых токсикозах беременных, у погибших новорожденных выявлялись противоорганные антитела, фиксированные на тканях, в том числе и в головном мозге [1]. Кроме того, нейроиммунное взаимодействие возможно в перинатальном периоде, когда под воздействием гипоксии, ишемии, родовой травмы происходит повреждение ГЭБ. В крови новорожденных появляются мозгоспецифические антигены, в частности глиофибрилярный кислый протеин, который в норме содержится в астроцитах и нейробластных клетках [4]. В результате развивается аутоиммунный процесс и вырабатываются ПМ-Ат, повреждающие ЦНС [6]. Нейроиммунный конфликт у новорожденных сопровождается тяжелыми неврологическими проявлениями: гидроцефалией, судорогами, детским церебральным параличом (ДЦП) и неблагоприятным прогнозом [5, 12].

Несмотря на активное изучение ГИЭ, в настоящее время значительной проблемой остается прогнозирование динамики неврологических нарушений у новорожденных и детей раннего возраста. Это объясняется, с одной стороны, обилием факторов, повреждающих ЦНС, а с другой - незаконченностью дифференцировки нервной ткани к моменту рождения и большой пластичностью мозга на 1-м году жизни. Поэтому спектр клинических проявлений ГИЭ очень широк: от легких неврологических нарушений, проходящих в течение нескольких месяцев, до тяжелых повреждений ЦНС в виде ДЦП, олигофрении, остающихся на всю жизнь. И даже такие современные методы обследования, как нейросонография (НСГ), электроэнцефалография, длиннолатентные вызванные потенциалы, транскраниальная цветная импульсная доплерография, церебральная сцинтиграфия, на ранних этапах не могут обеспечить достоверный долговременный прогноз [3]. Большой проблемой у детей с неврологическими нарушениями является вакцинация, так как именно для таких детей в значительной степени важна профилактика инфекционных заболеваний. Однако вакцинация со-

пряжена с возможными осложнениями, которые встречаются в 6% [9], при этом неврологические осложнения составляют 2/3 случаев [8] и могут быть связаны с аутоиммунным механизмом. Представляется очевидной необходимость в дополнительных критериях, позволяющих определить оптимальные сроки безопасной вакцинации у детей с ГИЭ.

Целью нашей работы явилось изучение иммунологических особенностей ГИЭ у детей 1-го года жизни для выявления дополнительных критериев тяжести, возможности прогноза неврологических нарушений и оптимизации сроков вакцинации. Для этого было обследовано 70 детей грудного возраста с ГИЭ на базе городского клинического перинатального центра и дома ребенка № 3. Контрольную группу составили 28 детей без проявлений ГИЭ. Все дети обследованы невропатологом, им проводилась НСГ. Иммунологические показатели определяли в лаборатории клинической иммунологии ДКБ-2. Состояние гуморального иммунитета оценивали по уровню иммуноглобулинов IgG, IgA, IgM в сыворотке крови методом радиальной иммунодиффузии по Манчини. Клеточный иммунитет - по активности Т-лимфоцитов в реакции бластной трансформации с фитогемагглютинином (ФГА). Аутоиммунный процесс определяли по уровню ПМ-Ат в сыворотке крови и реакции торможения миграции лейкоцитов с мозгоспецифическим антигеном (РТМЛ-Ма).

Клинические проявления энцефалопатии у детей были различными в зависимости от степени тяжести. Дети с легкой и среднетяжелой энцефалопатией (53 ребенка) составили I группу. В ост-

ром периоде заболевания у них преобладал синдром повышенной нервно-рефлекторной возбудимости, в восстановительном - синдром двигательных нарушений, задержка психомоторного развития. По данным НСГ: отек перивентрикулярных тканей, пери- и интравентрикулярные кровоизлияния I-II степени (ПВК-I-II ст.), кисты. В динамике состояние улучшалось, неврологические нарушения уменьшались к 3-6 месяцам. У детей с тяжелой энцефалопатией (17 человек), составивших II группу, отмечались стойкие нарушения со стороны нервной системы, которые проявлялись синдромами угнетения, судорожным, гипертензионно-гидроцефальным. По данным НСГ, выявлялась перивентрикулярная лейкомаляция, ПВК-III ст., порэнцефалия, атрофия мозга, выраженная гидроцефалия. В динамике у таких детей неврологические нарушения нарастали, приводя к развитию ДЦП, грубой задержке психомоторного развития.

Из 70 детей с ГИЭ ПМ-Ат выявлены у 44, что составляет 63%. Диагностически значимый титр > 1:4 определялся у 23 детей и составил 1:14±0,9. В контрольной группе из 28 детей ПМ-Ат отмечались у 3, но титр был ниже диагностически значимого уровня. Показатель РТМЛ-Ма положительный у 55% детей с ГИЭ и составил 46±3 %, что свидетельствует о повышенной сенсибилизации лимфоцитов к мозгоспецифическому антигену. Таким образом, более чем у половины детей с ГИЭ имеет место иммунопатологический процесс. Иммунологические показатели у детей с ГИЭ в зависимости от степени тяжести и периода заболевания представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изучаемый показатель		Острый период ГИЭ		Восстановительный период ГИЭ					
		легкая и средне-тяжелая ст.	тяжелая ст.	легкая и средне-тяжелая ст.	P	тяжелая ст.	P	P _{л-т}	Здоровые дети
ПМ-Ат	дети с повышенным уровнем	45%	29%	24%	---	47%	---	---	
	титр	1:11,2±0,9	1:12±5,0	1:9,6±1,7	0,01	1:19±3,1	0,01	0,05	≤1:4
РТМЛ-Ма	дети с повышенным показателем	31%	---	70%	---	50%	---	---	
	ПТМ, %	61±17	<30	46±7	0,05	44±10	0,05	*	<30
IgG	г/л	6,6±0,4	5,0±0,9	4,7±0,3	*	4,6±0,5	*	*	4,1±0,2
IgA	г/л	0,6±0,07	0,4±0,07	0,4±0,05	*	0,6±0,1	0,01	*	0,2±0,01
IgM	г/л	0,8±0,1	0,9±0,2	0,8±0,1	0,05	0,5±0,09	*	0,05	0,5±0,04
РБТЛ	спонтанная	158±15	140±30	156±22	*	132±38	*	*	120-219 &
	ИС с ФГА	127±24	98±20	108±39	*	85±15	*	*	84-159 &

Примечание. ПТМ - показатель торможения миграции. ИС - индекс стимуляции. P - достоверность различий в сравнении со здоровыми детьми. P_{л-т} - достоверность различий между детьми с ГИЭ легкой и среднетяжелой степени и тяжелой в восстановительном периоде. * - различия недостоверны, & - пределы колебаний у здоровых детей.

Как следует из табл. 1, уровень ПМ-Ат в остром периоде не имеет достоверных различий у детей I и II группы, то есть не зависит от тяжести ГИЭ.

Исследование уровня ПМ-Ат у новорожденных с ГИЭ и их матерей в первый месяц после родов представлено в табл. 2.

Таблица 2

№ пары	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
мать	1:8	1:32	1:4	1:16	1:32	1:16	1:8	1:8	1:64	отр.	1:8	отр.	отр.	отр.	1:32	1:2
ребенок	1:8	1:16	1:8	1:4	1:8	1:4	1:8	1:16	1:32	1:8	1:4	отр.	1:2	отр.	1:16	1:8

Данные табл. 2 свидетельствуют о корреляции между уровнем ПМ-Ат у новорожденных с ГИЭ и их матерей в течение 1-го месяца после родов (коэффициент Пирсона $r = 0,8$ — связь сильная прямая, $P < 0,01$). Это убеждает, что повышенный уровень ПМ-Ат у новорожденных обусловлен трансплацентарной передачей их от матерей.

В динамике уровень ПМ-Ат у детей I группы снижается (табл. 1), что происходит в результате их элиминации. Уровень ПМ-Ат у детей II группы возрастает и становится достоверно выше, чем у детей I группы в восстановительном периоде (рис.1).

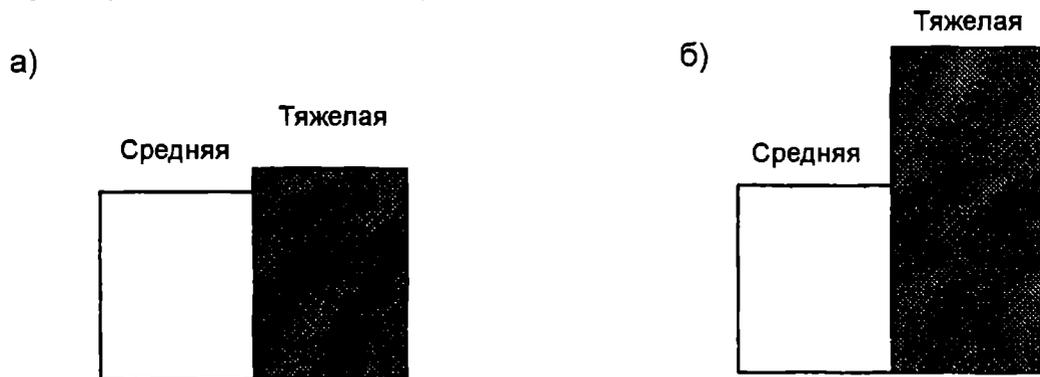


Рис. 1. Титр ПМ-Ат у детей с ГИЭ разной степени тяжести в остром (а) и восстановительном (б) периодах

Таким образом, у каждого второго ребенка с тяжелой ГИЭ в восстановительном периоде повышен уровень ПМ-Ат, что, очевидно, связано с участием иммунопатологического механизма в повреждении ЦНС. Нарастание титра ПМ-Ат в динамике у детей II группы свидетельствует о синтезе собственных аутоиммунных ПМ-Ат. Показатель сенсibilизации лимфоцитов к мозгоспецифическому антигену оставался достоверно выше нормы у детей независимо от тяжести ГИЭ, что убеждает в возможности синтеза ПМ-Ат и при положительной динамике неврологических симптомов. Показатель функциональной активности лимфоцитов

у детей обеих групп достоверно не отличался.

На фоне уменьшения неврологических нарушений, стабильности данных НСГ и положительной динамики ПМ-Ат детям с ГИЭ проводилась вакцинация в возрасте 10-18 месяцев. Клинически у 15 детей сохранялась задержка психомоторного развития, у одного был ДЦП. Дети вакцинировались: 7 - АКДС и полиомиелитная вакцина (ПМ), 7 - АДС и ПМ, 2 - ПМ. В контрольной группе вакцинировались дети без ГИЭ по стандартной схеме: АКДС и ПМ. Иммунологическое обследование проводилось до и после вакцинации (табл.3).

Таблица 3

Изучаемый показатель	Дети с ГИЭ			Дети без ГИЭ		
	до вакцинации	после вакцинации	P	до вакцинации	после вакцинации	P
ПМ-Ат определяются	2 из 16 детей	6 из 16 детей	—	1 из 6	отрицательно у всех	—
РТМЛ-Ма повышен	10 из 16 детей	14 из 16 детей	—	—	—	—
IgG, г/л	9,6±0,4	7,5±0,8	0,05	4,2±0,6	5,4±0,3	0,05
IgA, г/л	0,6±0,07	0,6±0,06	*	0,3±0,03	0,4±0,05	*
IgM, г/л	1,5±0,1	1,3±0,2	*	0,5±0,05	0,8±0,1	0,05
РБТЛ: спонт.	221±39	179±40	*	89±11	96±26	*
ИС с ФГА	114±13	99±6	*	122±10	134±31	*

Примечание. P - достоверность различий до и после вакцинации. * - различия недостоверны.

Из данных табл. 3 видно, что ГМ-Ат до вакцинации определялись у 2 из 16 детей, при этом лишь у одного из них имелся диагностический титр 1:8. После вакцинации ГМ-Ат были выявлены у 6 из 16 детей, но их уровень не достигал диагностического, не отмечалось нарастания противомозговых антител и у ребенка с исходно повышенным титром. Реакция торможения миграции лейкоцитов с мозгоспецифическим антигеном до вакцинации была повышена у 10 из 16 детей, после - у 14 из 16, при этом у 5 появился фактор, стимулирующий миграцию лейкоцитов. Таким образом, вакцинация приводит к неспецифической стимуляции гуморального и клеточного иммунопатологических механизмов у детей с ГИЭ. Однако отсутствие сопутствующей инфекционной патологии, стабильность ГЭБ не дают возможности для реализации этих механизмов. Поэтому клинических осложнений во время вакцинации не было. В контрольной группе уровень противомозговых антител после вакцинации отрицательный, клинических осложнений не отмечалось. Выявлялась своеобразная реакция показателей гуморального звена иммунитета. Так, у детей с гипоксически-ишемической энцефалопатией после вакцинации имело место достоверное снижение уровня IgG, а у здоровых выявлялось достоверное нарастание IgG и IgM. По нашему мнению, такая динамика уровня иммуноглобулинов свидетельствует о дополнительном риске развития инфекционных заболеваний в поствакцинальном периоде у детей с ГИЭ, и, очевидно, требуется изучение силы иммунного ответа у таких детей на введение вакцинальных препаратов.

Таким образом, результаты нашего исследования убеждают в участии иммунопатологических механизмов в патогенезе гипоксически-ишемической энцефалопатии у детей с тяжелым, прогрессирующим течением патологического процесса. Динамическое исследование уровня противомозговых антител позволяет более точно определить прогноз заболевания, а снижение их титра в известной степени служит ориентиром для определения сроков безопасной вакцинации.

Литература

1. Аничкова С.И. Исследования противоорганных антител, фиксированных на тканях погибших новорожденных от матерей с поздним токсикозом беременных // Иммунопатология нервных и психических заболеваний: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. - Уфа, 1983. - С. 16-17.
2. Бадалян Л.О., Журба Л.Т., Всевожская Н.М. Руководство по неврологии раннего детского возраста. - Киев: Здоровье, 1980. - 528 с.
3. Барашнев Ю.И. Гипоксически-ишемическая энцефалопатия новорожденных: вклад перинатальных факторов, патогенетическая характеристика и прогноз // Российский вестник перинатологии и педиатрии. - 1996. - № 2. - С. 29-35.
4. Иммуноферментный анализ уровня глиофибрилярного кислого протеина и антител к нему в оценке перинатального поражения ЦНС у недоношенных детей / О.И. Гурина, И.А. Рябухин, С.О. Рогаткин и др. // Педиатрия. - 1995. - № 3. - С. 15-19.
5. Иванова О.И., Аутеншлюс А.И., Петерсон В.Д. Зависимость уровня противомозговых антител у новорожденных от состояния здоровья матери // Вопр. охр. мат. и дет. - 1988. - № 1. - С. 41-43.
6. Иванова О.И. Аутоиммунный компонент у новорожденных с патологией ЦНС и у их матерей: Автореф. дисс. канд. мед. наук. - М., 1990. - 22 с.
7. Ивановская Т.Е., Покровская Л.Я. Основная патология перинатального периода по современным патологоанатомическим данным // Педиатрия. - 1987. - № 4. - С. 11-17.
8. Иммунизация АКДС-М и АДС-М препаратами детей с сочетанной аллергической и неврологической патологией / М.П. Костинов, Е.Г. Аванесова, И.И. Балаболкин и др. // Педиатрия. - 1994. - № 4. - С. 72-76.
9. Костинов М.П. Вакцинация детей с нарушенным состоянием здоровья // Практическое руководство для врачей. - М., 1996. - 118 с.
10. Надареишвилли З.Г., Малашиха Ю.А. Мозговые барьеры и проблема аутоиммунитета в неврологии // Журн. невропатологии и психиатрии. - 1989. - № 3. - С. 3-7.
11. Семенова К.А. О значении нарушений некоторых факторов иммунитета в патогенезе врожденных заболеваний мозга // Иммунопатология нервных и психических заболеваний: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. - Уфа, 1983. - С. 120-122.
12. Семенова К.А., Штеренгерц А.Е., Польской В.В. Патогенетическая восстановительная терапия больных ДЦП. - Киев: Здоровье, 1986. - 168 с.
13. Шабалов Н.П. Неонатология. - Т.1. - СПб., 1995. - 494 с.
14. Borodin Y., Chechonin V. Neuroimmunological aspects of fetus and newborn brain damage in complicated pregnancy // Am. J. Reprod. Immunol. - 1996. - Vol. 35 (4). - P. 421-428.

21.10.98 г.

Бочанцев Сергей Владимирович – аспирант кафедры детских болезней Омской государственной медицинской академии.

Соботюк Николай Васильевич - канд. мед. наук, профессор, заведующий кафедрой детских болезней Омской государственной медицинской академии.

Веримеевич Людмила Ивановна - канд. мед. наук, заведующая лабораторией клинической иммунологии Омской государственной медицинской академии.

УДК 618.73:576.851.252+613.287.8

О.А.Первушина, В.Т.Долгих

СОСТОЯНИЕ ЗДОРОВЬЯ КОРМЯЩИХ ЖЕНЩИН И ГРУДНЫХ ДЕТЕЙ ПРИ СТАФИЛОКОККОВОЙ БАКТЕРИОЛАКТИИ

Обследование 74 пар мать-и-дитя позволило установить основные причины возникновения лактационного мастита у женщин и выявить особенности развития грудных детей, получавших материнское молоко с измененными бактериологическими свойствами.

Одним из наиболее частых осложнений послеродового периода является лактационный мастит. Частота этого заболевания, по данным ВОЗ, составляет 0,5-20 % в структуре послеродовых инфекций и продолжает нарастать. Основным возбудителем мастита остается золотистый стафилококк, который выделяется из грудного молока больных маститом женщин в 90 % случаев в монокультуре, а в 5% случаев - в ассоциации с другими микроорганизмами [1, 8]. Кроме того, в последние годы показана возможность выделения *Staphylococcus aureus* и *Staphylococcus epidermidis* из молока практически здоровых женщин. Эпидемиологическая оценка этого явления до настоящего времени полностью еще не проведена [2, 9]. Ряд авторов [3-6] рассматривают массивное содержание стафилококков в грудном молоке как начальную стадию мастита - предмастит. Приводятся различные величины пороговой обсемененности молока стафилококками разных видов (от 250 КОЕ/мл до 1000 КОЕ/мл). Лишь в небольшом числе публикаций рассматриваются особенности состояния здоровья кормящей женщины и грудного ребенка при стафилококковой бактериолактации. Изучение этих явлений и явилось целью настоящей работы.

Было обследовано 74 пары мать-и-дитя в период с 4-й по 12-ю неделю лактации. Произведен анализ анамнестических данных в каждой наблюдаемой паре и изучена стафилококковая обсемененность грудного молока в соответствии с методическими рекомендациями МЗ РФ по бактериологическому контролю грудного молока [2]. Производился посев проб грудного молока в количестве 0,1 мл на желточно-солевой и 5-процентный кровяной агар с последующей видовой идентификацией по наличию лецитиназы, плазмокоагулазы, гемолизина, ферментации глюкозы и маннита в анаэробных условиях. Полученные результаты обработаны методами вариационной статистики с использованием критериев Стьюдента и Хи-квадрат.

По результатам бактериологического исследования грудного молока (см. рис. 1) выделены 4 группы кормящих женщин, молоко которых было стерильным (1 группа), содержало коагулазонегативные стафилококки в концентрации менее 250 КОЕ/мл

(2 группа) и более 250 КОЕ/мл (3 группа), а также золотистый стафилококк в концентрации более 250 КОЕ/мл (4 группа).

Массивное выделение *St. aureus* с грудным молоком практически здоровых женщин оказалось достаточно распространенным явлением (13,4 %), однако полученный показатель все же меньше некоторых приводимых данных [3, 4]. Группа женщин со стерильными пробами грудного молока оказалась малочисленной (4 человека), и, возможно, поэтому статистически достоверных различий для нее не получено. В остальных группах были изучены признаки, представленные в табл. 1-3.

Анализ анамнестических данных в группах обследованных женщин (табл. 1) показал, что содержание золотистого стафилококка в грудном молоке достоверно чаще сочетается с наличием у кормящей женщины хронических воспалительных заболеваний желудочно-кишечного тракта (колит, гастроэнтероколит). Не получено достоверных данных о влиянии возраста женщины более 32 лет, работы во вредных производственных условиях, наличия аллергических, хронических воспалительных заболеваний носоглотки и мочеполовой системы, частых острых респираторных заболеваний на высокую обсемененность молока *St. aureus*. Это не противоречит данным В.Л.Калиничевой и соавт. (1994), но требует дальнейшего исследования корреляций между изменениями кишечного биоценоза и наличием стафилококковой бактериолактации у кормящей женщины.

Неблагополучие акушерско-гинекологического анамнеза многие авторы связывают с микробной контаминацией грудного молока. Проведенное нами исследование подтвердило это мнение. Течение беременности, осложненное поздним токсикозом и частыми респираторными инфекциями, достоверно чаще сочетается с массивным выделением золотистого стафилококка с грудным молоком (табл. 2). Как и следовало ожидать, статистически подтвердилось влияние перенесенного лактостаза или мастита на развитие стафилококковой бактериолактации. В некоторых случаях это, возможно, связано с особенностями штамма *St. aureus*, отсутствием полной санации грудного мо-

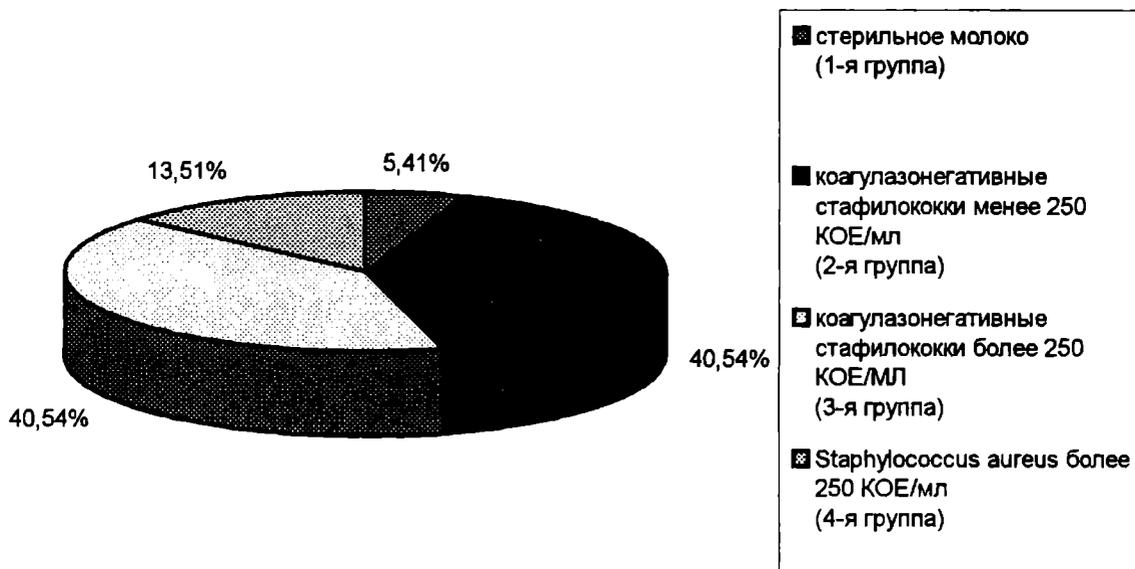


Рис.1. Обсемененность грудного молока стафилококками

Таблица 1

Анамнестические данные в группах женщин с различной обсемененностью грудного молока

Анамнестические данные	Группы обследуемых женщин					
	2-я		3-я		4-я	
	абс.	%	абс.	%	абс.	%
Возраст более 32 лет	5	16,7	2	6,7	1	10,0
Работа во вредных производственных условиях	4	13,3	4	13,3	1	10,0
Острые респираторные вирусные инфекции более 6 раз в году	2	6,7	3	10,0	-	-
Хронические воспалительные заболевания носоглотки	5	16,7	9	30,0	2	20,0
Хронические воспалительные заболевания желудочно-кишечного тракта	3*	10,0*	3*	10,0*	4*	40,0*
Хронические воспалительные заболевания мочеполовой системы	6	20,0	4	13,3	-	-
Аллергические заболевания	2	6,7	1	3,3	-	-
Инфекционный вирусный гепатит	3	10,0	3	10,0	1	10,0
Всего	30	100,0	30	100,0	10	100,0

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 звездочками отмечены достоверные отличия между группами.

Таблица 2

Акушерский анамнез в группах женщин с различной бактериальной обсемененностью грудного молока

Данные акушерского анамнеза	Обследованные группы кормящих женщин					
	2-я		3-я		4-я	
	абс.	%	абс.	%	абс.	%
Ранний токсикоз	14	46,6	16	53,3	7	70,0
Поздний токсикоз	15	50,0	12*	40,0*	8*	80,0*
ОРВИ во время беременности	8	26,6	7*	23,3*	6*	60,0*
Угроза прерывания беременности	16	53,3	9	30,0	3	30,0
Анемия во время беременности	2	6,7	2	6,7	1	10,0
Кесарево сечение	5	16,7	7	23,3	2	20,0
Лактостаз/мастит	7*	23,3*	8	26,6	6*	60,0*
Антибиотикотерапия во время беременности и после родов	5	16,7	5	16,7	1	10,0
Всего	30	100,0	30	100,0	10	100,0

Примечание. ОРВИ - острые респираторные вирусные инфекции.

Таблица 3

Анамнез грудных детей в обследованных группах

Анамнестические данные грудных детей	Обследованные группы кормящих женщин					
	2-я		3-я		4-я	
	абс.	%	абс.	%	абс.	%
Упорная диарея	4	13,3	3*	10,0*	4*	40,0*
Дисбактериоз кишечника	14	46,6	9*	30,0*	10*	100,0*
Отставание в прибавках массы тела	3	10,0	2*	6,6*	4*	40,0*
Частые острые респираторные вирусные инфекции	5	16,6	5	16,6	2	20,0
Аллергический диатез	8	26,6	7*	23,3*	6*	60,0*
Воспалительные заболевания носоглотки	1	3,3	2	6,6	1	10,0
Воспалительные заболевания кожи	-	-	1	3,3	1	10,0
Всего	30	100,0	30	100,0	10	100,0

лока в ходе терапии мастита и изменениями иммунного статуса женщины в послеродовом периоде. Кроме того, практически не изучены иммунологические свойства грудного молока женщин, не имеющих клинических проявлений лактостаза или мастита, но выделяющих с грудным молоком большое количество стафилококков с патогенными свойствами. Вместе с тем уже отмечены значительные качественные и количественные нарушения иммунных факторов грудного молока у матерей с инфекционно-воспалительными и аутоиммунными заболеваниями [7].

Влияние раннего токсикоза, анемии, угрозы прерывания беременности, родоразрешения путем кесарева сечения и антибиотикотерапии в период беременности и вскоре после родов на высокую степень контаминации грудного молока *St. aureus* оказалось недостоверным.

При изучении анамнеза грудных детей в обследованных группах (табл. 3) выяснилось, что массивное поступление золотистого стафилококка с грудным молоком матери статистически достоверно способствует отставанию в прибавках массы ребенка, развитию у него упорной диареи, дисбакте-

риоза кишечника, аллергического диатеза. Вопрос о возможности грудного вскармливания при лактационном мастите активно дискутируется до сих пор и должен решаться, по-видимому, индивидуально, в зависимости от степени развития патологического процесса в молочной железе. Однако вероятность инфицирования грудного ребенка даже в случае бессимптомной стафилококковой бактериолактации остается достаточно высокой, что и было подтверждено настоящим исследованием. Возможно, программные международные исследования ВОЗ, проводимые в этом направлении с 1996 года, помогут сделать окончательные выводы по этому вопросу [10].

Таким образом, содержание патогенного стафилококка в грудном молоке кормящей женщины находится в прямой зависимости от её здоровья и сопутствующих заболеваний. Наличие у лактирующей женщины хронических воспалительных заболеваний желудочно-кишечного тракта, неблагоприятного акушерско-гинекологического анамнеза (поздний токсикоз и частые острые респираторные инфекции во время беременности) увеличивает риск массивного содержания *St. aureus* в грудном молоке, в том числе и без клинических проявлений лактостаза или мастита. Развитию стафилококковой бактериолактации способствуют лактостаз и мастит. Массивное поступление золотистого стафилококка с грудным молоком вызывает отставание в прибавках массы грудного ребенка, развитие у него упорной диареи, дисбактериоза кишечника и аллергического диатеза.

Литература

1. Волков Н.А. Патология лактации и мастопатия. - Новосибирск, 1996. - 200 с.
2. Методические рекомендации по бактериологическому контролю грудного молока. - М., 1984. - 30 с.

3. Векслер А.Л. Состояние здоровья детей от матерей с субклиническим течением лактационного мастита: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Киев, 1990. - 22 с.

4. Эпидемиологическая оценка микробной обсемененности грудного молока здоровых женщин/ С.Н. Будаговская и др. // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. - 1984. - № 10. - С. 79 - 82.

5. Арутюнян А.П. Женское молоко в норме и при патологии: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Ереван, 1990. - 20 с.

6. Сидоренко В.Н. Ранняя диагностика и профилактика лактационного мастита: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. - Минск, 1988. - 22 с.

7. Нарушение защитных факторов грудного молока и методы коррекции: Методич. рекомендации. - М., 1993. - 15 с.

8. Johnson S., Pulkkinen M.O. Mastitis today: incidence, prevention and treatment // Ann.Chir.Gynaecol. Suppl. - 1994. - № 208. - P. 84 - 87.

9. Thompson N., Picker R.H., Munro C., Shotwell J. Contamination in expressed breast milk following breast cleansing // J. Hum. Lact. - 1997. - № 13. - P. 127 - 130.

10. CHD interm programme report 1996. - Geneva: WHO, 1997. - P. 15 - 16.

14.10.98 г.

Первушина Ольга Александровна - аспирант кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии Омской государственной медицинской академии.

Долгих Владимир Терентьевич д-р мед. наук, профессор, заведующий кафедрой патологической физиологии Омской государственной медицинской академии, проректор по научной и лечебной работе ОГМА, член-корр. МАН ВШ.

А.И.Новиков, В.Т.Долгих, Г.И.Нечаева

ВРАЧИ-УЧЕНЫЕ ОМСКОЙ МЕДИЦИНСКОЙ АКАДЕМИИ - С ЗАБОТОЙ О ЗДОРОВЬЕ КОЛЛЕГ

Предлагается к обсуждению читателями "Омского научного вестника" идея создания в регионе специальной клиники для наблюдения, лечения и реабилитации преподавателей высшей школы.

В настоящее время, когда во всех отраслях отечественного здравоохранения основное внимание акцентируется на том, чтобы поднять формы организации и методы работы до уровня передовой медицинской науки, когда пересматривается весь характер работы лечебно-профилактических учреждений, встает вопрос об особом внимании к пациентам, подвергающимся необычным стрессо-

вым ситуациям. Основоположники отечественной медицины профессора С.П.Боткин и Г.А.Захарьин основную задачу медицины видели в изменении условий жизни, которые не соответствуют функциональным особенностям организма. Профилактическое направление в медицине всегда было приоритетным, а в наше время оно приобретает решающее значение.

Преподаватель высшей школы – представитель необычной специальности: ему доверяют формирование будущего специалиста. В его деятельности тесно связаны и переплетаются педагогические процессы с постоянной нагрузкой научного поиска и научно-исследовательской работы. Максимальная требовательность к себе и максимальная отдача в работе при низком материальном уровне жизни не дают возможности преподавателям использовать восстановительные технологии для поддержания здоровья (однодневные санатории, бассейны, спортивные залы, туристические поездки) после напряженной, тяжелой работы.

Педагоги – ученые и научные сотрудники гораздо чаще подвергаются критическим психологическим нагрузкам, чем люди других профессий. Это связано с максимальной ответственностью перед молодым поколением за формирование знаний, мировоззрения, межличностных отношений, а перед государством – за подготовку достойной смены, готовой взять на себя решение новых задач, а также с интересом научно-исследовательской работы, который реализуется в основном в свободное от преподавания и воспитания студентов время.

Таким образом, преподаватель высшей школы работает, не соблюдая режима труда и отдыха, регулярности питания, полноценного сна при постоянной заботе о необходимости обеспечения достойного уровня научных разработок, что весьма проблематично в наше время. Указанные неблагоприятные условия ставят под угрозу самое дорогое, что есть у человека – его здоровье и жизнь.

В нашем городе 15 высших (включая 5 филиалов вузов) и 37 средних специальных учебных заведений, в которых работает более 10 тыс. преподавателей. Среди заболеваний профессорско-преподавательского состава наблюдается явная тенденция к росту сердечно-сосудистых заболеваний (ишемическая болезнь сердца, артериальная гипертензия и др.), легочной патологии (бронхиальная астма, хронические бронхиты, туберкулез), заболеваний желудочно-кишечного тракта (язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки), являющихся угрозой для жизни человека. Своевременно предотвратить формирование патологии внутренних органов, распознать заболевание, назначить правильное лечение и рационально подобрать методы реабилитации – основная задача медиков. Правильно поставленный диагноз определяет и достаточно эффективную терапию, и тактику дальнейшего ведения пациента. Вот почему самым важным в оказании помощи больному является знание дифференциальной диагностики, умение быстро и четко ориентироваться в симптомах заболевания, возможность комплексного обследования пациентов на современном уровне.

Во многих государствах специфика данной проблемы и забота о научном потенциале страны обусловили необходимость создания специальных клиник либо отделений для наблюдения, лечения и реабилитации преподавателей высшей школы. Практика показала положительные результаты работы таких клиник и особенно немедикаментозных методов лечения.

В Омской государственной медицинской академии создана и функционирует более года клиника, в которой ведут прием и лечение профессора, доценты и ассистенты кафедр академии. Потенциал лечебного подразделения медицинской академии позволяет на самом высоком уровне осуществлять диспансерное наблюдение за больными под контролем автоматизированной медицинской системы анализа терапии (АМСАТ), лечение и профилактику патологии внутренних органов с использованием достижений эндоскопической хирургии, Центра восстановительного лечения, лаборатории магнитно-резонансной терапии. В клинике функционирует стоматологическое отделение, оборудованное по последней технологии; работает отделение планирования семьи, располагающее современными методами искусственного оплодотворения. Ведут прием эндокринологи, невропатологи, ортопеды, онкологи, урологи, андрологи, ЛОР-специалисты, работает подразделение медицинских психологов. Психотерапевтическими воздействиями усиливаются физиологические меры защиты против болезни, создаются условия для охранительного торможения, повышается или понижается тонус коры больших полушарий, усиливается функциональная деятельность и активность всего организма. Учитывая, что педагогическая и научно-исследовательская деятельность связаны с перенапряжением нервной системы, данное подразделение может играть ведущую роль в лечении и восстановительной терапии вузовского профессорско-преподавательского состава. Созданные для больных такие школы, как “Сахарный диабет”, “Астма-школа”, “Боль в области сердца”, “Артериальная гипертензия” и т.д., позволят улучшить качество жизни наблюдающихся в клинике.

В академическом лабораторном центре используется целый комплекс самых современных методов исследования, позволяющих уточнить клинический диагноз и назначить адекватные методы лечения и профилактики.

При Омской государственной медицинской академии функционирует санаторий-профилакторий “Медик”, оснащенный всем необходимым оборудованием для проведения физио-бальнеолечения, то есть существует база, которая могла бы взять на себя задачу обеспечения максимально долго-

го сохранения здоровья профессорско-преподавательскому составу и студентам омских вузов. Единый комплекс позволит восполнить и расширить знания о физиологических сдвигах или патологических изменениях со стороны внутренних органов и вовремя принять необходимые меры (санаторно-курортное лечение на базе санатория-профилактория "Медик", лечение в восстановительном Центре медицинской академии, применение магнитно-резонансной терапии и т.д.).

При академической клинике возможно создание Центра по организации и оказанию высококвалифицированной медицинской помощи сотрудникам вузов и средних специальных учебных заведений с разработкой особых программ профилактики и лечения.

Учитывая, что журнал "Омский научный вестник" является базовым источником для публикаций научных разработок Омских ученых и читается во всех высших и средних специальных учебных заведениях, предлагаем поставленную на его страницах проблему на обсуждение среди сотрудников и студентов.

14.10.98 г.

Новиков Александр Иванович - академик РА МТН и член-корреспондент МАН ВШ, д-р мед. наук, профессор, ректор Омской государственной медицинской академии.

Долгих Владимир Терентьевич - член-корреспондент МАН ВШ, д-р мед. наук, профессор, проректор по научной и лечебной работе Омской государственной медицинской академии.

Нечаева Галина Ивановна, д-р мед. наук, профессор, зав. кафедрой внутренних болезней ЦГДО и главный врач академической клиники.

ПРОФЕССОР А.И.НОВИКОВ

(к 50-летию со дня рождения)

8 августа 1998 г. ректору Омской государственной медицинской академии, заведующему кафедрой дерматовенерологии Александру Ивановичу Новикову исполнилось 50 лет. В 1975 г. он с отличием окончил педиатрический факультет, а затем клиническую ординатуру при кафедре дерматовенерологии Омского медицинского института, аспирантуру в Горьковском медицинском институте. С 1986 г., после защиты кандидатской диссертации, вся жизнь и деятельность А.И.Новикова связаны с одноименной кафедрой ОГМА, где он прошел путь от ассистента до заведующего. В 1997 г. им защищена докторская диссертация "Эфферентные методы в лечении заболеваний кожи".

А.И.Новиков - автор 65 научных работ и монографии "Болезни, передающиеся половым путем". Ученый и врач высшей категории, Александр Иванович активно готовит дерматовенерологов для практического здравоохранения и научно-педагогические кадры для академии. Научное направ-

ление руководимой им клиники связано с диагностикой и разработкой новых технологий лечения кожных и венерических заболеваний.

Профессор А.И.Новиков в течение 10 лет является главным штатным дерматовенерологом ГУЗО, председателем правления Омского отделения всероссийского научного общества дерматовенерологов, членом государственной медицинской лицензионной комиссии Администрации Омской области.

Высокие профессиональные и моральные качества, трудолюбие, организаторские способности, принципиальность и доброжелательность, высокий авторитет среди сотрудников и студентов позволили ему по праву быть избранным в 1997 г. ректором одного из старейших медицинских вузов России.

Сотрудники и студенты академии сердечно поздравляют Александра Ивановича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, активной творческой деятельности, большого личного счастья.

В.К.Дуплякин

ОМСКОМУ ФИЛИАЛУ ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА им. Г.К.БОРЕСКОВА СО РАН - 20 ЛЕТ

В 1978 г. Президиум Сибирского отделения АН СССР принял решение: " В целях усиления и дальнейшего развития фундаментальных и прикладных исследований в области нефтепереработки и нефтехимии организовать с 1 ноября 1978 г. в составе Института катализа СО АН СССР Отдел каталитических превращений углеводородов в г.Омске" (Постановление Президиума СО АН СССР №342 от 31.10.1978 г.). Еще до принятия постановления были привлечены сотрудники из городов Куйбышева, Новосибирска для создания научного подразделения в г.Омске. Часть из них работала в г.Новосибирске, организуя материальную базу отдела, часть - в г.Омске. Воссоединение первых сотрудников произошло в январе 1979 г. Первый " десант" состоял из Дуплякина В.К., назначенного заведующим отделом, Белого А.С., Алфеева В.С., Алта Л.Я., Карнаухова Н.А., Доронина В.П., Островского Н.М. и Островской А.А., Масловой Л.П., Тимашкова В.А. Восемь человек из десяти до сих пор работают в филиале, являясь его ведущими сотрудниками.

Первым местом дислокации отдела был цех Д-6 Омского завода СК, в котором выделили несколько комнат для организации работ. Позже были отведены дополнительные площади в ЦЗЛ завода СК, помещения в лабораторном корпусе каталитической фабрики нефтезавода и один этаж в здании по Нефтезаводской, 14.

С тех пор основными направлениями работы отдела остаются конструирование и технология приготовления катализаторов и разработка процессов для нефтехимии и углубленной переработки нефти, для промышленной экологии. Появилось еще одно направление - разработка новых материалов и адсорбентов.

В 1991 г. Отдел каталитических превращений углеводородов был реорганизован в Омский филиал Института катализа СО РАН (Постановление Президиума СО РАН № 260 от 07.05.91г.).

В 1991 г. было построено здание лабораторного корпуса филиала недалеко от нефтезавода. Позже введен в эксплуатацию корпус пилотных установок, который в настоящее время составляет единый комплекс с лабораторным корпусом.

В 1985 г. принято решение об организации опытного производства адсорбентов и катализаторов ИК СО АН СССР в г.Омске с плановой мощностью до 200 т/год. Для создания производственного подразделения было передано здание цеха Г-64 нефтезавода. Активное строительство технологического комплекса началось в 1989 г. В настоящее время опытное производство находится в фазе сдачи в эксплуатацию и готовится к выпол-

нению первых заказов.

В Омском филиале ИК СО РАН в настоящее время работает 125 человек, из них 29 - научные сотрудники, среди которых 2 доктора и 15 кандидатов наук, 40 человек трудятся в экспериментально-производственном секторе.

Научные исследования проводятся в 5 научно-исследовательских подразделениях:

- лаборатории процессов глубокой переработки нефти (зав. лаб. - д-р хим. наук Дуплякин В.К.);
- лаборатории каталитических методов защиты атмосферы (зав. лаб. - д-р хим. наук Цырульников П.Г.);
- лаборатории нанесенных катализаторов (зав.лаб. - канд. хим. наук Белый А.С.);
- лаборатории кинетики и моделирования нефтехимических процессов (зав.лаб. - канд. техн. наук Островский Н.М.);
- группе цеолитсодержащих катализаторов нефтехимии и нефтепереработки (рук. группы - канд. техн. наук Доронин В.П.).

Исследования катализаторов и новых материалов ведутся в 5 группах - физико-химических методов исследования и технологических испытаний. Для решения научных задач служат современные методы исследования: ЯМР-, ИК-, рентгенофотоспектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый, рентгенофлюоресцентный и атомно-абсорбционный анализ, адсорбционно-структурный метод и ртутная порометрия, дериватография. Технологические испытания катализаторов проводятся на пилотных установках.

За прошедшие 20 лет создана инфраструктура Филиала, сложился научный коллектив, образовались тесные связи с промышленными предприятиями и родственными научно-исследовательскими структурами. За эти годы разработаны и внедрены в производство новые катализаторы и процессы, созданы новые материалы. Основные результаты нашей работы:

- созданы научные основы конструирования катализаторов нефтепереработки и промышленной экологии,
- разработаны новые каталитические композиции базовых процессов: крекинга, риформинга, алкилирования, скелетной изомеризации, глубокого окисления,
- освоено промышленное производство 3-х марок катализаторов риформинга (АООТ "Рязанский нефтеперерабатывающий завод"), 4-х марок катализаторов крекинга (ОАО "Омский НПЗ"). Эта разработка была удостоена Премии Правительства РФ в области науки и техники за 1996 г.; а также освоено промышленное производство термостабильного

алюмо-марганцевого катализатора дожигания вредных выбросов промышленных предприятий (АО "Катализатор", г.Новосибирск). Данная разработка удостоена серебряной медали Международной выставки в Бельгии "Эврика-95". Катализатор закупается фирмой "Monsanto Environ. Chem.", США;

- создан ассортимент новых материалов и изделий на основе углерода различной формы (экструдаты, блоки). Разработка тоже удостоена серебряной медали Международной выставки в Бельгии "Эврика-95".

Как известно, успехи любого коллектива определяются прежде всего людьми, его составляющими. В Омском филиале ИК СО РАН сложился коллектив, хоть и немногочисленный, но способный решать поставленные задачи, генерировать новые идеи.

Думаем мы и о будущем, о тех, кто будет определять научное лицо организации через 10-20 лет. Несмотря на трудные обстоятельства последних лет, продолжаем привлекать молодых специалистов, в Филиале выполняются дипломные работы, работают аспиранты.

В порядке развития взаимодействия академической науки, высшей школы и производства, в целях

подготовки специалистов для нефтехимического комплекса в 1997 г. на базе ОФ ИК СО РАН открыт филиал кафедры "Технология органических веществ" ОмГТУ. Подготовка инженеров ведется по специальности "Технология переработки нефти и газа" как по обычной программе, так и по ускоренной форме обучения - на базе среднеспециального образования. На вечернем отделении обучаются в основном работники ОАО "Омский НПЗ".

В Сибирском отделении РАН существует многолетняя успешная практика сотрудничества институтов Отделения и Новосибирского государственного университета, но открытие нашего филиала - это первый опыт совместной подготовки инженеров для нефтехимического комплекса в союзе "вуз - академический институт - завод".

В работе организованного филиала кафедры принимают участие 13 сотрудников ОФ ИК, в их числе 2 доктора и 9 кандидатов наук. Обучение студентов ведется на площадях и с использованием научного оборудования ОФ ИК.

Несмотря на трудные времена, мы верим, что наш Филиал встретит еще много юбилеев новыми творческими успехами.

УДК 665.663

В.К.Дуплякин

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ АВТОБЕНЗИНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: анализ производства и прогрессивные технологии

Проанализировано современное состояние производства экологически чистых автобензинов в мире. В качестве основного направления развития предлагается оптимизация состава бензинового фонда страны, для чего признается необходимой качественная модернизация ее нефтеперерабатывающего комплекса.

Актуальность проблемы

Моторные топлива являются наиболее важным продуктом, получаемым из нефти. Мировые мощности переработки нефти составляют более 4 млрд. т/год, что обеспечивает в развитых странах почти 40% всей вырабатываемой энергии. Из этого количества энергии на долю моторных топлив в зависимости от глубины переработки нефти в различных регионах мира приходится от 35 до 70% [1-3].

Из 1 т нефти в России производят 451 кг моторных топлив, в том числе бензина - 140, авиационного керосина - 55 и дизельных топлив - 256 кг.

Эффективная схема нефтепереработки, для которой существующее в стране положение является только стартовой позицией, должна обеспечить:

- рентабельное производство 60-65% моторных топлив и около 10% сырья для нефтехимии, считая на нефть;

- отсутствие продуктов меньшей ценности, чем сама нефть. К ним относятся нефтезаводские газы и мазут, доля которых в настоящее время более 40%;

- повышение качества моторных топлив в отношении экологической чистоты выхлопных газов двигателей.

Программой РФ "Топливо и энергия" определено повышение глубины переработки нефти до 75% в 2000 г. и до 85% в 2010 г. Освоение и наращивание мощностей новых каталитических технологий является наиболее эффективным и экологически целесообразным путем решения всех трех проблем нефтеперерабатывающего комплекса страны.

Экологическое значение

При сокращении общего объема производственного потенциала страны уровень загрязнения атмосферы в крупных городах стал определять главным образом автомобильный транспорт. В 1996 г. автомобильный парк России состоял из 18 млн. автомобилей, включая 14 млн. легковых, грузовых и 4 млн. автобусов, из которых 0,9 млн. использовали дизельное топливо [4]. Поэтому оздоровление воздушного бассейна городов - это прежде всего решение проблемы производства экологически чистого бензина.

Интегральные выбросы загрязняющих веществ от передвижных источников составляют 14,5 млн. т [5]. С 1991 по 1996 г. доля производства неэтилированных бензинов увеличилась с 25,3 до 51,2%. Поступление свинца (1 категория опасности) в

атмосферу от автомобилей в 1996 г. составило 4 тыс.т [4]. Поэтому первоочередной задачей в области производства автобензинов является отказ от применения этиловой жидкости.

Законодательные акты, обязывающие производство неэтилированных бензинов, в 80-х годах приняты в США, Канаде, Японии, в 90-х - Бразилии и Колумбии, в 93-95 гг. - Австрии, Швеции, Бельгии, Дании, Финляндии, Норвегии, Швейцарии и ФРГ. Большинство этих стран насыщены автомобильным транспортом и являются импортерами нефти.

Федеральной программой "Топливо и энергия" доля производства неэтилированных бензинов в России в 1998 г. регламентируется на уровне 65-70 %, и предусматривается полный запрет на использование этиловой жидкости в 2010 г. Сдерживающим фактором перехода на производство неэтилированного бензина являются отсутствие экономического стимулирования и законодательных актов, необходимых для широкого применения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами.

Действительно, для повышения на 1 ед. октанового числа 1 т бензина этиловой жидкостью требуется в 33 раза меньше затрат, чем экологически чистой добавкой - метилтретбутиловым эфиром [6]. Отказ от применения этиловой жидкости влечет за собой пересмотр компонентного состава бензина и структуры бензинового фонда страны.

Задача этого этапа состоит в увеличении полноты сгорания топлива. Основными компонентами выбросов являются оксид углерода - 78 %, летучие органические соединения (ЛОС) - 15 %, оксиды азота - 8 % [5].

Переход на отечественные версии реформулированного бензина исключает поступление свинца в атмосферу и сократит выбросы оксидов серы в 3 раза, оксидов азота - в 1,3 раза, угарного газа - в 1,5 раза, канцерогенов - в 1,5-2,0 раза.

Кроме того, открываются возможности для широкомасштабного использования в автомобилях каталитических дожигателей, обеспечивающих практически полное уничтожение компонентов химического недожога (СО, ЛОС) и существенное сокращение выбросов оксидов азота.

Общий экологический эффект исчисляется сокращением интегральных выбросов вредных веществ в атмосферу от автомобильного транспорта в масштабе многих миллионов тонн.

Качество моторных топлив

Повысить качество моторных топлив - это значит улучшить характеристики их сгорания в двигателе. Мировая нефтепереработка находится на этапе пересмотра компонентного состава моторных топлив с целью повышения их экологической

чистоты, а также экологической безопасности самих производств. Новые стандарты на моторные топлива, которые введены в США и ряде стран Западной Европы, резко ограничивают содержание ароматических углеводородов (особенно бензола), серы, высококипящих фракций, олефинов. В состав бензина вводятся до 10 % кислородсодержащих добавок (спирты, эфиры) для повышения октанового числа и улучшения полноты сгорания в двигателе. Товарные бензины и дизтоплива, соответствующие новым стандартам, стали называть реформулированным топливом. Их экологическая эффективность оценивается как степень снижения выбросов СО, СО₂, NO_x, углеводородов, канцерогенов и сажи в процентах по сравнению с базовым (существующим) уровнем.

Сравнение некоторых усредненных свойств существующих и перспективных (реформулированных) бензинов США, Европейского сообщества и России дано в табл. 1. Законодательные акты по реформулируемым топливам в России еще не приняты, поэтому ориентируемся на западные стандарты.

Из анализа данных табл. 1 следует, что для улучшения экологических характеристик наиболее многотоннажных сортов отечественных бензинов необходимо:

- повысить октановое число;
- отказаться от использования этиловой жидкости;
- снизить содержание растворенных бутанов и пентанов;
- на 15-20 °С облегчить фракционный состав;
- в 3-5 раз уменьшить содержание серы;
- ввести нормирование содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, и олефинов, фактическая концентрация которых превышает западные стандарты;
- наращивать мощности производства оксигенатов.

Ясно, что приближение к новым стандартам возможно только при существенном изменении компонентного состава бензинов, который можно реализовать при значительной перестройке набора технологических процессов современного НПЗ, освоении новых и модернизации существующих мощностей. Это широкомасштабная задача, требующая огромных инвестиций. Например, в США новый закон о чистом воздухе вынудил нефтепереработчиков вложить в производство 40 млрд. долл. в течение пяти лет.

Производство бензина в России

Несмотря на меньшие (почти в 8 раз, чем в США) объемы производства бензинов, нефтеперерабатывающему комплексу России потребуются не меньшие инвестиции, обусловленные технологическим отставанием, высоким (~70 %) моральным и физическим износом основных фондов.

Таблица 1

Показатели качества автомобильных бензинов

Параметр	Р о с с и я					Базовый ЕС	Реформулиро- ванный	
	А-72	А-76;АИ- 80		АИ-93			ЕС	США
		выс- ший	1 сорт	выс- ший	1 сорт			
очи/очм*	-72	-76	80/-	93/85	93/85	95/84	96,5/86	95/84
Содержание свинца, г/л	-	-	0,17	-	0,37	-	отс	отс
Упругость паров, мм рт.ст.	500-700	500-700	500-700	500-700	500-700	444	370	340
Фракционный состав: Т 50%	115	115	115	115	115	97	95	93
Т 90%	180	180	180	180	180	167	163	156
Содержание: серы, ppm	1200	200	1000	100	1000	300	150	140
ароматических, %	не нормируется					40	35	25
олефинов, %	не нормируется					12	12	12
кислорода, %	не нормируется					отс	0,6	2,1

* очи/очм - октановое число по исследовательскому и моторному методам.

Процессная структура отечественной нефтепереработки по всем показателям уступает не только передовому, но и среднемировому уровню [7].

По этой причине качественный состав бензинового фонда РФ отличается от существующего и тем

более перспективного в США большим удельным весом компонентов с плохими характеристиками горения. В то же время ничтожно малы доли экологически чистых компонентов - алкилата, изомеризатов и оксигенатов (табл. 3).

Таблица 2

Доля вторичных процессов по отношению к первичной перегонке нефти, %

Процесс	РФ	США	Среднемировой уровень
Атмосферная перегонка	100	100	100
Каталитический риформинг	10,7	25,7	13,0
Каталитический крекинг	7,0	35,9	16,5
Гидрокрекинг	0,4	8,6	4,4
Гидроочистка дистиллятов	18,3	39,5	16,0
Термический крекинг и коксование	7,0	23,2	13,5
Алкилирование	0,2	7,6	2,5
Глубина переработки	63	94	74
Выход моторных топлив	44	68	55

Таблица 3

Состав бензинового фонда РФ и США [3]

Компоненты	Содержание в бензине, %		
	РФ	США	
		Базовый	Реформулируемый
Бутаны	5,9	5,5	3,5
Риформинг-бензин	51,7	40,3	24,6
Бензин катал.крекинга	18,0	33,0	28,1
Алкилат	1,4	9,4	16,5
Изомеризат	-	5,5	11,6
Низкооктановые компоненты (бензины: прямогонный, термических процессов, гидроочистки)	21,5	1,9	3,5
Оксигенаты	1,5	3,4	10,8

Отчетливо прослеживается тенденция снижения доли основных поставщиков бензиновых компонентов - процессов риформинга и крекинга, с одновременным наращиванием мощностей по производству изопарафиновых углеводородов - процессов алкилирования и изомеризации.

Процессы получения высококачественных бензинов

Обобщенное представление о современном состоянии и прогнозе развития технологии производства моторных топлив в историческом аспекте может быть выражено 4 поколениями процессов (табл. 4) [8].

Таблица 4

Поколения каталитических процессов для производства моторных топлив

Поколение	Цель	Примеры процессов	Цена нефти, при которой целесообразно использование процесса, долл/т
I	Повышение базовых показателей качества	Гидроочистка дистиллятов Каталитический риформинг	80-100
II	Наращивание объемов производства	Каталитический крекинг Гидрокрекинг Глубокая гидроочистка Алкилирование	80-150
III	Изменение компонентного состава	Изомеризация Алкилирование Деароматизация Этерификация изоолефинов	80-150
IV	Получение синтетических топлив: - из природного газа - из угля - из биомассы	Фишера-Тропша Гидрогенизация Фишера-Тропша Термокаталитическая переработка	184 294 331

Процессы первого поколения обеспечили облагораживание содержащихся в самой нефти компонентов. При этом были решены задачи повышения октанового числа бензинов, снижения содержания серы в дизельных топливах до 0,1-0,2 %.

Задачей второго поколения является углубление переработки нефти с целью увеличения объемов производства топлив из одного и того же количества нефти. На этом этапе в основном обеспечивается производство экологически чистых ди-

зельных топлив и начинается качественно меняться состав бензинового фонда. Пример завершения этого этапа - современное состояние нефтепереработки США.

Главным содержанием третьего поколения является внедрение в технологическую схему заводов процессов, обеспечивающих 5-10-кратный рост производства изопарафинов, необходимых для производства реформулируемых версий бензина. На этом этапе процессы алкилирования и изомеризации из малотоннажных превращаются в базовые процессы нефтепереработки, подобно каталитическому риформингу и крекингу. В настоящее время наблюдается начало развития этого этапа в странах с передовой технологией нефтепереработки.

Таким образом, постепенно набирает силу общая тенденция перехода от традиционных процессов переработки к более глубокой схеме химических превращений нефти и далее к синтетическим топливным компонентам, первыми представителями которых являются алкилат и метилтретбутиловый эфир.

Полномасштабная реализация схем производства синтетических топлив из альтернативного нефтяного сырья наступит в отдаленной перспективе по мере истощения запасов и такого удорожания нефти, когда она перестанет быть единственным источником моторных топлив.

Российская нефтепереработка находится в начале этапа освоения второго поколения процессов. Нарращивание мощности процесса каталитического крекинга с 14,5 до 29,5 млн. т/год программой РФ "Топливо и энергия" определено как основное решение стратегической задачи - углубления переработки нефти. С точки зрения состава бензинового фонда страны наиболее емкими по затратам являются следующие проблемы:

- наращивание объема производства бензина при одновременном сужении его фракционного состава решается удвоением мощностей каталитического крекирования. Очень важно, что при этом производство основных компонентов бензина процессами риформинга и крекинга приближается к оптимальному соотношению, равному 1:1;

- снижение содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, при одновременном повышении средневзвешенного октанового числа бензина, потребует резкого, в 5-7 раз, роста производства изогексанов, изогептанов и изооктанов. Поэтому процессы изомеризации легких низкооктановых нефтяных фракций и алкилирования изобутана олефинами должны превратиться в базовые процессы нефтепереработки. Вклад их в бензиновый фонд становится критерием оценки уровня развития технологии производства бензина;

- создание новых мощностей производства кислородсодержащих высокооктановых добавок (МТБЭ, диизопропиловый эфир и т.п.), как альтернативы этилирования бензина, и для снижения выбросов оксида углерода. Потенциальная потребность России в МТБЭ составляет 3 млн. т/год.

Непременным условием создания эффективной технологии производства бензина является согласованное решение перечисленных выше проблем. Предпочтение какому-либо процессу создает технологический дисбаланс, т.к. продукты одного из них являются сырьем другого. Например, пропилен и бутилены каталитического крекинга служат сырьевой базой для алкилирования и производства кислородсодержащих соединений (оксигенатов). Более того, технологический дисбаланс не обеспечивает оптимальный компонентный состав бензинов.

Другой принципиальной особенностью является различная степень готовности процессов для практического использования. Если процессы крекинга и производства МТБЭ достигли высокой степени совершенства и давно освоены промышленностью, то высокоэффективные процессы низкотемпературной изомеризации и алкилирования находятся в стадии разработки не только в России, но и в мире.

Алкилирование

С точки зрения экологической чистоты и характеристик горения алкилат является идеальным компонентом бензина, т.к. обладает высоким октановым числом, практически не содержит серы, непредельных и ароматических углеводородов, характеризуется невысокой летучестью. Вовлечение олефинов нефтезаводских газов в процесс алкилирования, с учетом развития процесса каталитического крекинга, даст не менее 5-6 млн. т/год алкилата, тогда его доля в бензиновом фонде страны составит 12-15 %, что соответствует передовому уровню технологии производства бензинов в мире.

Осуществление реакции алкилирования в присутствии жидких кислот - традиционная в мировой практике технология этого процесса. В мире эксплуатируется около 100 установок фтористоводородного и свыше 200 установок сернокислотного алкилирования, на которых производится 60 млн. т/год алкилата.

В отечественной нефтепереработке 0,4 млн. т/год алкилата производится на 10 установках сернокислотного алкилирования, построенных по технологии 40-х годов. Установки морально устарели, полностью выработали свой ресурс, являются экологически опасными производствами.

Вариант наращивания мощностей процесса алкилирования путем тиражирования жидкокислотных технологий - наиболее дорогостоящий и наименее целесообразный путь реализации структур-

ной перестройки нефтеперерабатывающей промышленности. Причинами этого являются:

- высокая экологическая опасность производства. По оценкам американских экологов, при серьезной аварии только на одной установке фтористоводородного алкилирования мощностью 200 тыс.т/год подвергаются опасности жизнь и здоровье 400 тыс. жителей окрестной местности;

- большие затраты на традиционные катализаторы. Из-за высоких расходных показателей (в 100 раз больше, чем в крекинге, и в 1000 раз больше, чем в риформинге) доля затрат на катализаторы алкилирования составляет треть совокупных затрат на катализаторы мировой нефтеперерабатывающей промышленности;

- высокая коррозионная агрессивность и токсичность жидких кислот и проблемы их утилизации;

- необходимость применения спецсталей для трубопроводов и аппаратуры.

Поэтому альтернативой тиражирования должен стать переход на принципиально новую технологию алкилирования. Прогресс в технологии алкилирования может быть обеспечен при использовании твердых катализаторов взамен жидких кислот. Принципиально важным является повышение эффективности действия катализатора на несколько порядков, т.е. снижение расхода катализатора на 1 т алкилата с 80 - 100 кг до 1 кг и менее.

В настоящее время в мире нет ни одного промышленного твердого катализатора. Более того, нет определенности в том, какая из конкурентных разработок станет базовой для первого поколения промышленных катализаторов. В течение последних десяти лет ведущие фирмы мира (Эксон, Амоко, Топсе, Сан ойл, Каталитика, Келлог и др.) проявляют высокую активность и финансируют разработки в этом направлении. Большие надежды связывались с усилением кислотных свойств цеолитов. Наиболее серьезные работы в России проводило НПО "Грознефтехим". Некоторые композиции показали высокую начальную активность, однако все они быстро дезактивировались. Небольшая продолжительность работы цеолитных катализаторов делает их пока непригодными для промышленного применения в алкилировании. Анализ состояния в области разработки катализаторов алкилирования показывает, что появления первой промышленной установки алкилирования с твердым катализатором следует ожидать после 2000 года.

В Институте катализа Сибирского отделения РАН методами молекулярного дизайна активного компонента и конструирования промышленных катализаторов разработана и запатентована оригинальная каталитическая композиция.

Накопленный в ходе лабораторных исследований объем информации позволяет сделать следу-

ющие заключения:

- создана каталитическая композиция, перспективная для промышленного производства;

- катализатор обеспечивает выход алкилата на уровне 1,7-1,9 кг/кг олефина при температуре реакции 20-80 °С.

- алкилат на 60-70 % состоит из изооктанов и имеет октановое число 94-97;

- продолжительность межрегенерационного пробега составляет сотни часов;

- продемонстрирована возможность регенерации катализатора и, следовательно, его многократное использование;

- полученный уровень каталитических свойств превосходит известные из литературы показатели, достигнутые в лабораториях Западной Европы и США.

Разработка находится в начальной стадии коммерциализации. Для чего потребуются не только завершить лабораторный этап исследований, но и провести апробацию технологии приготовления опытно-промышленной партии, создать демонстрационную установку, оптимизировать технологические режимы реакции и регенерации.

Таким образом, созданы хорошие стартовые позиции для успешной разработки и реализации отечественной промышленной технологии алкилирования.

Заключение

Проблема получения экологически чистого бензина как транспортного топлива может быть решена только на основе пересмотра состава бензинового фонда страны. Ясно, что для достижения необходимого компонентного состава бензинового фонда нельзя полагаться только на инициативу предприятий, нефтяных компаний, рыночных механизмов. Необходима воля государства, которая выражается в законодательных и нормативных актах, подобных закону о чистом воздухе в США, в принятии новых отечественных стандартов на автобензины, в экономическом стимулировании производства продукции с улучшенными экологическими характеристиками, целевой программе, ориентированной на разработку и реализацию новых технологий получения высокоэкологических компонентов бензинов.

В техническом плане целесообразно выделить определенные аспекты, которые следует рассматривать только в комплексе. Отказ от этиловой жидкости и развитие производства оксигенатов до 3 млн.т/год должно осуществляться в контексте структурной перестройки нефтеперерабатывающего комплекса. Императивом этой перестройки является увеличение мощностей каталитического крекирования вдвое, разработка и ускоренное освоение новых технологий низкотемпературной изомеризации и алкилирования в таком масштабе, чтобы они стали базовыми процессами нефтепера-

ботки. Тем самым будут созданы условия для заключительного аккорда экологизации автотранспорта - массового оснащения автомобилей устройствами каталитического дожигания выхлопных газов.

Содержание технической части плана производства экологически чистого бензина не относится к обычным усовершенствованиям, а обусловлено объективными причинами и соответствует мировым тенденциям в этой области. Продолжительность его реализации нефтеперерабатывающим комплексом России может составить ориентировочно 15-20 лет.

Изложенные представления являются, по нашему мнению, стержневой основой для разработки концепции производства экологически чистых автобензинов.

Литература

1. Rhodes A.K. Oil and Gas Journal. - 1992. - №51. - S.41-51.

2. Beek R.J. Oil and Gas Journal. - 1993. - № 4. - S.57-74.

3. Прохорова А.А. Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 11. - С.32-39.

4. Государственный доклад "О состоянии окружающей природной среды РФ в 1996. - М., 1997.

5. Ежегодник выбросов загрязняющих веществ в атмосферу городов и регионов РФ. - СПб, 1997.

6. Емельянов В.Е. Тр. III сессии Междунар. школы "Инженерно-химическая наука для передовых технологий". - М.: НИФХИ им.Л.Я.Карпова. - 1997.- Т.57.

7. Rhode A.K. Oil and Gas Journal. - 1995. - 23 dec.

8. K.P.de Jong, Catalysis Today. - 1996. - 29, 171-178.

20.07.98.

Дуплякин Валерий Кузьмич - д-р хим. наук, профессор кафедры "Технология органических веществ" технического университета, директор Омского объединенного института катализа СО РАН.

УДК 665.644.2

**В.П.Доронин, В.К.Дуплякин, Т.П.Сорокина, В.М.Фомичев,
В.И.Горденко, В.П.Коновалова, В.В.Храпов, О.Г.Белявский, М.А.Плеханов,
Э.А.Леошкевич**

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ РОССИИ

Рассматривается положительный опыт модернизации производства, повышения качества промышленного катализатора на Омском НПЗ и последствия сложившейся в отечественной нефтепереработке практики импорта катализаторов для базовых процессов производства моторных топлив.

Известно, что критерием квалифицированности переработки нефти является удельный вес вторичных, т.е. углубляющих и облагораживающих процессов. Сравнение структуры процессов в различных регионах мира и среднемировой (табл.1) свидетельствует не только об отставании отечественной нефтепереработки, но и актуальности создания новых мощностей углубляющих процессов - прежде всего каталитического крекинга.

Несмотря на ранее принятые решения по углублению переработки нефти (начиная с 80-х годов), включая Федеральную целевую программу "Топливо и энергия" и ввод в эксплуатацию новых мощностей крекирования в Москве, Уфе, Омске и Грозном, удельный вес процесса каталитического крекинга в схеме нефтепереработки радикально не изменился. Даже при снижении объемов переработки нефти на 40 % более половины потенциала вакуумного газойля не используется для производства моторных топлив. Положение усугубляется еще

и тем, что значительная часть существующих мощностей крекирования относится к устаревшей технологии "термофор" (установки 43/102) и давно выработала свой ресурс. Вывод из эксплуатации установок 43/102 осуществляется по мере ввода новых мощностей, как это произошло на Омском НПЗ.

Совершенно очевидно, что стратегическая линия повышения эффективности нефтепереработки состоит в наращивании не менее чем вдвое мощностей каталитического крекинга. Это традиционный путь, который в 60-е годы прошли развитые страны. Сложившаяся в последние годы практика, когда более 70 % отечественных процессов крекинга работают на импортных катализаторах, не может быть признана правильной. Более того, ее сохранение и расширение в будущем представляется опасной для экономической безопасности России, поскольку речь идет о производстве топливно-энергетических ресурсов для экономики и обороны страны.

Таблица 1

Структура нефтепереработки в регионах мира (по данным Oil and Gas J., 23, 1996 г.)

Процессы	Регионы			Среднемировая
	Зап.Европа	США	СНГ Россия	
	мощность процессов, % от первичной перегонки			
Каталитический крекинг	16,4	34,4	5,2	17,1
Термические процессы	14,2	12,3	6,9	9,5
Гидрокрекинг	6,5	8,7	0,38	4,6
Сумма углубляющих процессов	37,1	55,4	12,48	31,2
Гидропереработка	17,7	12,2	0,08	9,9
Гидроочистка	41,1	53,4	32	35
Алкилирование и олигомеризация	2,8	7,6	0,16	2,5
Изомеризация	5,2	5,9	0	3,0
Каталитический риформинг	15,9	23,6	12,4	14,6
Сумма каталитических процессов	105,6	145,8	50,2	86,7

Производство катализаторов крекинга в России

До 1993 г. РФ располагала потенциалом по производству шарикового катализатора - 10 тыс. т/год в Салавате и 10 тыс. т/год в Грозном, микросферического катализатора - 12 тыс. т/год в Уфе и 5 тыс. т/год в Омске, импортным оборудованием для производства 20 тыс. т/год микросферического катализатора в г. Ишимбае.

В настоящее время остановлено производство в г. Уфе, т.к. оно не выдержало конкуренции с катализаторами инофирм, прекращено производство в г. Грозном, не строится мощность в г. Ишимбае. Шариковый катализатор производится в Салавате (4 тыс. т/год), а микросферический - в Омске (2,5 тыс. т/год) для собственных нужд.

Ежегодный импорт микросферических катализаторов составляет около 6 тыс. т/год на сумму 12-14 млн. долл. США. Поставщиками катализаторов являются фирмы Грейс-Дэвисон и Энгельгард.

В мире выпускаются десятки модификаций катализаторов крекинга, совершенствование их является самой динамичной областью развития промышленного катализа. Исходя из оценки состояния нефтепереработки и экономики России в целом, очевидная политика этих американских фирм, мировых лидеров в этой области, состоит в том, чтобы сбросить на российский рынок устаревшие, созданные 10-15 лет назад модификации катализаторов, укрепиться в качестве основных поставщиков и законсервировать существующее положение, препятствуя совершенствованию имеющегося российского производственного потенциала.

Учитывая существующее положение и перспективу развития, наиболее актуально остановиться только на производстве микросферических катализаторов, потребление которых для существующих установок крекинга составляет 7,0-7,5 тыс. т/год и будет увеличиваться по мере ввода новых мощностей каталитического крекирования.

Совершенствование технологии и повышение уровня катализатора крекинга на ОАО "Омский НПЗ"

Начиная с 1987 года Омский филиал Института катализа СО РАН совместно с ОАО "Омский НПЗ" проводит систематические работы по совершенствованию технологии и созданию новых катализаторов серии КМЦ на установке 43/6. За этот период без привлечения капитальных вложений осуществлена модернизация производства, создана новая технология, изменена химическая формула катализатора и обеспечен рост его технического уровня. Этот процесс совершенствования продолжается и в настоящее время.

Основной новой технологии и ноу-хау производства являются:

- режимные параметры синтеза цеолита, что обеспечило высокую фазовую чистоту, кристалличность и регулирование размера частиц цеолита;
- технологическая схема и условия модифицирования цеолита. В результате этого цеолит сохраняет кристалличность в ходе его термохимических обработок и содержит меньше оксида натрия;
- новый состав матрицы катализатора, что позволяет повысить термостабильность цеолитного компонента, регулирует пористую структуру ката-

лизатора и обеспечивает его высокие механические свойства;

- освоенное новое оборудование и внедренная технология термостабилизации и частичного деалюминирования цеолитного компонента катализатора. Внедрение данной стадии производства и возможности смешанной полусинтетической матрицы катализатора позволили разработать номенклатуру катализаторов крекинга для различных целей

при их эксплуатации, в том числе новейших модификаций на основе ультрастабильных цеолитов.

В результате проведенных работ вторая стабильная активность катализатора повысилась с 19 - 21 до 46 - 52, что соответствует уровню зарубежных катализаторов. Это подтверждается сравнительными испытаниями одной из модификаций промышленного катализатора КМЦ-95 и катализатора фирмы "Engelhard" по методу микроактивности (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление выходов продуктов крекинга на катализаторах КМЦ - 95 и ISOPLUS-1000 (Engelhard)

Выход продуктов, % вес.	КМЦ - 95	ISOPLUS-1000
Сухой газ, C ₂ -	1,3	2,0
Пропан-пропиленовая фракция (ППФ)	4,2	6,1
Бутан-бутиленовая фракция (ББФ)	10,9	12,2
Бензин, н.к. - 221 ⁰ С	57,0	57,1
Легкий газойль, 221 - 317 ⁰ С	15,5	12,5
Тяжелый газойль	6,9	7,5
Кокс	4,2	2,6
Сумма светлых нефтепродуктов	72,5	69,6

Как видно из табл. 2, по выходу бензина катализатор КМЦ-95 не уступает, а по выходу светлых нефтепродуктов превосходит импортный катализатор. В 1998 г. было проведено сопоставление по методу микроактивности катализаторов ведущих фирм мира (Grace и Akzo Nobil) и новой модифи-

кации катализатора серии КМЦ, выполненное совместно ОАО "Омский НПЗ" и Омским филиалом ИК СО РАН. Исследования показали, что катализаторы серии КМЦ по активности и селективности превращений вакуумного газойля находятся в группе лидирующих катализаторов (см. табл. 3).

Таблица 3

Сопоставление выходов продуктов крекинга на различных катализаторах, % вес.

Катализатор	Omnicat-150 (Grace)	Cobra-32 (Akzo Nobil)	КМЦ-95
Сухой газ	1,5	2,8	2,8
ППФ	4,3	7,8	7,2
ББФ	8,6	13,8	12,9
Бензин, н.к. -216 ⁰ С	48,2	49,8	48,6
Легкий газойль, 216-343 ⁰ С	24,1	16,4	18,1
Тяжелый газойль	6,8	3,8	5,0
Кокс	6,5	5,6	5,4

Полученные практические результаты стали основанием того, что установка Г-43-6 осталась в России единственной мощностью по производству микросферического катализатора. Ее остановка означает не только тотальный переход на использование исключительно импортных катализаторов, но и, что еще более важно, свертывание научных разработок в этой области и утрату опыта, инженерных разработок и практической работы по производству катализаторов крекинга. Последствия

такого решения во всех аспектах: научном, техническом, экономическом - являются однозначно отрицательными.

В настоящее время завершен первый этап модернизации производства - достигнут мировой уровень активности катализатора. Следующим этапом является создание ассортимента катализаторов. Наличие различных модификаций дает возможность выбора катализатора для конкретных условий эксплуатации с учетом качества сырья, сезон-

ных колебаний сбыта, топливной или нефтехимической направленности технологической схемы конкретного НПЗ.

Принимая во внимание современное состояние установки Г-43-6 и изложенные выше аргументы, представляется совершенно очевидной необходимость не просто сохранения работающей мощности, а серьезная реконструкция, предусматривающая увеличение мощности до 10 тыс. т/год и качественное техническое перевооружение.

Опыт промышленной эксплуатации катализаторов серии КМЦ

Установка 43/103 является опытно-промышленной, ее мощность в настоящее время составляет 1.5 млн. тонн. С современной точки зрения даже после неоднократных модернизаций установ-

ка содержит ряд неудачных технических и конструктивных решений, которые приводят к повышенному расходу катализатора и недостаточной эффективности разделения продуктов крекинга. Катализаторы серии КМЦ, совместной разработки Омского филиала ИК СО РАН и ОАО "Омский НПЗ", эксплуатируются на установке с 1987 года. Последнее обследование работы установки проведено в первом квартале 1998 года при дозагрузке катализатора КМЦ-96М вместо КМЦ-95 (катализатор КМЦ-96М характеризуется более высокой селективностью по бензину, меньшей селективностью по коксу и предназначен для эксплуатации на установках типа 43/103, 1А/1М).

Диапазоны изменения качества равновесного катализатора в период обследования работы установки приведены в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика равновесного катализатора

Наименование показателя	Начало периода	Конец периода
1. Гранулометрический состав, % вес.		
Крупнее 0.315 мм	0-0.4	0-0.4
Крупнее 0.160 мм	7 - 9	7 - 9
Меньше 0.100 мм	72 - 77	72 - 77
Меньше 0.040 мм	6 - 10	6 - 10
Меньше 0.020 мм	0 - 1.5	0 - 1.5
2. Физические свойства		
Насыпная плотность, кг/м ³	930 - 950	940 - 970
3. Химический состав, % вес.		
Оксидов РЗЭ	2.1 - 2.2	1.8 - 2.0
Оксида натрия	0.47 - 0.52	0.44 - 0.45
Оксида железа	0.35 - 0.37	0.30 - 0.32
Оксида алюминия	25 - 27	26 - 28
4. Активность, % вес.	54 - 56	55 - 57

Качество применяемого сырья

В период обследования на установке применялось сырье смешанного состава: утяжеленный вакуумный газойль (98% выкипает при 560-575°C), тяжелый газойль коксования, экстракт, гач и атмо-

ферный газойль. Доля вторичных продуктов в суммарном сырье установки составляла около 32%. Характеристики качества сырья приведены в табл. 5.

Материальный баланс работы установки 43/103 на конец обследования - в табл. 6.

Таблица 5

Наименование показателя	Величина показателя
Плотность сырья при 20 °С, кг/м ³	898 - 904
Фракционный состав, °С	Н.к., %
	50
	90
	98
Содержание серы, % вес.	0.76 - 0.79
Содержание смол, % вес.	3.4 - 3.5

Таблица 6

Продукты	% вес.
Взято: сырье	100
Получено:	
Сухой газ	7
Рефлюкс	8
Бензин	48
Легкий газойль	25
Тяжелый газойль	7
Кокс + потери	5
Итого	100

Октановое число бензина (по моторному методу) во время пробега изменялось от 79,5 до 81 пункта в зависимости от температуры процесса. Выход бензина за время пробега увеличился на 2-3 % и составил к концу пробега около 48 % вес. за счет снижения выхода тяжелого газойля. Выход легкого газойля остался на прежнем уровне (около 24-25 % вес). Отбор светлых нефтепродуктов составил к концу периода обследования около 72 % вес. Содержание кокса на катализаторе из Р-1 за время обследования снизилось с 1 до 0,9 %, при этом удалось снизить температуру в регенераторе с 700 до 680 °С.

Результаты работы установки 43/103 показывают, что катализатор КМЦ-96М может обеспечивать эффективную переработку вакуумного газойля совместно с нефтепродуктами вторичного происхождения. Одна из модификаций разработанных катализаторов (КМЦ-95) догружалась на установке 43/107 взамен импортного катализатора DA-250. Проведена замена около 65 % импортного катализатора. В период опытного пробега на установке перерабатывался негидроочищенный утяжеленный вакуумный газойль. Материальный баланс установки, % вес., при работе на катализаторе DA-250 и после замены около 60 % его на катализатор КМЦ-95 при сопоставимых режимах их эксплуатации дан в табл. 7.

Таблица 7

Катализатор	DA-250	КМЦ-95
Взято: сырье	100	100
Получено:		
Сухой газ	5.1	4.8
Жирный газ	11.5	11.6
Бензин	51.0	50.8
Легкий газойль (195-310°С)	15.5	16.8
Тяжелый газойль (310+)	12.4	10.7
Кокс + потери	4.5	5.3

Как видно из табл. 7, материальный баланс работы установки в отношении основных продуктов при замене катализатора изменился незначительно. Некоторые вариации в распределении продуктов крекинга связаны с изменениями технологического режима работы установки (температура реактора составляла 515 - 519 °С, соотношение катализатор/сырье от 6.5 до 7.5). Расход катализатора составил 0.37 кг на тонну перерабатываемого сырья (по сравнению с 0.35 для импортного катализатора). За время пробега было отмечено повышение моторного октанового числа бензина на 0.8-1.0 пункта.

Новые разработки

В течение многих лет в Омском филиале Института катализа проводятся исследования по конструированию катализаторов крекинга и других цеолитсодержащих катализаторов на основе цеолитов Y, L, ЦВК, ZSM. Что касается катализаторов

крекинга, работа развивается по двум направлениям: - синтез цеолита, модификация его свойств, методы получения ультрастабильных цеолитов Y, - разработка матрицы, включающая химический состав, пористую структуру, методы активации глины и их интеркалирование.

На основе полученных новых знаний разработаны прописи приготовления катализаторов различного назначения: максимального выхода бензина, с пониженным выходом кокса при приемлемом выходе бензина.

Эффективность развиваемых подходов к конструированию катализаторов крекинга иллюстрируется сопоставительными данными по результатам испытаний (принятым в России методом), катализаторов фирмы Grace DA-250 L, предназначенных для получения максимального выхода светлых нефтепродуктов, и перспективного катализа-

Таблица 8

Показатели	DA -250 L	Перспективный
Выход бензина, % вес	52	60-62
Селективность по бензину	79	81-82
Выход кокса, % вес.	2.5	3.3

тора лабораторного приготовления (табл. 8).

Совокупность приведенных данных показывает, что по каталитическим свойствам перспективный катализатор превосходит уровень зарубежного - фирмы лидера в этой области.

Таким образом, уже в настоящее время создан задел научных разработок, освоение которых на реконструированной установке Г-43-6 может обеспечить лидерство ОАО "Омский НПЗ", а квалификация и опыт сложившегося коллектива - высокую эффективность работ в этом направлении.

Заключение

Положительный опыт модернизации производства и повышение качества промышленного катализатора на Омском НПЗ обеспечил:

- сохранение единственной работающей мощности в России,
- эффективность путей модернизации старых технологий,
- противостояние конкуренции фирмам-лидерам в производстве микросферических катализаторов,
- эффективность использования отечественного катализатора в кипящем слое (установка 43/103) и с лифт-реактором (современная установка 43/107),
- прогресс в разработке новых технологий и новых модификаций катализаторов как научной базы и задела для развития и совершенствования катализаторного производства.

Значение полученных результатов выходит за рамки интересов одного завода (Омского НПЗ) или компании "Сибнефть", поскольку отвечает стратегии модернизации нефтеперерабатывающего комплекса России в целом и непосредственно связано с экономической безопасностью страны. Поэтому поддержка производства и развития микросферических катализаторов в масштабах страны яв-

ляется государственной задачей.

Альтернатива состоит в опоре на импортные катализаторы, что означает утрату самостоятельности в таком важном секторе экономики, как производство моторных топлив. Поэтому сложившаяся в последние годы практика импорта нефтяными компаниями катализаторов для базовых процессов производства моторных топлив является порочной и ведет к развалу собственной катализаторной подотрасли. Предпочтение сиюминутной выгоде оборачивается возможностью возникновения таких реальностей, когда без собственных катализаторов отечественная нефтепереработка в состоянии будет производить лишь осветительный керосин и мазут.

20.07.98.

Доронин Владимир Павлович - ведущий научн. сотрудник, канд. техн. наук Омского филиала Института катализа СО РАН.

Дуплякин Валерий Кузьмич - д-р хим. наук, директор Омского филиала Института катализа СО РАН.

Сорокина Татьяна Павловна - мл. научн. сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Фомичев Виктор Михайлович - директор газокаталитического завода ОАО "Омский НПЗ".

Горденко Владимир Иванович - зам. гл. инженера газокаталитического завода ОАО "Омский НПЗ".

Коновалова Валентина Павловна - ведущий технолог газокаталитического завода ОАО "Омский НПЗ".

Храпов Валерий Владимирович - нач. цеха комплекса КТ-1/1 газокаталитического завода ОАО "Омский НПЗ".

Белявский Олег Германович - гл. технолог газокаталитического завода ОАО "Омский НПЗ".

Плеханов Михаил Анатольевич - зам. начальника центральной лаборатории ОАО "Омский НПЗ".

Леошкевич Эдуард Александрович - инженер центральной лаборатории ОАО "Омский НПЗ".

УДК 665.644.44.097.3

А.С.Белый

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА ИНСТИТУТА КАТАЛИЗА им. Г.К.БОРЕСКОВА И АОТ "РЯЗАНСКИЙ НПЗ"

Приведены результаты исследования состояния активной фазы катализаторов риформинга и развиты представления о закономерностях образования ионных форм платины. Описаны принципы конструирования промышленных катализаторов риформинга нового поколения.

Каталитический риформинг традиционно занимает важное место в современных схемах переработки нефти как одно из основных многотоннажных производств высокооктановых компонентов автотоплив, индивидуальных ароматических углеводородов и технического водорода. В настоящее время на 25 промышленных предприятиях Российской Федерации эксплуатируется 61 промышленная установка с периодической регенерацией и 2 установки с непрерывной регенерацией катализатора. Значительный удельный вес процесса в экономическом балансе нефтеперерабатывающей промышленности обуславливает постоянно ведущийся поиск путей повышения эффективности технологии, совершенствования оборудования и совершенствования качества катализаторов [1].

Суть современных представлений о природе активной поверхности катализаторов риформинга состоит в том, что активной фазой комплекса основных реакций ароматизации углеводородов различных классов являются высокодисперсные частицы металлической платины с размером частиц менее 1,0-2,0 нм. Отмечается, что необходимое условие образования активных центров - присутствие хлора в составе катализаторов [2-3]. На базе данных представлений были созданы предпосылки разработки целого семейства платиновых катализаторов и модификаций процесса платформинга на их основе.

В процессе изучения катализаторов риформинга рядом научных школ развивались представления о существовании в восстановленных алюмоплатиновых системах активных центров в виде повер-

хностных комплексов платины, внедренных в приповерхностные слои носителя [4-7]. Данные представления предполагают существование атомов платины в степени окисления, отличной от нуля. Однако до настоящего времени роль и значение таких центров в адсорбции и катализе основных реакций риформинга остаются неясными.

В нашей лаборатории в последние годы проведен цикл исследований [8-17], посвященный изучению закономерностей образования, физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств ионных форм платины, существующих в восстановленных катализаторах риформинга. Особенностью данных исследований является их количественный характер. Созданный в лаборатории адсорбционный метод изучения активной поверхности Pt/Al₂O₃ систем базируется на различии химических свойств металлической (Pt⁰) и ионных форм платины (Pts) и позволяет проводить количественное измерение этих форм при их одновременном присутствии в диапазоне концентраций металла в катализаторах от 0,01 до 5,0% масс [8-10]. На основании этих данных были разработаны методы синтеза катализаторов с преобладающим состоянием платины в форме поверхностных ионных соединений (Pts) и изучены ее физико-химические, адсорбционные и каталитические свойства.

Физико-химические свойства ионных форм платины

Обнаружен целый комплекс существенных отличий свойств металлической и ионных форм платины (табл.1).

Таблица 1

Физико-химические свойства металлической (Pt⁰) и ионной (Pts) форм платины в восстановленных Pt/Al₂O₃ катализаторах

Параметры свойств	Состояние Pt	
	Pt ⁰	Pt ^σ
Термостабильность [15] (снижение дисперсности в среде H ₂ при температуре обработки 550°С за 10 ч)	да	нет
Способность к образованию окислов Pt в среде O ₂ при 300°С [17]	нет	да
Частота поглощения адсорбированного СО в ИК-спектрах, см ⁻¹ [17]	2080	2147
Энергия связи Pt _{ads} , эВ [9,10]	315	317,5

Высокая термостабильность к спеканию, склонность к окислению в мягких условиях, пониженная прочность связи адсорбированного СО, а также зарядовое состояние, близкое по величине к Pt (II) в хлоридах, свидетельствуют о более сильном взаимодействии платины с поверхностными слоями носителя, что, очевидно, является причиной, препятствующей восстановлению платины до металла.

Адсорбционные свойства

В катализаторах с различным соотношением двух форм платины величины поглощения кислорода и водорода имеют дробные значения и изменяются соответственно от 1 до 0,5 O/Pt и от 1 до 2 H/Pt. Установлено, что данный эффект обусловлен различием стехиометрических коэффициентов хемосорбции кислорода (O/Pt^o=1, O/Pt_s = 0,5) и водорода (H/Pt^o=1, H/Pt_s = 2) [16]. Два атома водорода, адсорбированные на Pt_s, не равноценны в энергетическом отношении. Один из них удерживается на поверхности до температуры 550 °С. Эта форма образуется только в условиях адсорбции при высоких температурах (400-500 °С), вероятно, по механизму активированной адсорбции. Наряду с количественными показателями обнаружены отличия в прочности связи адсорбированных молекул с атомами Pt^o и Pt_s. Адсорбция s-донорных молекул (H₂O, H₂S) при температуре 20 °С сопровождается образованием прочных химических связей [9,10], что является характерным свойством соединений Pt (II) и было положено нами в основу метода тестирования состояния платины в восстановленных катализаторах. При изменении соотношения Cl/OH в составе предшественника Pt_s наблюдается уменьшение прочности связи адсорбированной воды с платиной и уменьшение количества прочноадсорбированной формы адсорбции водорода. Эти результаты являются проявлением

лиганд-эффекта в адсорбции на ионной платине и свидетельствуют о существовании возможности управления ее реакционной способностью.

Каталитические свойства

Реакции превращения углеводородов. Первоначальные исследования каталитических свойств показали, что ионные формы платины обладают активностью в реакциях превращения углеводородов: гидрировании бензола [14], дегидрировании циклогексана [20], гидрогенолизе, изомеризации и циклизации парафиновых углеводородов [10,13,19,21]. В реакции дегидроциклизации парафинов обнаружена линейная корреляция между константой скорости ароматизации n-гептана и содержанием Pt_s в катализаторах. Это обусловлено почти на порядок более высокой атомной активностью Pt_s по сравнению с поверхностными атомами металлической платины в составе дисперсных частиц.

В развитии этих исследований было установлено, что каталитические свойства ионной платины в значительной степени определяются природой лигандного окружения платины. Наглядной иллюстрацией различия удельной активности металлической (1) и ионных форм (2) платины являются данные измерений констант скоростей реакций ароматизации циклогексана (а) и n-гептана (б) по данным испытаний катализаторов в проточном реакторе при повышенном (1,0 МПа) давлении водорода (рис.1), рассчитанные по методике [22].

Не менее важным являются различия селективностей превращения парафиновых углеводородов (табл.2). Соотношение констант скоростей ароматизации и гидрокрекинга является важнейшей характеристикой катализаторов и определяет такие ключевые параметры, как выход водорода и высокооктанового стабильного катализата (C₈+).

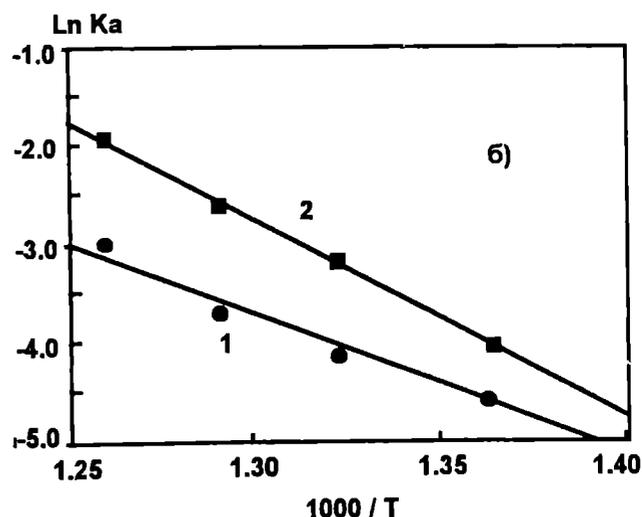
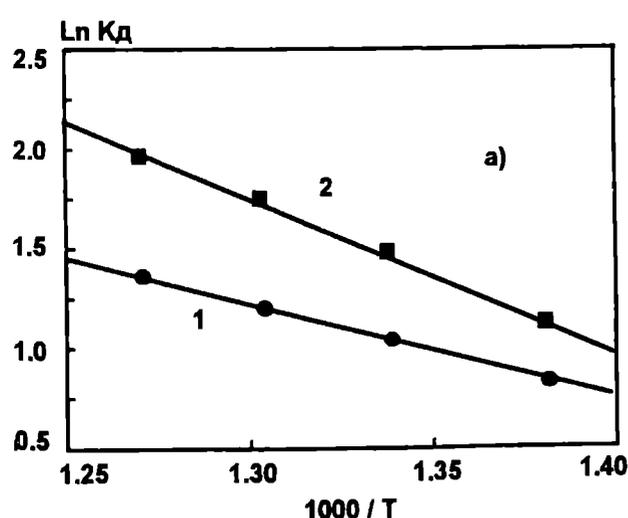


Рис.1. Зависимость константы скорости реакции дегидрирования циклогексана (K_д) (а) и дегидроциклизации гептана (K_а) (б) от 1/T: 1 - 0,35 %масс. Pt/Al₂O₃, 2 - 0,35 %масс. Pt_s/Al₂O₃. Условия [22]: P=1,0 МПа, H₂/CH = 5 (моль)

Таблица 2

Зависимость селективности, выраженной отношением K_a/K_d , от температуры

Катализатор	Селективность $S_a = K_a/K_d$			
	460°C	480°C	500°C	520°C
1	0,21	0,35	0,47	0,78
2	0,43	0,61	0,71	0,82

Примечание. K_a - константа скорости реакции дегидроциклизации н-гептана, K_d - константа скорости реакции гидрокрекинга.

Сочетание высокой активности и селективности ароматизации парафиновых углеводородов (табл.2) в присутствии катализаторов, содержащих активные центры платины в форме поверхностных комплексов Pts (образец 2), обеспечивает значительно большую их производительность по выходу ароматических углеводородов (рис.2). Положительным свойством таких систем является их высокая коксоустойчивость. Содержание кокса в катализаторе после длительных испытаний на стабильность значительно (в 1.5-2.0 раза) ниже, чем в катализаторах с традиционным состоянием платины (образец 1).

Данные представления позволили разработать научно обоснованные подходы приготовления катализаторов риформинга нового поколения. Практической реализацией вышеизложенного подхода является создание системного набора катализаторов для существующих и проектируемых установок риформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора (табл. 3). Технология

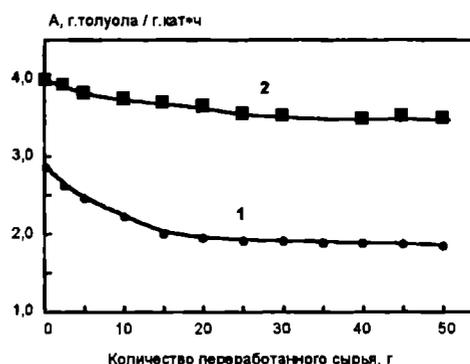


Рис.2. Зависимость удельной производительности катализаторов по толуолу в процессе риформинга н-гептана: 1 - 0,35 %масс. Pt/Al₂O₃, 2 - 0,35%масс. Pts/Al₂O₃. Условия: P=1,0 МПа, H₂/CH = =5 (моль), ОСПС = 10 ч⁻¹, T = 520°C.

производства катализаторов прошла промышленную апробацию в цехе по производству катализаторов АОТ "Рязанский НПЗ". Выпуск опытно-промышленных партий начат в 1991 году.

Таблица 3

Основные характеристики катализаторов

Показатели	ПР-20	ПР-50 (ПР-51)	ШПР-5 (ШПР-6)
Химический состав, %масс.			
платина	0,36	0,36 (0,25)	0,36 (0,25)
рений	-	0,30	0,30
хлор	1,0	1,0	1,0
Вид гранул	экструдат	экструдат	сфера
Диаметр, мм	2,5	2,5	2,0
Насыпная плотность, кг/дм ³	0,68	0,68	0,70
Удельная поверхность, м ² /г	230	230	250

Результаты пилотных испытаний

Опытно-промышленные партии катализаторов прошли всесторонние пилотные испытания. Обобщающие данные нескольких десятков продолжительных (до 250 часов) испытаний приведены в табл.4.

Эти данные позволили сформировать следующие **основные результаты**.

- Новые катализаторы обеспечивают надежное получение высокооктанового компонента автотоплив с ОЧ 85-88 (ММ) при давлениях риформинга 1,5-2,8 МПа.

Таблица 4

Показатели	ПР-20	ПР-50 (ПР-51)	ШПР-5 (ШПР-6)
Давление, МПа	3,0	2,0	2,0
Температура, °С	500	490	490
Выход C ₅ +, %масс.	81,0	87,2	88,5
Содержание H ₂ в ВСГ, %об.	85,3	85,2	86,1
Выход H ₂ , %масс.	2,0	2,3	2,5
ОЧ (ММ)	85	85	88

Таблица 5

Показатели работы катализаторов ПР-50, ПР-51 в промышленных условиях на установках Л-35-11/300* и Л-35-11/600** Рязанского НПЗ

Показатели	ПР-50*	ПР-50+ПР-51**
Скорость подачи сырья, м ³ /ч (ОСПС, ч ⁻¹)	50-60 (1,7)	100 (1,7)
Давление, МПа	2,6	2,6
Октановое число, ММ	85	84
Выход C ₅ +, %масс.	85,5	86,0
Выход водорода на сырье, %масс.	2,4	2,5
Продолжительность цикла до регенерации, мес.	12	12
Количество октан-тонн/сутки*10 ⁻³	67,2	133,5

- По сравнению с промышленными Pt - Re катализаторами отечественного и импортного производства применение новых катализаторов в стандартных условиях риформинга обеспечивает увеличение выходов C₅+ на 5-8 % масс. и водорода на 0,3-0,5 % масс.

- Стабильность работы катализаторов обеспечивает продолжительность цикла, равную по величине циклу современных платинорениевых катализаторов.

- Катализаторы характеризуются повышенной серо- и влагостойкостью.

- Повышение выхода водорода обеспечит улучшение общей технологической ситуации в решении проблем выпуска продукции процессов гидропереработки, обогащенной водородом и с низким содержанием серы.

Ассортимент катализаторов (табл.3) включает:

- катализатор ПР-20, предназначенный для эксплуатации на установках риформинга, не имеющих систем глубокой гидроочистки сырья и осушки ВСГ,

- катализаторы ПР-50, ПР-51, предназначенные для установок полурегенеративного риформинга, дооборудованных под эксплуатацию современных платинорениевых катализаторов,

- катализаторы ШПР-5, ШПР-6, предназначенные для выпуска бензиновых компонентов с октановым числом 98-100 (ИМ).

Промышленные результаты

Первый опыт промышленной эксплуатации новых катализаторов получен на двух установках риформинга Рязанского НПЗ. Катализатор ПР-50 загружен на установку Л-35-11/300 и эксплуатиру-

вался 3 года до момента остановки установки на реконструкцию. Основное время катализатор эксплуатировался в режиме выработки бензина с октановым числом 83-84 пункта с загрузкой по сырью, близкой к максимальной. Концентрация водорода в ВСГ составляла 82-85 % об. Продолжительность цикла - 360 суток. Содержание кокса на катализаторе в конце цикла рассчитывали по расходу кислорода на регенерацию, оно не превышало 3-4% масс. Всего проведено 4 регенерации, которые сопровождалась полным восстановлением первоначальной активности и селективности. В процессе эксплуатации по технологическим причинам наблюдалось увеличение концентрации серы в сырье до 7 ppm. Содержание водорода при этом снижалось до 75% об., октановое число оставалось постоянным - 83-84 (ММ). После восстановления концентрации серы в сырье до 1,0-2,0 ppm в течение нескольких суток концентрация водорода в ВСГ восстанавливалась до 82-84% об. В процессе эксплуатации были периоды повышения влажности ВСГ до 100-120 ppm в результате сбоя режимов работы отпарной колонны блока гидроочистки и колонны осушки ВСГ. При этом октановое число оставалось на уровне 83-84 (ММ), концентрация водорода снижалась до 76-78 % об.

С учетом продолжительного опыта эксплуатации катализатора ПР-50 в апреле 1995 года запущена в эксплуатацию вторая партия катализаторов риформинга серии ПР. Загрузка произведена на установке Л-35-11/600 АОТ "Рязанский НПЗ". Объем загрузки составил 40 тонн. В первую и вторую ступени реакторного блока загружен катали-

затор ПР-50 (20 тонн), в третью ступень - катализатор ПР-51 (20 тонн). Установка эксплуатируется в режиме выработки бензина с октановым числом 82-83 (ММ). Основные показатели процесса: среднеинтегральная температура по блоку - 475 °С; суммарный перепад температур - 130 °С; концентрация водорода - 85-86 % об.; выход стабильного бензина - 88-90 % масс. - свидетельствуют о высоком уровне качества катализаторов.

В процессе эксплуатации катализаторов периодически (до 1 месяца) проводилось ужесточение режимов работы с целью увеличения октанового числа продукта. Сводные данные работы установок в данных режимах приведены в табл.5 и свидетельствуют о стабильной выработке высокооктанового компонента с ОЧ > 84-85 (ММ).

Анализ опыта эксплуатации катализаторов нового поколения показал, что они обладают высокой селективностью, коксо-, серо- и влагостойкостью. Катализаторы устойчиво работают при колебаниях фракционного и химического состава сырья.

Литература

1. Rhodes A.K. Oil and Gas J. - 1995 - October 2.
2. Menon P.G. Advances in catalysis science and technology: New Delhi: Wiley Eastern L. - 1985. PL1-PL15.
3. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. - Л.: Химия. - 224 с.
4. McHenry K.W., Bertolacini R.J., Brennan H.H., Wilson J.L.
5. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б., Давыдова З.А. Кинетика и катализ. - 1967. - Т.8, вып.6. - С.1283.
6. Ушаков В.А., Мороз Э.М., Ждан П.А. // Кинетика и катализ. - 1978. - Т.19, №3. - С.744.
7. Ponc V. Metall-support and metall-additive effect in catalysis / ed. Jimelik B. - Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1982. - V.11. - P.63-67.
8. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. - 1986. - Т.27. - С.1414.
9. Smolikov M.D., Belyi A.S., Nizovskii A.I. et al // React. Kinet. Catal. Lett., 1987. - V.37, No 2. - P.437.
10. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. и др. // Докл. АН СССР. - 1989. - Т.305, 83. - С.648.
11. Смоликов М.Д., Зайцев А.В., Затолокина Е.В. и др. // Кинетика и катализ. - 1992. - Т.33, в.3. - С.625.
12. Filimonova S.V., Mastikhin V.M., Smolikov M.D. // React. Kinet. Catal. Lett., 1992. - V.48, No 1. - P.209.
13. Belyi A.S., Smolikov M.D., Ostrovskii N.M. et al // React. Kinet. Catal. Lett., 1988. - V.37, No 2. - P.457.
14. Bogomolova O.B., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D. // React. Kinet. Catal. Lett., 1989. - V.40, No 1. - P.131.
15. Smolikov M.D., Belyi A.S., Kiryanov D.I. et al // React. Kinet. Catal. Lett., 1994. - V.53, No 1. - P.161.
16. Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov V.D. et al // React. Kinet. Catal. Lett., 1994. - V.53, No 1. - P.183.
17. Smolikov M.D., Zaitsev A.V., Khabibislamova N.M. // React. Kinet. Catal. Lett., 1994. - V.53, No 1. - P.169.
18. Belyi A.S., Smolikov M.D., Duplyakin V.K. // React. Kinet. Catal. Lett., 1987. - V.34. - P.195.
19. Belyi A.S., Kiryanov D.I., Ostrovskii N.M. et al // Proceedings of first Russia-Japan Joint Symposium. RUJAS'93, Book abstract, 1993. - P.146.
20. Kolomytsev Y.N., Kiryanov D.J., Chalghanov E.M. et al // Там же; p.144.
21. Kolomytsev Y.N., Chalghanov E.M., Rad'ko D.M., et al // Там же; p.148.
22. Островский Н.М., Белый А.С., Коломыцев Ю.Н., Дуплякин В.К. // ХТТМ. - 1986. - №10. - С.13.

20.07.98 г.

Белый Александр Сергеевич - канд. хим. наук, зам. директора по науке Омского филиала Института катализа СО РАН.

УДК 541.128.3'34:542.943.7:547.21: 546.711'623-31:543.226

П.Г.Цырульников

ЭФФЕКТ ТЕРМОАКТИВАЦИИ В ОКСИДНОЙ АЛЮМОМАНГАНЦЕВОЙ СИСТЕМЕ

Открыт и исследован эффект термоактивации в оксидной алюмо-марганцевой катализаторной системе. С использованием различных методов исследования показано, что эффект термоактивации связан с образованием промежуточных фаз взаимодействия. Описан термостабильный промышленный катализатор ИК-12-40.

Было установлено [1], что в результате прокаливания нанесенного катализатора MnO_x/Al_2O_3 на воздухе в интервале температур 900 - 1000 °С наблюдается резкий рост активности (до 10 и более раз) в реакциях полного окисления углеводородов. Изучение генезиса катализатора показало [2], что

при температурах 500 - 800 °С формируются твердые растворы ионов марганца (+3) в структуре оксида алюминия. Прокаливание при более высоких температурах (900 - 1000 °С) приводит к их разложению с образованием корунда и рентгеноаморфных кластеров оксида марганца со структурой де-

фектной шпинели типа $\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Именно на этом этапе активность катализаторов достигает максимума. Увеличение времени термообработки или повышение температуры до 1100°C приводит к снижению активности. Но в условиях каталитической реакции дожигания при температурах до $\sim 100^\circ\text{C}$ взаимодействие между компонентами системы полученного при $\sim 1000^\circ\text{C}$ катализатора тормозит рекристаллизацию активного компонента, что стабилизирует его высокую активность.

Образование термодинамически более стабильных фаз: корунда и шпинели - является движущей силой процессов фазовых превращений в системе, причем наличие ионов марганца в структуре оксида алюминия ускоряет переход $\text{-Al}_2\text{O}_3$ в корунд. Корунд фиксируется РФА начиная уже с 900°C , а оксид марганца рентгеноаморфен и только после длительного прокаливания при 950°C кристаллизуется в шпинель $\text{-Mn}_3\text{O}_4$.

Фазовые превращения в изученной системе в зависимости от температуры термообработки, по данным EXAFS, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и химического анализа представлены на рис.1. Отметим, что удалось с помо-

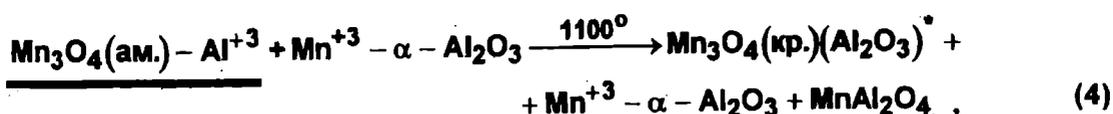
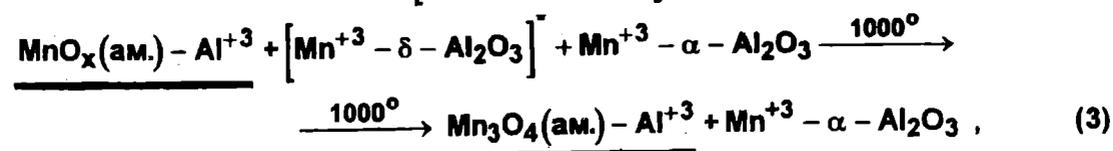
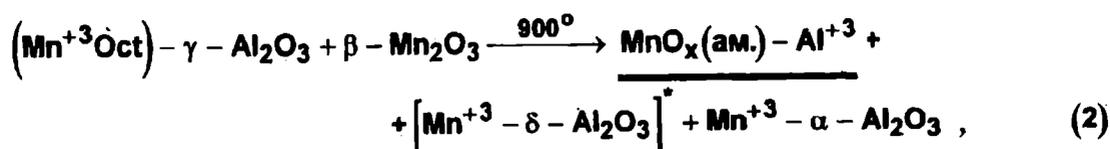
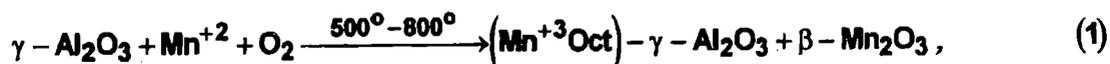
щью химического анализа установить состав активных кластеров (см. рис.1).

Сопоставление каталитической активности в реакции глубокого окисления *n*-бутана с поверхностной концентрацией марганца (РФЭС) показывает, что эффект термоактивации связан с сегрегацией фаз корунда и оксида марганца при разложении твердого раствора ($900 - 1000^\circ\text{C}$) и диспергированием оксида марганца на поверхности корунда (см. рис.1).

На электронно-микроскопических фотографиях видно (рис.2), как на крупных частицах корунда характерной округлой формы закреплены активные образования катализатора - дефектные частицы оксида марганца.

Явление термоактивации и термодиспергирования имеет, по-видимому, достаточно общий характер. Так, для оксидной каталитической системы $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, было найдено методами РФА и электронной микроскопии [4], что твердый раствор $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, фиксируемый на микрофотографиях как уплотнения в структуре оксида алюминия, в интервале температур $300 - 400^\circ\text{C}$ в реакционной среде распадается с образованием дисперсного оксида меди.

Фазовые превращения в системе $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$



где $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{ам.}) - \text{Al}^{+3} = \beta - \text{Mn}[\text{Mn}_{1.73}\text{Al}_{0.27}]\text{O}_4$.

Еще одним примером высокотемпературного диспергирования после разложения смешанных соединений активного компонента и носителя является приготовление модифицированных оксидами редкоземельных элементов алюмоплатиновых катализаторов. Было доказано [4, 5] образование

смешанных оксидных соединений типа твердых растворов на основе алюминатов церия и лантана, включающих ионы платины (+4). Разложение этих соединений при температурах $650 - 720^\circ\text{C}$ на воздухе или восстановление водородом при 500°C приводит к образованию дисперсной платины и

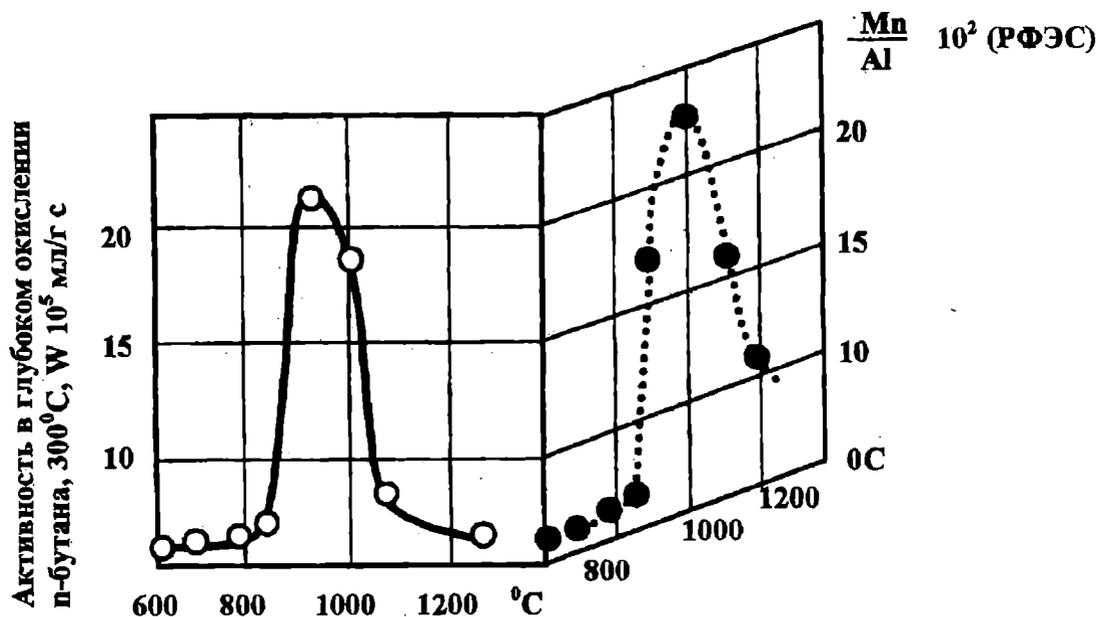
Эффект термоактивации в системе MnO_x/Al_2O_3 

Рис. 1. Каталитическая активность и соотношение Mn / Al (РФЭС) в зависимости от температуры прокаливания катализаторов



Рис. 2. Прокаленный при 900 °C катализатор 12% $MnO_x/g-Al_2O_3$ (x 600000)

увеличению активности катализаторов в реакции глубокого окисления парафинов.

Приведенные примеры позволяют заключить, что различие в типах кристаллических решеток активного компонента и носителя в сочетании с нестабильностью при повышенных температурах или под действием реакционной среды их смешан-

ных соединений (твердых растворов) приводит к сегрегации фаз, причем сохраняющееся сильное взаимодействие активного компонента с носителем способствует диспергированию активного компонента по поверхности носителя.

Явление высокотемпературного диспергирования активного компонента при фазовых превра-

щениях в бинарных и многокомпонентных оксидных системах использовано как метод целенаправленного конструирования активных и термостабильных катализаторов полного окисления органических соединений.

На основе проведенного исследования открытого эффекта термоактивации в оксидной алюмо-марганцевой системе нами разработан опытно-промышленный катализатор дожигания вредных органических примесей в отходящих газах ИК-12-40. Технология получения катализатора реализована в АО "КАТАЛИЗАТОР". В настоящее время катализатор нарабатывается в размере более 100 т в год и поставляется в США.

Литература

1. Исследование термоактивации алюмо-марганцевых катализаторов полного окисления / П.Г.Цырульников, В.С.Сальников, В.А.Дроздов, С.А.Стукен, А.В.Бубнов, Е.И.Григоров, А.В.Калинкин, В.И.Зайковский // Кинетика и катализ. - 1991. - Т.32, N2. - С.439-446.

2. Phase composition of manganese - alumina catalysts for the reactions of deep oxidation / S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, A.A.Vlasov, N.N.Boldyreva, O.N.Kovalenko, P.G.Tsyru'nikov // React. Kinet. Catal. Lett., 1998. - V.64, N 1. - P.113 - 118.

3. Исследование воздействия реакционной среды на свойства нанесенных медноокисных катализаторов / Т.Г.Старостина, П.Г.Цырульников, И.В.Пивоварова, В.В.Поповский, Л.М.Плясова, С.В.Кетчик, В.И.Зайковский, С.П.Носкова // Журн. прикладной химии. - 1981. - N11. - С.2452-2458.

4. Исследование каталитической активности в реакции глубокого окисления n-бутана и состояния платины в алюмо-платиновых катализаторах, модифицированных лантаном и церием / В.А.Дроздов, П.Г.Цырульников, В.В.Поповский, А.А.Давыдов, А.Н.Пестряков // Кинетика и катализ. - 1988. - Т.29, N2. - С. 484-488.

5. X-ray diffraction studies of the state of components in Pt- Ce/Al₂O₃ - catalysts / E.M.Moroz, V.A.Ushakov, A.K.Dzhunusov, V.A.Drozdo, P.G.Tsyru'nikov // React. Kinet. Catal. Lett. - 1990. - V.41, N1. - P.109-114.

20.07.98 г.

Цырульников Павел Григорьевич - д-р хим. наук, ст. научный сотрудник, зав. лабораторией Омского филиала Института катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН.

УДК 541. 128

**Н.М.Островский, О.Б.Бельская, Ю.К.Деманов,
А.С.Белый, В.К.Дуплякин**

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Описано применение кинетических моделей для исследования и разработки новых моделей катализаторов, изучения удельных свойств активных центров "металлической" и "ионной" платины, их влияния на общую эффективность катализаторов.

Введение

Катализ - явление ускорения химических реакций под действием катализаторов. Поэтому одной из важнейших проблем катализа является измерение скорости каталитических реакций и установление зависимостей (уравнений), связывающих скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ и температурой. Эти зависимости, называемые кинетикой реакций, служат для исследований катализаторов и механизмов реакций, а также для проектирования и оптимизации химических реакторов.

Кинетика каталитических реакций не подчиняется закону действующих масс. Вид уравнений кинетики и значения их параметров зависят от конкретных катализаторов и могут быть получены только путем количественного описания кинетических экспериментов.

Процесс риформинга предназначен для получения товарных бензинов (с высоким октановым числом) из прямогонных бензиновых фракций, присутствующих в нефти. Он заключается в превращениях парафиновых и нафтеновых углеводородов в ароматические, имеющие высокие октановые числа. Основными реакциями процесса риформинга являются:

- дегидрирование N₆- нафтенов в ароматические (А), например циклогексана в бензол,
- изомеризация N₅- нафтенов в N₆- нафтены, например метилциклопентана в циклогексан,
- изомеризация нормальных парафинов (n-Р) в изопарафины (i-Р), например гептана в изогептаны,
- гидрокрекинг парафинов в легкие газообразные углеводороды C₁-C₄,
- циклизация парафинов в нафтеновые и ароматические углеводороды.

Для протекания перечисленных выше реакций требуются катализаторы с активными центрами различной природы. Поэтому традиционно считается, что катализаторы риформинга являются бифункциональными. Металлический компонент (Pt, Pt-Re, Pt-Sn) выполняет роль центров окислительно-восстановительного катализа, а носитель (Al_2O_3) - центров кислотно-основного катализа.

В предыдущих работах с участием авторов [1,2] установлено, что образованию "ароматики" из парафинов способствует ионная платина Pt^{n+} , названная Pt^* за способность координировать s -донорные лиганды (например H_2O), а также разработан метод количественного ее определения в катализаторах [3]. Кинетические исследования катализаторов позволили установить важные удельные свойства Pt^0 и Pt^* , а также определить их роли в протекании основных реакций процесса.

Гидрирование бензола ($C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$)

Эта реакция протекает при температурах ниже $300^\circ C$, поэтому не играет существенной роли в процессе риформинга. Однако она чрезвычайно удобна в качестве модельной для исследования гидрирующей функции катализатора, которая обеспечивает стабильность его работы вследствие гидрирования предшественников кокса водородом, активирующемся на платине. Кроме того, эта реакция позволяет измерять активность катализатора при тех же низких температурах ($50-200^\circ C$), при которых он исследуется физическими методами (адсорбция, ИК-спектроскопия, РФЭС и др.).

Кинетика реакции на исследуемых катализаторах изучена в [4,5]. Кинетические зависимости представлены на рис. 1а для области температур $50-90^\circ C$ и на рис. 1б для $150-230^\circ C$. Они описываются уравнением (1).

$$r = \frac{k b_B y_B y_H^3}{1 + b_B y_B + b_{BH} y_B y_H^3 + b_H \sqrt{y_H}} \quad (1)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad b_i = b_i^0 \exp(Q_i/RT),$$

где r - скорость реакции, k - константа скорости реакции, E - энергия активации, y_B, y_H - мольные доли бензола и водорода; b_B, b_H - их адсорбционные коэффициенты; Q_i - теплоты хемосорбции.

Из рис. 1б видно, что при температуре $210^\circ C$ существует максимум зависимости скорости реакции от температуры, не связанный с протеканием обратной реакции. Условием его существования являются неравенства [4]:

$$Q_B > E, \quad \frac{Q_H}{2Q_B} < 1 + \frac{1}{\sqrt{b_H y_H}} \quad (2)$$

Особенностями кинетики являются низкая энергия активации $E = 12-15$ ккал/моль, практически

нулевой порядок скорости реакции по бензолу при низких температурах ($50-100^\circ C$) и близкий к первому при более высоких ($150-230^\circ C$).

Эти исследования позволили установить, что Pt^0 не обладает активностью в низкотемпературных реакциях гидрирования бензола [5] и ацетона, становится активной после адсорбции на ней H_2O .

Дегидрирование циклогексана ($C_6H_{12} = C_6H_6 + 3H_2$)

Реакция является одной из ключевых в процессе риформинга, т.к. большая часть ароматики получается именно по реакциям дегидрирования N_6 -нафтен. Кроме того, это самая быстрая из реакций риформинга, скорость которой в $50-100$ раз превышает остальные. Примеры экспериментальных зависимостей [6] приведены на рис. 2. Им соответствует кинетическое уравнение (3), полученное в [6]:

$$r = \frac{k y_{CH}}{1 + b_B y_B} \varphi, \quad \varphi = 1 - \frac{y_B y_H^3}{K_y y_{CH}} \quad (3)$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad b = b_0 \exp(Q_B/RT),$$

$$K_y = K_y^0 \exp(-\Delta H/RT),$$

где K_y - константа термодинамического равновесия, j - параметр обратимости, E - энергия активации, Q_B - теплота хемосорбции бензола, ΔH - тепловой эффект реакции.

При температурах ниже $300^\circ C$ скорость реакции тормозится бензолом, а при $T > 300^\circ C$ подчиняется уравнению первого порядка $r = k y_{CH}$. Энергия активации этой реакции $E = 18-20$ ккал/моль практически одинакова на всех платиновых катализаторах. Она увеличивается до $20-25$ ккал/моль на катализаторах Pt-Re/ Al_2O_3 и до $30-40$ ккал/моль на Pt-Sn/ Al_2O_3 .

Кинетика этой реакции использована в качестве инструмента (как элемент математических моделей процессов в зерне катализатора и в реакторе) при исследованиях ролей Pt^0 и Pt^* , оптимального распределения Pt в пористой структуре зерна и др.

Риформинг гептана

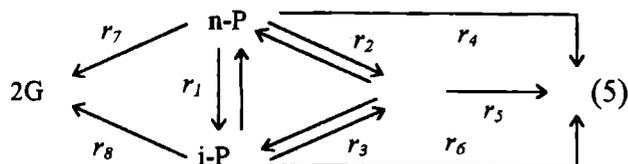
Превращения гептана (C_7H_{16}) в процессе риформинга включают несколько реакций: циклизация в N_5 -нафтены, ароматизация в толуол, изомеризация в изогептаны, гидрогенолиз в газ C_1-C_4 . Поэтому гептан часто используют в качестве основного модельного сырья при изучении катализаторов риформинга, тем более что углеводороды с числом атомов углерода 7 составляют $20-30\%$ реальных бензиновых фракций.

Кинетика превращений исследована в изотермическом реакторе идеального вытеснения. Концентрации (Y) в таком реакторе меняются по длине слоя (или времени контакта t) в соответствии с уравнениями

$$\alpha \frac{dY_i}{d\tau} - Y_i \frac{d\alpha}{d\tau} = \sum_{j=1}^R v_{ij} r_j \frac{d\alpha}{d\tau} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^R v_{ij} r_j, \quad (4)$$

где $\alpha = Sn_i/n_i^0$ – изменение числа молей, t – время контакта, n_{ij} – стехиометрические коэффициенты, r_j – скорости реакций.

В результате различных схем превращений и решения обратной задачи кинетики установлено, что наибольшая полнота и качество описания достигаются при использовании следующей схемы:



где n-P – n-гептан, i-P – изогептаны (Si-C₇), N – нефтены (SN₅), A – ароматика (толуол), G – газ (SC₁-C₆).

Уравнения скоростей реакций имеют вид:

$$r_1 = k_1 Y_{n-P} j_1, \quad r_2 = k_2 Y_{n-P} j_2, \quad r_3 = k_3 Y_{i-P} j_3, \\ r_4 = k_4 Y_{n-P} / D, \quad r_5 = k_5 Y_N / D, \quad r_6 = k_6 Y_{i-P} / D, \quad (5)$$

$$r_7 = k_7 Y_{n-P}, \quad r_8 = k_8 Y_{i-P}, \quad D = 1 + b_A Y_A,$$

$$j_1 = 1 - Y_{i-P} / Y_{n-P} K_{P1}, \quad j_2 = 1 - Y_N P_H / Y_{n-P} K_{P2},$$

$$j_3 = 1 - Y_N P_H / Y_{i-P} K_{P3}.$$

где j_j – параметры обратимости, K_{Pj} – константы равновесия, P_H – давление водорода.

В качестве примера на рис. 3 приведены экспериментальные данные для катализаторов Pt-Sn/ Al_2O_3 и характер их описания с помощью модели (4)-(6). Кинетика этих реакций явилась основой для кинетики превращений реального бензинового сырья, для лабораторных методик экспрессных испытаний активности, селективности и стабильности новых промышленных катализаторов, созданных в Омском филиале Института катализа.

Риформинг бензиновой фракции 62-105 °С

Процесс риформинга осуществляется в промышленности при почти 20-кратном запасе катализатора (времени контакта), что обусловлено дезактивацией катализатора и призвано продлить его межрегенерационный цикл. Это выдвигает ряд особенностей при исследовании кинетики и моделировании процесса. Поэтому при создании кинетической модели превращений сложных смесей, пригодной для решения задач оптимизации, должны выполняться следующие этапы:

- исследование кинетики реакций на модельных веществах и смесях,
- предварительный выбор схемы превращений и агрегирование компонентов,
- опыты на реальном сырье в безградиентных условиях,
- уточнение кинетики по данным интегрального реактора.

Все эти этапы выполнены в настоящей работе при создании модели риформинга фракции 62 – 105 °С на промышленном Pt-Re катализаторе КР-104А [7]. Эксперименты проводили в безградиентном проточно-циркуляционном и проточном изотермическом реакторах при $P = 8 - 40$ атм, $T = 440 - 500$ °С, $W_L = 2 - 100$ ч⁻¹. В промышленных условиях используется весовая скорость $W_L = 1.5 - 3$ ч⁻¹.

Вначале были проведены эксперименты с циклогексаном и гептаном, а также их смеси с бензолом и метаном в безградиентном реакторе. Затем – опыты с легкой бензиновой фракцией 62 – 105 °С и, наконец, эксперименты с гептаном и бензиновой фракцией в интегральном реакторе.

С учетом литературных данных и в результате анализа экспериментов обосновано агрегирование компонентов и схема их превращений [7] (см. рис. 4). На схеме цифрами указаны номера реакций. Скорости реакций подчиняются уравнениям псевдопервого порядка с торможением некоторых из них ароматическими соединениями:

$$r_j = k_j Y_i j_j / D_j. \quad (7)$$

По данным экспериментов в интегральном реакторе проведено уточнение параметров (рис. 5). Легко видеть, что корректировка констант скоростей оказалась необходимой лишь для описания экспериментов при большом времени контакта ($W_L = 2$ ч⁻¹). Для этого потребовалось уточнить константы медленных реакций – дегидроциклизации (k_5, k_{11}) и гидрокрекинга (k_{25}, k_{28}, k_{29}), которые менее точно определяются при малых временах контакта ($W_L = 20$ и 40 ч⁻¹). Точность описания экспериментов в безградиентном реакторе не ухудшилась после уточнения констант скоростей.

Созданная модель позволила в дальнейшем объяснить на кинетическом уровне влияние таких параметров катализаторов, как доля ионной платины, соотношение металлических и кислотных активных центров, влияние распределения платины по радиусу зерна катализатора и т.п.

Литература

1. Belyi A.S., Smolikov M.D., Ostrovskii N.M., Kolomytsev Yu. N., Duplyakin V.K. // React. Kinet. Catal. Lett., 1988. - V. 37, N 2. - P. 457-462.
2. Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М., Смоликов М.Д., Чалганов Е.М., Низовский А.И. // Докл. АН СССР, 1989. - Т. 305. - С. 648-652.
3. Smolikov M.D., Belyi A.S., Nizovskii A.I., Smimova I.E., Semikolenov A.S., Duplyakin V.K. // React. Kinet. Catal. Lett., 1988. - V. 37, N 2. - P. 437-442.
4. Островский Н.М., Пармалиана А., Фрустери Ф., Маслова Л.П., Джордано Н. // Кинетика и катализ. - 1991. - Т. 32. - С. 78-84.

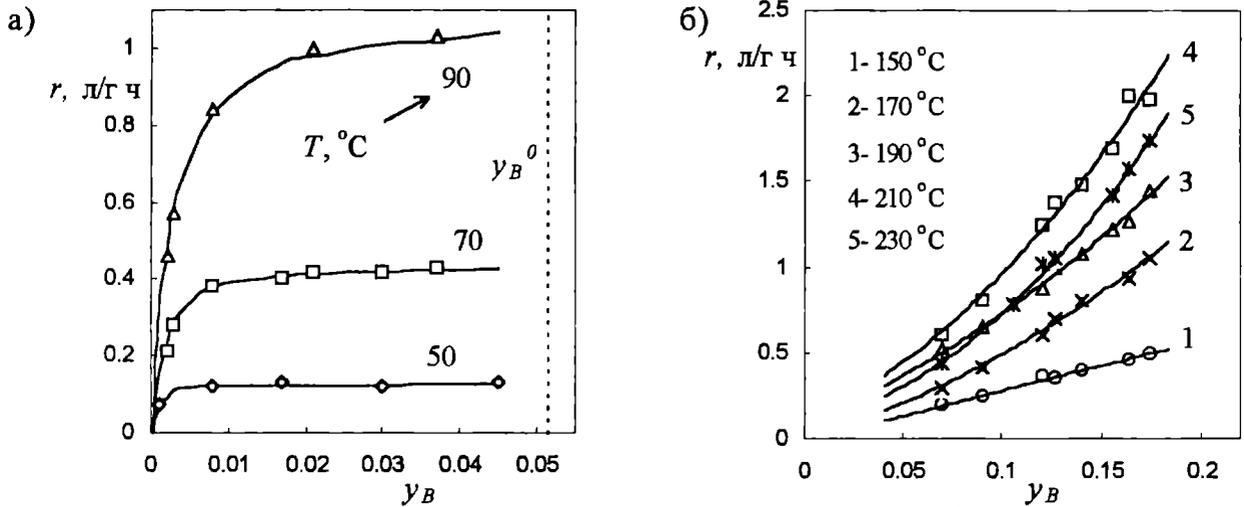


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования бензола (r) от его мольной доли (y_B):

а) - при $T < 100$ °С; б) - при $T > 150$ °С; точки - эксперимент, линии - расчет по уравнению (1)

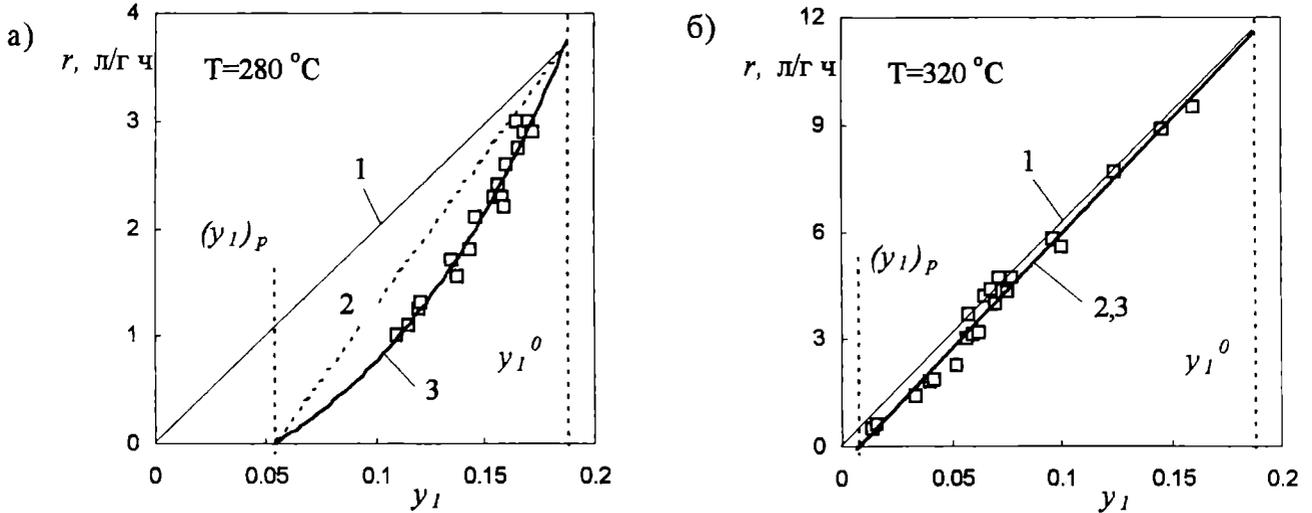


Рис. 2. Зависимости скорости реакции (r) от мольной доли циклогексана (y_I или y_{CH}): точки - эксперимент, линии: 1 - $r = k y_{CH}$, 2 - $r = k y_{CH}^2$, 3 - $r = k y_{CH}^2 / (1 + b y_B)$

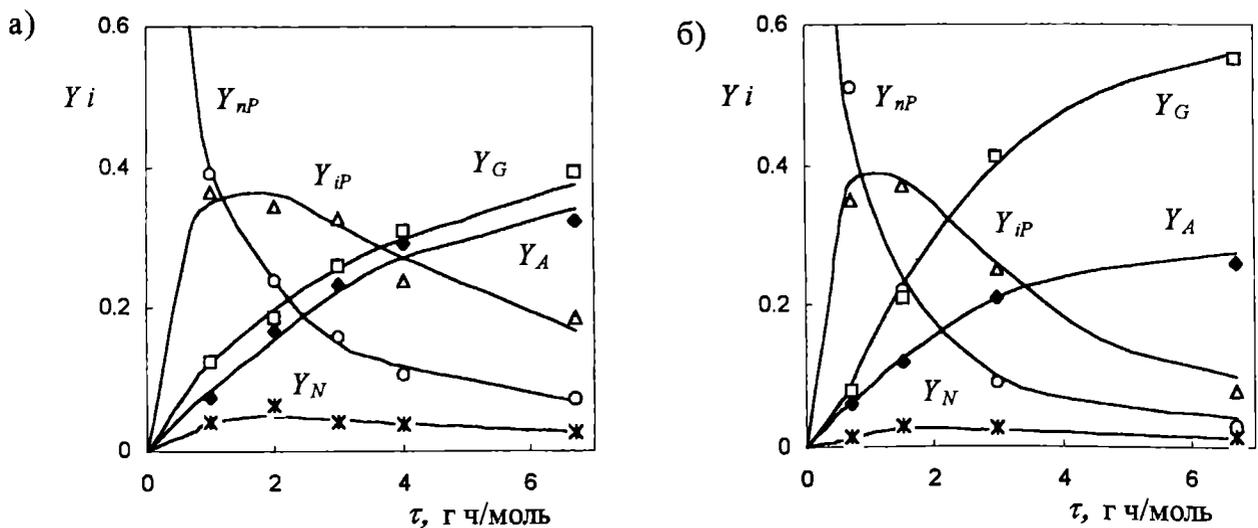


Рис. 3. Зависимости мольных долей (Y) основных реагентов от времени контакта (t): $T = 530$ °С, $P = 10$ атм, $H_2/C_7 = 5$ моль/моль; а) - Pt-Sn/Al₂O₃ (А), б) - Pt-Sn/Al₂O₃ (Б); точки - эксперимент, линии - расчет по модели (4-6)

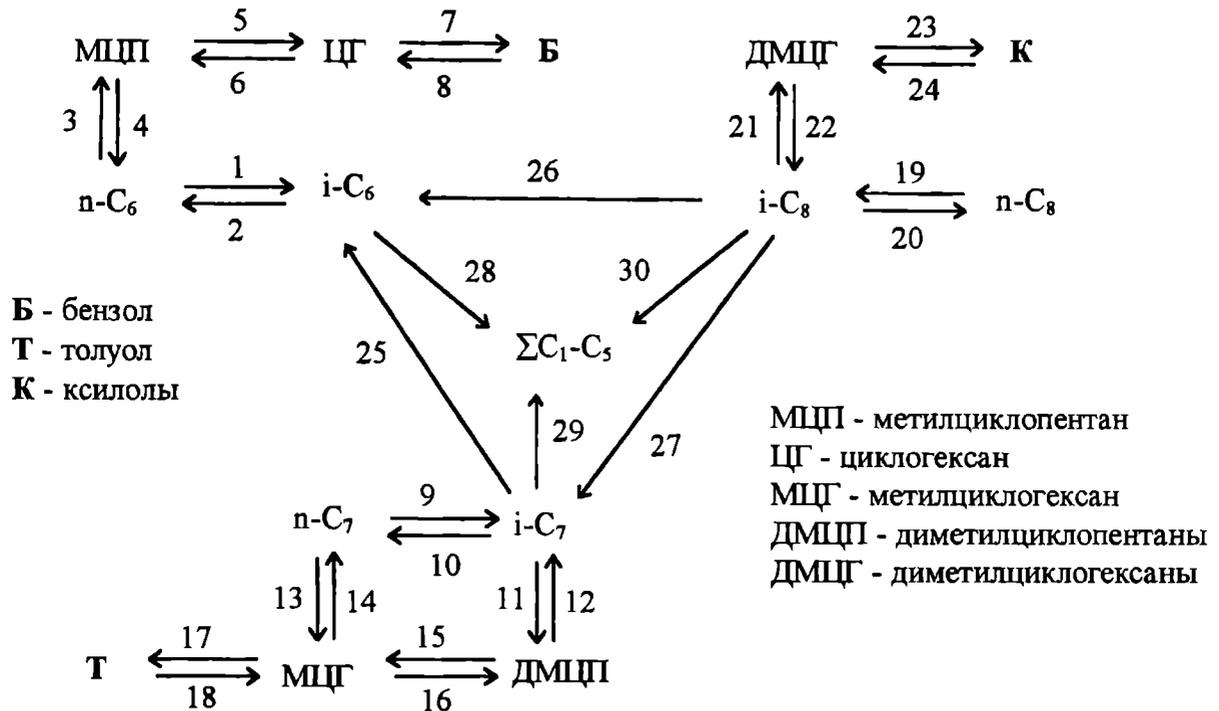


Рис. 4. Схема превращений агрегированных (укрупненных) компонентов при риформинге бензиновой фракции 62-105 °С

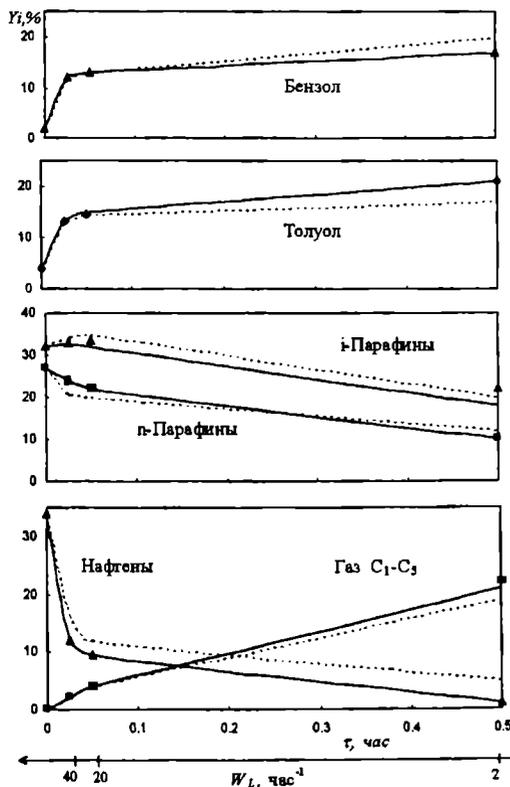


Рис. 5. Данные интегрального реактора: $T = 480^\circ\text{C}$, $P = 15$ атм.; точки - эксперимент, пунктирные линии - расчет по модели с константами скоростей, полученными на основе данных безградиентного реактора, сплошные линии - после уточнения констант

5. Bogomolova O.V., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D., Belyi A.S., Duplyakin V.K. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1989. - V. 40. - P. 131-136.

6. Островский Н.М., Карпова Л.А., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ*. - 1984. - Т. 25, № 5. - С. 1117-1123.

7. Островский Н.М., Соколов В.П., Аксенова Н.В., Лукьянов Б.Н. // *Тр. Всесоюзн. конф. "Хим-реактор-10"*. - Тольятти, 1989. - Ч. 1. - С. 49-54.

20.07.98 г.

Островский Николай Михайлович - канд. техн. наук, зав. лабораторией Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Бельская Ольга Борисовна - младший научн. сотрудник Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Деманов Юрий Константинович - ведущий инженер-технолог Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Белый Александр Сергеевич - канд. хим. наук, зам. директора по науке Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Дуплякин Валерий Кузьмич - д-р хим. наук, профессор кафедры "Технология органических веществ" ОмГТУ, директор Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

УДК 66.097.023.001.57

Н.М.Островский, А.С.Белый, В.К.Дуплякин

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ КОНСТРУИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Приведены примеры применения методов математического моделирования при решении проблем конструирования катализаторов.

Введение

Катализаторы, как известно, представляют собой вещества, ускоряющие химические реакции, причем для каждой реакции оптимальным оказывается "свой" катализатор. Он должен быть максимально активен по отношению к целевой реакции и как можно в меньшей степени ускорять побочные превращения. Это достигается не только химическим составом катализатора, но и устройством (структурой) активных центров, а также их доступностью для реагентов. Поэтому при создании катализаторов решается несколько задач:

- поиск химического состава активного компонента катализатора (обычно смесь металлов или оксидов),

- исследование и установление молекулярной структуры активных центров (размер, соотношение элементов, электронное состояние),

- разработка способов синтеза оптимальной структуры (операции, их последовательность, условия),

- обеспечение развитой внутренней поверхности пор катализатора (структура и размер пор),

- выбор оптимальной формы и размера зерна (гранула, таблетка, "макароны" и т.п.).

Совокупность перечисленных задач составляет суть конструирования катализаторов, называемого в современной литературе "kinetic assisted design of catalysts". Этот подход приходит на смену эмпирическому подбору катализаторов и предполагает активное использование физических методов исследования структуры и состояния поверхности, кинетических методов тестирования активности, селективности и стабильности катализаторов, а также математических методов моделирования явлений на активной поверхности в пористой структуре зерна и в реакторе.

Роли активных центров Pt⁰ и Pt⁺ в катализаторах Pt/Al₂O₃

Алюмоплатиновые катализаторы используются во многих процессах, например в риформинге бензинов. Роль активных центров "металлической" (Pt⁰) и ионной платины (Pt⁺ или Pt²⁺), а также кислотных центров Al₂O₃ (KЦ) в этом процессе обсуждается в нескольких статьях данного выпуска. Здесь мы лишь продемонстрируем, как применение метода математического моделирования по-

могло решить эту проблему.

Изменение концентраций (молярных долей) веществ (Y_i) с увеличением времени контакта (t) в проточном изотермическом реакторе описывается уравнением

$$\frac{dY_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^R \nu_{ij} r_j, \quad r_j = k_j Y_i \varphi_j \quad (1)$$

где ν_{ij} - стехиометрическое число *i*-го вещества в *j*-й реакции, r_j - скорость реакции, k_j - ее константа, φ_j - параметр термодинамической обратимости реакции.

Такое же уравнение можно записать для степени превращения исходного вещества $X = (Y_1^0 - Y_1)/Y_1^0$, откуда $Y_1 = Y_1^0(1-X)$ и $dY_1 = -Y_1^0 dX$. Тогда с учетом (1)

$$\frac{dX}{d\tau} = - \sum_{j=1}^R \nu_{1j} k_j (1-X) \varphi_j \quad (2)$$

Поделив (1) на (2), получаем

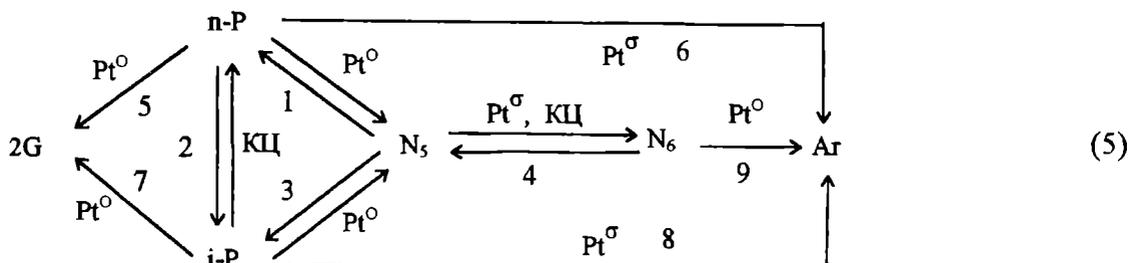
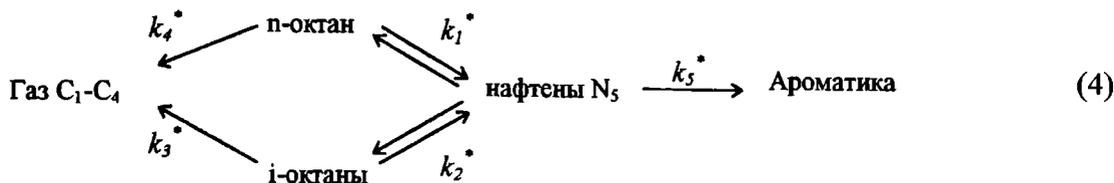
$$\frac{dY_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^R \nu_{ij} k_j^* Y_i \varphi_j / \sum_{j=1}^R \nu_{1j} k_j^* (1-X) \varphi_j, \quad k_j^* = \frac{k_j}{k_s} \quad (3)$$

где k_j^* - относительные константы скоростей, k_s - константа скорости ключевой реакции (ее выбор - важный элемент моделирования).

Так как k_j^* суть относительные константы, то для реакций, протекающих на одном и том же типе активных центров, они не должны зависеть от присутствия и количества центров другого типа.

Последовательность решения следующая. Вначале определяются k_j^* из экспериментов на катализаторе Pt/SiO₂, содержащего центры только одного типа - Pt⁰. Оказалось, что для количественного описания превращений парафинов (гексан, гептан, октан) на таком катализаторе достаточно схемы (4).

Затем эти k_j^* фиксировались, и для описания экспериментов на других катализаторах (например, Pt/Al₂O₃, содержащих центры Pt⁰, Pt⁺ и KЦ) добавлялись новые маршруты со своими k_j^* . Пример описания экспериментальных данных для катализатора Pt-Re/Al₂O₃ приведен на рис. 1. В результате была установлена схема участия активных центров Pt⁰, Pt⁺, KЦ в реакциях риформинга [1,2]:



Здесь п-P - нормальные парафины, i-P - изопарафины, N₅, N₆ - пяти- и шестичленные нафтенy, Ag - ароматика, G - газ.

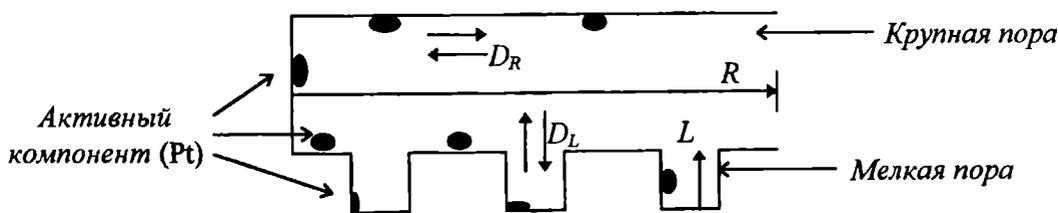
Так как основная цель процесса - получение ароматических углеводородов, то данная схема помогает сконструировать катализатор с оптимальным соотношением центров различных типов.

Распределение активного компонента в пористой структуре носителя

В нанесенных катализаторах дисперсные частицы металла (например, Pt размером 1-5 нм) расположены на внутренней поверхности пор носителя (например, Al₂O₃). Структура пористых тел - сложная, нерегулярная и отличается широким спектром размеров пор (10-1000 нм). При нанесении из

растворов ионы Pt распределяются по этим порам неравномерно и закрепляются на их внутренней поверхности после сушки и прокалики катализатора. Распределение Pt по порам разного размера делает ее неравнодоступной для реагентов. Был разработан метод измерения этих распределений [3] и возникла возможность их регулирования.

Метод математического моделирования здесь использован для анализа последствий неравномерного распределения активного компонента для химической реакции, протекающей на таком катализаторе [4]. Схематично задача может быть представлена как диффузия реагентов внутри крупных и мелких пор с одновременной реакцией на поверхности пор:



где D_R, D_L - коэффициенты диффузии в крупных и мелких порах; R, L - их размеры.

Математическая модель состоит из уравнений для изменения концентраций реагирующих веществ в мелких (C_L) и крупных (C_R) порах за счет диффузии, реакции и обмена между порами. В случае зерна катализатора плоской формы система уравнений имеет вид:

$$\frac{d^2 C_L}{d\xi^2} = \frac{\alpha}{\varepsilon} \psi_L^2 C_L, \quad (6)$$

$$\frac{d^2 C_R}{d\rho^2} = \frac{1-\alpha}{1-\varepsilon} \psi_R^2 C_R + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\psi_R^2}{\psi_L^2} \frac{dC_L}{d\xi} \Big|_{\xi=1}. \quad (7)$$

с граничными условиями:

$$\xi = 0: \quad dC_L/d\xi = 0, \quad \xi = 1: \quad C_L = C_R(\rho), \quad (8)$$

$$\rho = 0: \quad dC_R/d\rho = 0, \quad \rho = 1: \quad C_R = C_R^0. \quad (9)$$

где $\psi_L^2 = L^2 k/D_L$, $\psi_R^2 = R^2 k/D_R$ безразмерные параметры Тиле; ε - доля объема "микропор" в зерне; α - доля активного компонента в "микропорах"; k - константа скорости реакции при равномерном распределении; $\xi = l/L$, $\rho = r/R$ - безразмерные координаты.

Система (6)-(9) решается аналитически. В результате моделирования установлено, что для большинства реакций в газовой фазе неравномерное распределение не ухудшает эффективность

зерна, если коэффициент диффузии в мелких порах $D_L > 10^{-8}$ см²/с [4].

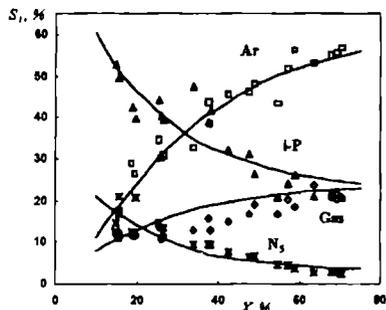


Рис. 1. Зависимости селективностей (S_i) от степени превращения *n*-октана на катализаторе Pt-Re/Al₂O₃: точки - эксперимент, линии - расчет

Этот вывод важен для конструирования катализаторов, так как показывает, что в технологии приготовления катализаторов нет необходимости предусматривать меры, регулирующие распределение активного компонента по порам разного размера. Результаты расчетов подтверждаются экспериментами на катализаторах Pt/Al₂O₃ с различной долей Pt в мелких порах (рис. 2). Из рисунка видно, что активность катализаторов слабо различается в начале его работы и практически одинакова после переработки 70 г сырья на 1 г катализатора.

Значения коэффициентов диффузии $D_L < 10^{-8}$ см²/с наблюдаются только в микропористых материалах типа цеолитов, каналы которых имеют размеры 0.4-0.7 нм. Однако характер движения молекул в каналах цеолитов имеет другую (не диффузионную) природу, а электронное состояние активных центров в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолитов различно. Поэтому для анализа процессов в цеолитах необходимы модели, отличные от (6)-(9).

Влияние распределения возможно также в случаях, когда крупные поры заполнены газом, а мелкие - жидкостью, т.е. при капиллярной конденсации, что было проанализировано в [5,6].

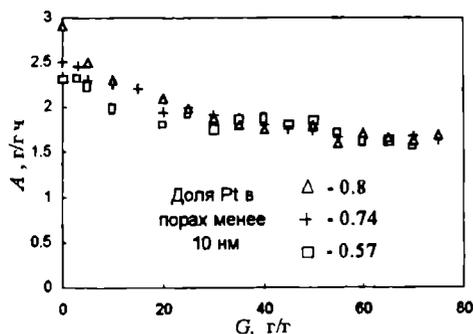


Рис. 2. Скорость образования толуола из гептана (A) в зависимости от количества переработанного сырья (G)

Оптимальная форма и размер зерна катализатора

Область протекания реакций в зерне катализатора зависит от соотношения скоростей реакции и диффузии в порах, что характеризуется параметром Тиле:

$$\psi = R\sqrt{k/D}, \quad (10)$$

где R - радиус зерна, k - константа скорости реакции, D - коэффициент диффузии.

Арисом [7] предложено рассматривать зерно любой формы как плоскую пластину с полутолщиной, равной V/S отношению объема к наружной поверхности. Тогда для описания процесса в зерне любой формы можно применить уравнение для плоской пластины типа (6). В случае реакции первого порядка $r = kC$ степень использования внутренней поверхности таких зерен (η) выражается формулами:

$$\eta = \int_0^1 C(\rho) d\rho / C_0 = \text{th}(\psi_j) / \psi_j, \quad \psi_j = (V_j/S_j) \sqrt{k/D}, \quad (11)$$

где r - скорость реакции, C , C_0 - концентрация реагирующего вещества внутри зерна и в потоке, омывающем его, т.е. при $\rho = 1$; ρ - безразмерная координата зерна.

Чем выше значение параметра Тиле ψ , тем меньше степень использования внутренней поверхности зерна η . Для обеспечения высоких значений η необходимы "ажурные" формы с минимальным V/S . Для практического использования удобно выразить размеры зерен (например, диаметр d_j) через диаметр эквивалентного шара d_0 . Тогда параметр Тиле также может быть выражен в виде произведения параметра Тиле для шара и некоторой функции формы $\psi_j = F_j \psi_0$ [8].

Важно, что вид функции F_j зависит от целей оптимизации формы и размера зерна [8]. Если необходимо поддержание заданного значения степени использования $\eta_j = \eta_0 = \text{const}$, то оптимальной является форма, обеспечивающая максимальный внешний диаметр зерна d_j . При этом связь d_j и d_0 - линейная.

При необходимости соблюдения одинаковых наружных размеров зерен $d_j = d_0 = \text{const}$ связь между параметрами Тиле имеет вид

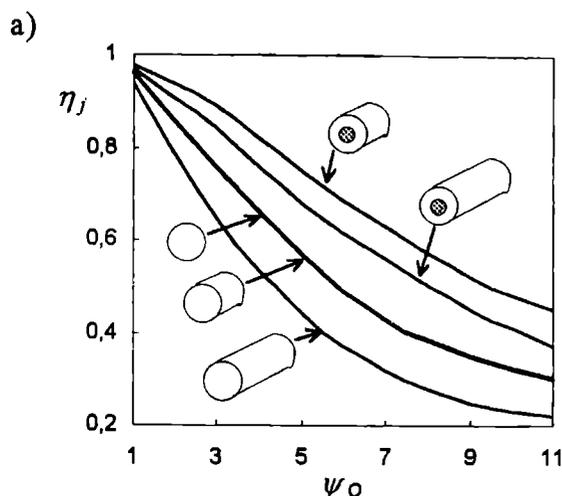
$$\psi_j = F_j \psi_0, \quad F_j = V_j S_0 / V_0 S_j. \quad (12)$$

Относительная эффективность различных форм η_j оценивается в этом случае по графикам (см. рис. 3а). Здесь, как и в предыдущем случае, зерна сложных форм позволяют работать при большем наружном диаметре, что выгодно с точки зрения потерь давления при фильтрации реагентов сквозь слой катализатора. При одинаковом

d_j эти формы обеспечивают большую эффективность (η_j).

С другой стороны, "ажурные" формы неизбежно приводят к уменьшению количества (веса) катализатора в единице объема слоя. Поэтому в аппаратах заданной производительности условием оптимизации может быть соблюдение равенства объемов материала катализатора

$$V_j/(1-\varepsilon) = V_0/(1-\varepsilon_0) = \text{const},$$



где ε - порозность (доля свободного объема) слоя. Тогда функция формы принимает вид

$$\psi_j = F_j \psi_0, \quad F_j = (S_0/S_j) (1-\varepsilon_j) / (1-\varepsilon_0) \quad (13)$$

В этом случае относительная эффективность различных форм отличается от предыдущей последовательности, что видно из сопоставления рис. 3а и 3б.

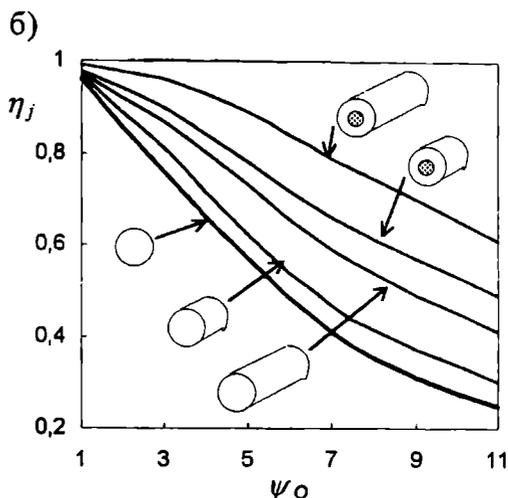


Рис. 3. Зависимости степени использования внутренней поверхности (η_j) для зерен катализатора различной формы от параметра Тиле для шара (ψ_0): а) - $d_j = \text{const}$; б) - $V_j = \text{const}$

Наиболее радикальное изменение относительных эффективностей наблюдается при необходимости соблюдения постоянного перепада давления в слое $\Delta P_j = \Delta P_0 = \text{const}$, что проанализировано в [8]. Процедура оптимизации форм и размеров зерна катализатора для конкретного процесса состоит из двух этапов: 1 - оценка относительной эффективности по описанным выше правилам, 2 - расчеты процесса в зерне по модели типа (6)-(9) с учетом конкретной кинетики реакции, взаимного влияния компонентов, а также падения активности катализатора в ходе эксплуатации.

Литература

1. Ostrovskii N.M., Demanov Yu.K., Duplyakin V.K. // Proc. 1-st Russia-Japan Symp. "Rujas'93". Yuzhno-Sakhalinsk, 1993. - P. 130-131.
2. Пашков В.В., Деманов Ю.К., Островский Н.М. // Тр. Междунар. конф. "Химреактор-13". - Новосибирск, 1996. - Ч. 1. - С. 185-189.
3. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю., Дуплякин В.К. // Кинетика и катализ. - 1986. - Т. 27. - С. 703; 1414.

4. Ostrovskii N.M., Mitsulya T.P. // React. Kinet. Catal. Lett., 1996. - V. 58. - P. 161-168.

5. Ostrovskii N.M., Bukhavtsova N.M. // React. Kinet. Catal. Lett., 1995. - V. 56. - P. 391-399.

6. Островский Н.М. // Химическая промышленность. - 1995. - № 1. - С. 13-19.

7. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. - Л.: Химия, 1967.

8. Островский Н.М., Мицуля Т.П., Дуплякин В.К. // Докл. Всесоюзн. конф. "Химреактор-10". - Тольятти, 1989. - Ч. 2. - С. 3-8.

20.07.98 г.

Островский Николай Михайлович - канд. техн. наук, зав. лабораторией Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Белый Александр Сергеевич - канд. хим. наук, зам. директора по науке Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

Дуплякин Валерий Кузьмич - д-р хим. наук, профессор кафедры "Технология органических веществ" ОмГТУ, директор Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

УДК 54.13; 54.14; 54.03

Н.М.Островский, С.И.Плисов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И ИХ СМЕСЕЙ. БАЗА ДАННЫХ И ПРОГРАММА РАСЧЕТОВ

В приводимой базе содержатся справочные значения критических и других фундаментальных свойств для более чем 450 веществ - газов и жидкостей. Программа позволяет рассчитывать для них необходимые свойства. Предлагаемый программой продукт работает в среде Windows и не требует от пользователя знаний программирования.

Введение

Теплофизические и термодинамические свойства веществ и их смесей являются необходимой частью большинства технологических расчетов в химической технологии. Знание их необходимо в учебном процессе при подготовке химиков-технологов.

Наиболее подробное и обоснованное изложение методов расчета этих свойств представлено в известной книге [1], содержащей также базу данных фундаментальных свойств 450 веществ.

При современных масштабах использования ЭВМ в исследованиях, технологических расчетах и в образовании понятна необходимость таких баз данных в электронном варианте. Они действительно существуют, являясь частью мощных программных средств PRO-2, HYSIM, Aspen и др. По этой причине они довольно дороги и недоступны для исследовательских и учебных лабораторий.

В этой статье представлены результаты создания базы данных и программы, реализующих в полном объеме базу данных из [1], а также позволяющих выполнять на ее основе разнообразные расчеты свойств веществ и их смесей.

База данных и программа реализованы на языке FoxPro в среде Windows. Они позволяют выполнять поиск веществ, их базовых свойств, а также необходимые расчеты в диалоговом режиме с помощью интерактивных меню. Предусмотрена возможность пополнения и исправления базы данных самим

пользователем. Работа с программным продуктом не требует какого-либо программирования.

База данных

Исходная база данных фундаментальных свойств веществ содержит следующие характеристики:

- молекулярную массу (M),
- нормальные температуры кипения (T_b) и плавления (T_p),
- критические
 - температуру (T_c),
 - давление (P_c),
 - объем (V_c),
 - коэффициент сжимаемости (Z_c),
- фактор ацентричности (ω),
- плотность жидкости при опорной температуре (ρ_l),
- дипольный момент,
- стандартные
 - теплоту образования при 298 К (ΔH_f),
 - энергию образования Гиббса при 298 К и 1 атм. (ΔG_f),
 - теплоту парообразования при T_b (Q_v),
 - коэффициенты регрессионных уравнений для расчетов
 - идеально-газовой теплоемкости (C_p),
 - вязкости жидкости (μ_l),
 - давления насыщенных паров (P_v) по уравнениям Антуана и Гарлахеера.

Примеры свойств индивидуального вещества приведены на рис. 1 и 2.

С2Н6О	этанол	
Молекулярная масса	46	
Температура плавления, К	159	-114.00 °С
Температура кипения, К	352	79.00 °С
Критическая температура, К	516	243.00 °С
Критическое давление, атн	63	
Критический объем, см ³ /моль	167	

Рис.1. Основные свойства вещества

Химическая формула	<input type="text" value="C2H6O"/>	Молекулярная масса	<input type="text" value="46.1"/>
Название	<input type="text" value="этанол"/>		
Критический коэф. сжимаемости	<input type="text" value="0.248"/>	Константы в уравнении вязкости	<input type="text" value="687"/>
Фактор ацентр.	<input type="text" value="0.635"/>		<input type="text" value="301"/>
Плотность при <input type="text" value="293"/> К	<input type="text" value="0.789"/> г/см ³	Коеф. уравнения Антуана	<input type="text" value="18.9"/>
Дипольный момент	<input type="text" value="1.7"/> дебай		<input type="text" value="3.8e+03"/>
Константы в уравнении идеальной газовой теплоемкости	<input type="text" value="2.15"/>	Верхний предел	<input type="text" value="41.7"/>
	<input type="text" value="0.0511"/>		<input type="text" value="369"/> К <input type="text" value="96"/> С
	<input type="text" value="-2e-05"/>	Нижний предел	<input type="text" value="270"/> К <input type="text" value="3"/> С
Ст. теплообразования	<input type="text" value="-56.1"/> ккал/моль	Коеф. уравнения Герлехера	<input type="text" value="83.3"/>
Ст. энергия Гиббса	<input type="text" value="-40.2"/> ккал/моль		<input type="text" value="-7.99e+03"/>
Теплота перераб.	<input type="text" value="9.26e+03"/> ккал/моль		<input type="text" value="-9.2"/>
			<input type="text" value="2.35"/>

Назад Пред След Конс. Единиц. Добавить Пропустить Выход Выходят

Рис.2. Дополнительные свойства вещества

Расчеты свойств веществ

Программа позволяет дополнительно к базовым характеристикам рассчитать некоторые свойства веществ, зависящие от температуры, в том числе теплоемкость, плотность, вязкость и давление насыщенных паров. Расчет начинается со сравнения заданной температуры с температурой кипения. Это необходимо для выбора метода расчета, зависящего от агрегатного состояния вещества.

Для газов расчеты осуществляются по следующим методам:

- теплоемкость - с использованием коэффициентов полинома, имеющихся в исходной базе;
- плотность - по формуле состояния идеальных газов;

- вязкость - по методу Тодоса [2].

Для жидкостей используются известные в литературе методы:

- теплоемкость - метод Штернлинга-Брауна, основанный на принципе соответственных состояний [3];
- плотность - метод Ганна и Ямады [4];
- вязкость - метод Ван-Вельцена, Кардозо и Лангенкампа [5];
- давление насыщенных паров - по уравнению Антуана [1].

Все эти свойства рассчитываются одновременно после ввода требуемой температуры. Пример расчета приведен на рис. 3.

Температура	<input type="text" value="40"/>	<input type="text" value="313.0"/>	К
Теплоемкость	<input type="text" value="37.080"/>		ккал/моль
Плотность	<input type="text" value="0.8175"/>		г/см ³
Вязкость	<input type="text" value="0.894"/>		мПа·с
Давление насыщенных паров	<input type="text" value="133.402"/>		мм рт.ст.

Рис.3. Рассчитываемые свойства вещества

Расчеты свойств смесей веществ

Программа дает возможность формировать и хранить неограниченное количество смесей веществ, имеющих в базе данных. Пользователь,

выбрав интересующую его смесь и задав в ней концентрации компонентов, может рассчитать для нее те же свойства, что и для индивидуальных веществ (рис. 4).

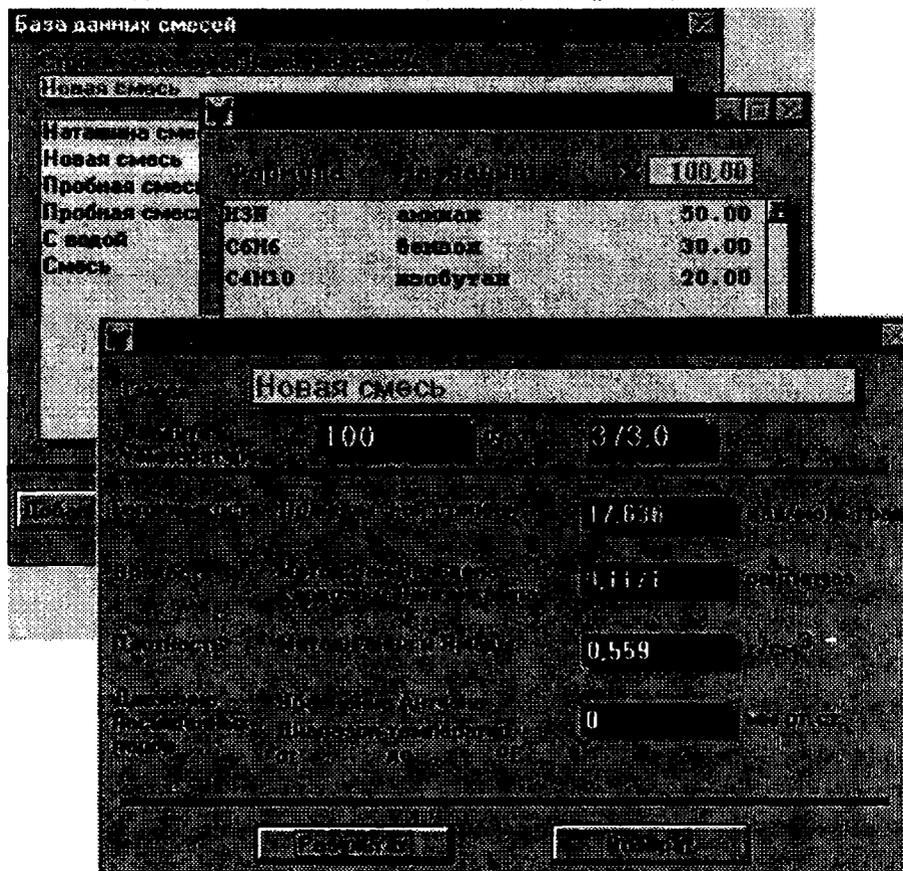


Рис.4. Состав и свойства смеси

Кроме того, в программе имеется возможность рассчитать фазовое равновесие газ-жидкость в выбранной смеси при желаемых температуре и давлении. Результатами расчета являются коли-

чества и составы паровой и жидкой фаз, а также материальный баланс по каждому компоненту (рис. 5). Метод расчета основан на свойствах идеальных смесей при однократном испарении.

№	Компонент	Составы фаз				Мат. баланс						
		Газ	Жидкость	Газ	Жидкость	Сумма	Жидкость	Газ	Жидкость			
г/г	г/г	г/г	г/г	г/г	г/г	г/г	г/г	г/г				
1	С1W14	6,75	1,59	7,24	7,64	0,04	0,05	0,07	0,07	99,96	0,00	0,04
2	С1W10	10,99	2,10	13,09	11,94	0,00	0,00	0,11	0,11	99,96	0,00	0,04
3	С1W22	11,16	2,10	13,00	11,93	0,00	0,00	0,11	0,11	99,96	0,00	0,04
4	С1W9	2,42	0,51	2,90	2,00	0,00	0,00	0,02	0,02	99,99	0,00	0,01
5	С1W19	9,96	1,93	10,62	10,90	0,04	0,00	0,10	0,10	99,97	0,00	0,03
6	С1W24	11,76	1,93	12,01	10,90	0,03	0,00	0,11	0,11	99,99	0,00	0,01
7	С1W10	10,06	1,41	10,26	10,33	0,01	0,00	0,10	0,10	100,0	0,00	0,00
8	С1W10	17,34	2,32	18,49	16,34	0,00	0,00	0,17	0,17	100,0	0,00	0,00
9	С1W12	5,07	1,10	6,21	6,71	0,01	0,00	0,06	0,06	99,99	0,00	0,01
10	N2	6,26	0,37	0,05	1,23	99,71	100,0	0,06	0,00	0,69	0,06	99,31

Сумма: 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 100,00 1,00 0,24 0,76 1,00 0,24

Температура: 27,8 Давление: 0,027 Мольная доля: 0,027

Рис.5. Расчет фазового равновесия смеси

В дальнейшем запланировано дополнение пакета программой расчета термодинамического равновесия по методу минимизации свободной энергии Гиббса.

Литература

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.
2. Mathur G.P., Thodos G. // AIChE Journ. - 1963. - V. 9. - P. 596.
3. Rowlinson J.S. Liquides and Liquid Mixtures. - Butterworth, London, 1969.

4. Gunn R.D., Yamada T. // AIChE Journ. - 1971. - V. 17. - P. 1341.

5. Van Velzen D., Cardoso R.L., Langencamp H. // Ind. eng. Chem. Fundam. - 1972. - V. 11. - P. 20.

20.07.98 г.

Островский Николай Михайлович - канд. техн. наук, зав. лабораторией Омского филиала Объединенного Института катализа СО РАН.

Плисов Сергей Иванович - ведущий инженер Омского филиала Объединенного института катализа СО РАН.

УДК 536.42:546.621-36

Е.В.Перелевский, В.П.Финевич

СИНТЕЗ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ СО СПИРТАМИ

Показано, что гидролиз растворов алкоголятов алюминия, образованных в результате взаимодействия активированного алюминия со спиртами, приводит к получению термостабильного оксида алюминия. Выяснено, что к повышению термостабильности оксидной фазы ведут уменьшение количества воды и снижение температуры при гидролизе алкоголята, а также рост углеводородного радикала спирта и его линейное строение.

В мировой промышленности на сегодняшний день алкоксотехнология является основным методом получения материалов для электронной, аэрокосмической и других современных областей техники. Этот термин подразумевает использование в качестве исходных веществ для получения оксидных систем алкоголятов различных металлов. Среди основных моментов, выгодно отличающих этот процесс получения от традиционных, можно отметить высокую чистоту конечных продуктов, значительное снижение температур фазообразования и спекания, а также экологическую чистоту процессов, связанную с отсутствием проблемы сточных вод и улавливания вредных газообразных выбросов. Эти и ряд других соображений обусловили применение продуктов гидролиза алкоголятов алюминия для получения катализаторов, носителей, пористых мембран, высокотемпературных керамик и т.д.

Методы, объединенные под названием алкоксотехнология, подразумевают перевод алкоголята в гидроксидную или оксидную форму путем гидролиза (полного или частичного) или термолиза, с последующей термообработкой.

Подбором условий гидролиза можно регулировать строение получающихся продуктов. Целью настоящей работы было определение основных условий проведения этой реакции для получения наиболее термостабильных систем при использовании в качестве исходных алкоголятов продуктов взаимодействия со спиртами металлического алюминия, активированного галламой индия.

Экспериментальная часть

Синтез образцов оксида алюминия

Алкоголяты алюминия были получены при взаимодействии с различными спиртами (н-бутиловый, изопропиловый, н-гексиловый, бензиловый) металлического алюминия, активированного галламой индия. Этот способ получения нами запатентован [1], он позволяет увеличить число различных спиртов, используемых для получения алкоголятов, а следовательно, более широко варьировать свойства оксидов алюминия. Спиртовой раствор алкоголята после отделения от галламы гидролизировался бидистиллированной водой при различных температурах и различном соотношении алкоголят: вода. Продукт представлял собой белую снегообразную массу, легко отделяющуюся на вакуум-фильтре. Воздушно-сухие образцы были высушены в течение 12-24 часов при температурах, установленных для каждого случая на основании дериватографического анализа (120-200°C), затем прокалены при 600, 1000 и 1200 °C по 4 часа. Исследование термостабильности оксидов алюминия проводилось путем прокалывания в муфеле при 1050 °C в течение 24 часов.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение с β -фильтром. На основании дифрактограмм определяли фазовый состав и размер частиц.

Термогравиметрический анализ (ДТА-ДТГ) осуществляли на приборе Q-1500M системы Paulic-Paulic-Erdey (Hungary) с определением потери мас-

сы, вида теплового эффекта (экзо-,эндо-), температур начала, максимальной величины и окончания эффекта. Прокаливание проводилось на воздухе с подъемом температуры 10 °С/м. Навески - 400-700 мг, в растертом виде.

Удельная поверхность определена объемным методом по отклонению от заданного давления азота при 77 К на приборе Sorpty 1750. Содержа-

ние примесей индия и галлия в оксиде алюминия определялось методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе Zeiss AAC 30.

Результаты и их обсуждение

В качестве примера исследованы продукты реакции гидролиза н-бутилата алюминия в различных условиях. Результаты приведены в табл. 1.

Воздушно-сухой образец 1А представляет со-

Таблица 1

Образец	Т-ра гидролиза, °С	Отношение вода:алкоголят (масс.)	Фазовый состав Al ₂ O ₃ при 1000°С, масс. %		
			α	δ+θ	γ
1А	-3	10:1	следы	10	90
1В	20	10:1	следы	25	75
1С	100	10:1	следы	65	35
2А	100	1 капля воды	-	30	70
2В	20	1 капля воды	-	10	90
2С	20	1:1	-	40	60
2D	20	атмосферная влага	-	-	100

бой рентгеноаморфный гидроксид алюминия со следами псевдобемитной модификации. Образец 1С является хорошо окристаллизованным псевдобемитом с областью когерентного рассеяния (ОКР) около 35 Å. Образец 1В представляет собой по фазовому составу промежуточное состояние - это рентгеноаморфная система, но признаки псевдобемита выражены сильнее, чем в 1А.

По некоторым литературным данным [2,3], гидролиз алкоголятов алюминия при температурах 20°С и ниже приводит к образованию байерита. Повышение температуры должно вести к получению псевдобемитной модификации, характеризующейся, как известно, меньшими размерами первичных частиц. Как видно, эта закономерность для наших образцов не наблюдается.

Образцы, прокаленные при 1000 °С, были исследованы методом РФА. Из данных табл. 1 видно, что с ростом температуры гидролиза образуется менее термостабильный продукт: доля γ-оксида алюминия снижается почти в 3 раза, а содержание высокотемпературных модификаций, напротив, растёт.

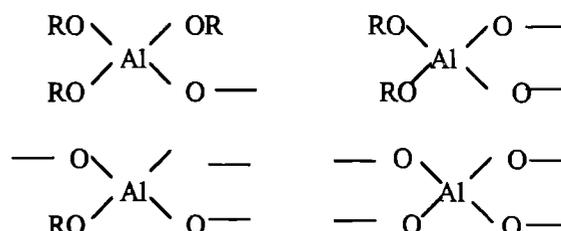
Для исследования влияния отношения исходных продуктов при гидролизе были взяты образцы, полученные гидролизом раствора н-бутилата алюминия при одинаковой температуре, но разным соотношении вода:алкоголят. На фазовый состав воздушно-сухих гидроксидов, как показано методом РФА, этот фактор почти не влияет. Основные различия в продуктах проявляются при температурах перехода γ-оксида алюминия в высокотем-

пературные фазы. Для данных систем - это температуры выше 900 °С.

Из табл. 1 также следует, что уменьшение соотношения вода:алкоголят приводит к росту термостабильности продукта. Это в равной степени справедливо как для систем, полученных при 20 °С (1В и 2В), так и для систем, полученных при температуре гидролиза 100 °С (1С, 2С, 2А).

Крайний случай при рассмотрении влияния данного фактора иллюстрирует образец 2D - продукт гидролиза н-бутилата алюминия парами атмосферной влаги. Рентгенофазовый анализ высушенного 12 часов при 160 °С образца 2D показал, что при этой температуре он рентгеноаморфен, имеются лишь признаки псевдобемитной модификации. Прокаленный до 1000 °С образец 2D представляет собой чистый γ-оксид алюминия (ОКР=45-50 Å) без примесей высокотемпературных модификаций. Как видно, исследование данного образца подтверждает вывод о росте термостабильности продуктов при уменьшении количества воды при гидролизе.

При недостаточном количестве воды (2А, 2В) при гидролизе образуются полупродукты полимерной или олигомерной структуры, в состав которых могут входить следующие структурные фрагменты:



Такие полупродукты называются полиалюмооксаны или алкоксиалюмооксаны. Целевое получение подобных систем с использованием следовых количеств влаги при гидролизе описано в литературе [4] и имеет название "контролируемый гидролиз". Эффект неполного гидролиза может наблюдаться, как мы предполагаем, и при понижении температуры до -3°C (1А). Из-за низкой скорости диффузии гидроксидные фазы (байерит, псевдобемит и др.) в таких условиях без старения осадков сформироваться не могут, и, как результат, по-

лученные продукты после высушивания на воздухе рентгеноаморфны. Температуры их фазовых переходов сдвигаются в высокотемпературную область. Поэтому после прокаливания при 1000°C в образцах наблюдается высокое содержание γ -оксида алюминия.

Для выяснения влияния природы алкоголята, величины и строения углеводородного радикала, дополнительно к образцам, описанным выше, были получены системы на основе продуктов гидролиза изопропилового, гексилового и бензилового спиртов (см. табл.2).

Таблица 2

Продукты гидролиза различных алкогольатов алюминия

Образец	Алкогولات	Т-ра гидролиза, $^{\circ}\text{C}$	Вода: алкогольат (масс.)	Фазовый состав после сушки	Фазовый состав при 1000°C , масс. %		
					α	$\delta+\theta$	γ
3А	н-гексилат	20	10:1	р-аморфен			
3В	н-гексилат	100	10:1	следы ПБ*	—	20	80
4А	изопропилат	20	10:1	ПБ+БА*+ГБ*	5	50	45
4В	изопропилат	82	1 капля воды	ПБ			
5	бензилат	100	10:1	ПБ	2	19	79

Примечание. * ПБ- псевдобемит, БА- байерит, ГБ- гиббсит.

Образцы 3А и 3В были исследованы методом РФА. Образец 3А полностью рентгеноаморфен. РФА второго образца показал, что 3В после высушивания при 160°C представляет собой рентгеноаморфный продукт с признаками псевдобемита.

При прокаливании при 800°C продукт 3В представляет собой γ -оксид алюминия с ОКР = $40\text{-}50\text{\AA}$. После 1000°C , по данным РФА, образец является смесью γ -оксида алюминия с 20% δ -оксида.

Продукты гидролиза изопропилата алюминия были исследованы методами РФА и ДТА. После высушивания при 110°C образец 4А представляет собой, по данным РФА, смесь псевдобемита с 25 % байерита, в следовых количествах присутствует гиббсит. Продукт гидролиза при температуре кипения раствора 82°C (образец 4В) - хорошо окристаллизованный псевдобемит с ОКР = 35\AA . После 600°C образец 4А представляет собой γ -оксид алюминия с ОКР = 50\AA . Прогрев при 1000°C приводит к появлению высокотемпературных модификаций: $(\delta+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 50%, α -фаза - около 5%. На дериватограмме образца 4А четко видны три пика: 150°C - потеря физически адсорбированной воды; 290°C - разложение байерита; 460°C - разложение псевдобемита. Присутствует также серия высокотемпературных пиков с суммарной потерей массы около 1%.

Факт изменения строения продуктов гидролиза алкогольатов с ростом углеводородного радика-

ла можно объяснить следующим предположением. При гидролизе более "объемный" радикал, например н-гексильный, препятствует формированию компактной упаковки кристаллических гидроксидов, равномерному росту частиц псевдобемита. Это вызывает аморфизацию продукта, а следовательно, развитие пористой структуры и сдвиг фазовых переходов в высокотемпературную область. Очевидно, что не только количество атомов углерода в спирте оказывает влияние, важна и пространственная структура радикала.

Образец 5, высушенный при 175°C 12 часов, по данным РФА, представляет собой хорошо окристаллизованный псевдобемит с ОКР = 30\AA . После прокаливания до 1000°C выявлено появление сигналов α -оксида. Ее содержание в продукте - около 2%.

Сравнение продуктов гидролиза гексилата (3В) и бензилата алюминия (5) показывает, что более "легкий" гексилат (C_6) дает более термостабильный продукт. Бензилат, обладая хотя и более "тяжелым" (C_7), но вместе с тем "компактным" радикалом, формирует при гидролизе хорошо окристаллизованную псевдобемитную фазу, тогда как гексилат в тех же условиях образует более аморфизованные продукты. Сравнение продуктов при прокаливании до 1000°C показывает, что в продукте 5 начинается переход в α -фазу, тогда как в продукте 3В α -оксид алюминия не обнаружен.

В целом причины торможения фазовых пере-

ходов оксида алюминия, в частности образования корунда в данных образцах, авторам пока не вполне понятны. Можно предположить, что это качество закладывается на этапе формирования гидроксидной фазы в спиртовой среде; на это указывает, в частности, влияние природы спирта. Вероятно, что гидроксид и после сушки содержит органические примеси, которые могут влиять на формирование частиц. Несомненно, требуется дополнительное исследование, которое будет включать изучение морфологии частиц в момент образования и при температурных обработках.

Нельзя исключить возможное влияние и неорганических примесей. Образцы, полученные описываемым методом, содержат примеси галлия – не более 0,1-0,2% и индия – около 0,01% (масс.).

Для выяснения наиболее важного условия гидролиза из всех рассмотренных выше, четыре образца были подвергнуты длительному прокаливанию при 1050 °С (см. табл. 3).

Таблица 3

Фазовый состав и удельная поверхность образцов оксида алюминия после прокаливании

Образец	Фазовый состав Al_2O_3 , масс. %			$S_{уд}$, m^2/g
	α	$\delta+\theta$	γ	
1А	4	12	84	126
2С	2	85	13	102
3В	2	81	19	108
4А	8	90	2	80

Анализ данных табл. 3 показывает, что приоритетными условиями гидролиза для синтеза оксидов с развитой удельной поверхностью являются низкая температура (ниже нуля) и неразветвленное строение углеводородного радикала. В меньшей степени сказывается на удельную поверхность и фазовый состав прокаленного оксида величина углеводородного радикала.

Отличие наших данных от приведенных в литературе [2,3], возможно, вызвано особенностями получения алкоголятов алюминия. Следует заметить, что наши образцы по термостабильности во многих случаях превосходят полученные гидролизом алкоголятов, описание которых имеется в литературе [5].

Приведем результаты сравнения удельной поверхности образцов, полученных гидролизом *n*-бутилата (1А и 4А) и изопропилата алюминия (4А), с описанными в [5] и полученными при использовании тех же спиртов (BUT и IPA).

При сопоставлении данных (см. рис. 1) обращаем внимание на существенную разницу между температурными режимами 1000 и 1050 °С. В этой области происходят фазовые переходы, вызывающие значительное падение удельной поверхности.

Сравнение наших систем с полученными [5] при использовании тех же спиртов показывает, что образец 4А после 1050 °С имеет удельную поверхность, равную поверхности образца IPA при 1000 °С. У образцов 1А и 2С при 1050 °С более высокие удельные поверхности, чем у BUT при 1000 °С. Следовательно, можно предположить, что системы, полученные взаимодействием активированного алюминия со спиртами, более термостабильны.

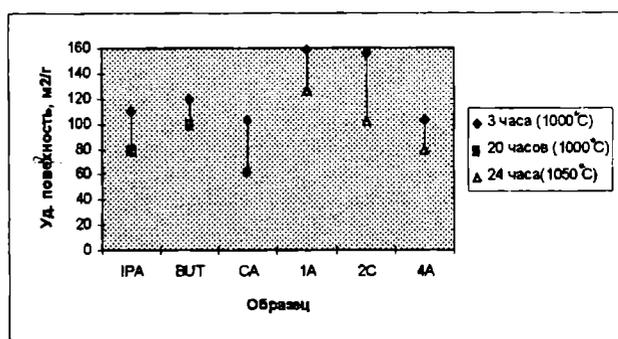


Рис. 1. Изменение удельной поверхности образцов при продолжительном прокаливании

Заключение

Гидролиз алкоголятов при температуре кипения растворов приводит к получению псевдобемита независимо от взятого спирта, а понижение температуры до комнатной и ниже – к аморфизации системы в случае производных спиртов нормального строения и к появлению байерита и гиббсита в продуктах в случае спиртов с разветвленным радикалом. Аморфизация образцов при снижении температуры гидролиза до –3 °С, возможно, связана с появлением промежуточных образований полимерного типа, что имеет место при недостатке гидролизной воды.

Наиболее термостабильными системами, как показало исследование, являются продукты гидролиза псевдобемитной структуры и в особенности рентгеноаморфные. В связи с этим можно заключить, что к повышению термостабильности системы ведут снижение температуры и уменьшение воды при гидролизе, рост углеводородного радикала спирта и его линейное строение. Эти факторы приводят к аморфизации системы на стадии гидроксида алюминия. Наибольшее влияние из всех параметров реакции на термостабильность оказывает температура гидролиза.

Литература

1. Перелевский Е.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. Способ получения алкоколятов алюминия. Патент 97108296/04(008822) от 22.05.97.

2. Захарченя Р.И., Мешковский И.К., Каплан Ф.С. Исследование условий формирования монолитного пористого оксида алюминия по золь-гель-методу // Докл. АН СССР. - 1990. - Т.314, №2. - С.393-400.

3. Zakharchenya R.I., Vasilevskaya T.N. Influence of hydrolysis temperature on the hydrolysis products

of aluminium alkoxides J.Mater .Sci. – 1994. - 29, №10. - С. 2806-2812.

4. Родионов Ю.М., Слюсаренко Е.М., Лунин В.В. Перспективы применения алкоксотехнологии в гетерогенном катализе // Успехи химии. - 1996. - Т.65, вып.9. - С.865-880.

5. Effects of alumina preparation solvents on the thermostability and oxidation activity of alumina-supported palladium, and platinum catalysts / K.Masuda, T.Sano, F.Mizukami, T.Takezaki, K.Kuno Applied Catalysts B: Environmental 4. 1994. - P.187-198.

20.07.98 г.

УДК 541.128.35' 541.128.36' 541.183.5

В.А.Дроздов, В.П.Доронин, Т.И.Гуляева, Т.П.Сорокина

ТЕКСТУРНЫЕ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ ОКСИД АЛЮМИНИЯ - МОНТМОРИЛЛОНИТ

Исследованы текстурные характеристики и прочностные свойства двухкомпонентной композиции оксид алюминия - монтмориллонит. Проведен анализ изменения удельной поверхности и пористости при варьировании состава данной композиции.

Введение

Композиция оксид алюминия - монтмориллонит является перспективным носителем для ряда процессов нефтепереработки (гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический крекинг).

Известны общие закономерности формирования пористой структуры оксида алюминия из переосажденного гидроксида и монтмориллонита из его гидратированного и активированного состояния.

В данной статье предпринята попытка детального исследования формирования текстурно-прочностных свойств композиции оксид алюминия - монтмориллонит различного состава.

Методика эксперимента

Приготовление композиции

В качестве исходных компонентов носителя использовались непептизированная гидроокись алюминия со структурой псевдобемита, полученная по методу сульфатного осаждения, и активированный сернокислым алюминием Na-монтмориллонит. Активация исходной глины проводилась с целью удаления катионов натрия, являющихся нежелательной примесью при получении и дальнейшем применении данных композитов. При гидратации монтмориллонита образуется полидисперсная система с размером частиц менее 2 мк. Удельная поверхность и эффективный объем микропор, просушенных при 120 °С образцов Al-монтмориллонит, составлял 49 м²/г и 0.02 см³/г соответственно. В образцах активированной глины имеется и область макропористости, характеризующаяся объемом примерно 0.025 см³/г и удельной поверх-

ностью 0.6 м²/г. Переосажденный гидроксид алюминия, высушенный при 120 °С, имел удельную поверхность 350 м²/г, объем мезо- и микропор соответственно 0.30 и 0.14 см³/г. Также в образце наблюдался и небольшой объем макропор ~ 0.10-0.12 см³/г, обусловленный наличием крупных (100-1000 нм) частиц-агрегатов.

Приготовленные смешением суспензий исходных компонентов различные составы, содержащие 20-65 вес % монтмориллонита (в расчете на Al₂O₃), экструдировались в гранулы (размером 2.5-2.8 мм). Формованные образцы композиции гидроксид алюминия-монтмориллонит сушились на воздухе около 12 часов, затем 2-3 ч при температуре 120 °С. После прокаливания в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 2 ч получали конечную композицию с различным содержанием глины. Для сравнительных испытаний образцы исходного гидроксида алюминия и активированного Al-монтмориллонита проходили аналогичные стадии сушки и термообработки.

Исследование текстурных характеристик и прочности

Текстурные характеристики полученных носителей исследовали на адсорбционном приборе "Sorptomatic-1900" по изотермам адсорбции-десорбции азота при 77 К и ртутном порометре "Porosimeter-2000". Эти приборы являются типичными представителями современного оборудования для определения удельной поверхности и пористости твердых материалов. Условия тренировки и измерения образцов, а также методики рас-

четов характеристик пористой структуры являются общепринятыми и подробно изложены в [1]. Классификация пор по размерам, терминология и обозначения соответствуют требованию IUPAC [2].

Механическую прочность исследуемых образцов определяли на приборе МП-9С методом раздвливания по образующей. Проведена статистическая обработка результатов.

Результаты и их обсуждение

Определение текстуры композиций адсорбционным методом

Были изучены изотермы адсорбции-десорбции азота при 77.3 К на образцах исследуемой композиции и образцах оксида алюминия и монтмориллонита. Форма изотерм адсорбции-десорбции азо-

та на образцах с содержанием глины до 50 вес % в целом повторяет вид изотермы на чистом оксиде алюминия и соответствует IV типу изотерм с петлей гистерезиса сложной формы, промежуточной между H2 и H3 [2]. Наблюдается только снижение количества адсорбированного вещества при увеличении содержания глины в композиции. Для образцов с содержанием глины 65 вес.% и выше изотермы приобретают форму, более близкую к форме изотермы адсорбции на монтмориллоните, которая классифицируется [2] как I тип изотермы с петлей гистерезиса H4, отражающей наличие микропористости. В табл. 1 представлены основные текстурные характеристики исследуемых носителей, полученные из анализа изотерм адсорбции.

Таблица 1

Основные текстурные характеристики композиции оксид алюминия - монтмориллонит

Содержание глины, X, вес%	$A_{БЭТ}$, м ² /г	$A_{ме}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	V_s , см ³ /г	$D_{ср.}$, нм
0	264	261	0.060	0.445	6.7
20	195	164	0.073	0.353	7.2
35	150	114	0.060	0.251	6.7
50	139	105	0.050	0.242	7.0
65	113	81	0.041	0.183	6.5
100	59	51	0.017	0.085	5.8

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что в формировании микро- и мезопористого пространства композитов определяющую роль играет γ - Al_2O_3 , имеющий собственную высокую пористость. Однако отметим, что введение даже небольшого количества глины приводит к существенному изменению характеристик пористой структуры образцов.

Рассмотрим изменения характеристик текстуры исследуемых образцов при варьировании состава композиции. Величины удельной поверхности $A_{БЭТ}$ и удельной поверхности $A_{ме}$ мезопор исследуемых образцов, имеют практически симбатный характер. Эти величины закономерно снижаются с увеличением содержания монтмориллонита. При небольших содержаниях глины (до 35 вес.%) снижение поверхности более резкое, чем в образцах с содержанием глины ≥ 50 вес.%, то есть при содержании монтмориллонита 35-50 вес.% можно отметить небольшой перегиб в наблюдаемой зависимости $A - f(X)$.

Изменение объема микропор в материалах, содержащих более 20 вес.% глины, носит линейный характер и снижается с увеличением содержания монтмориллонита до величины 0.02 см³/г, характерной для образца чистой глины. Трудно ожидать, что при данном способе приготовления компози-

ции смешением двух суспензий и последующей термообработкой объем микропор будет изменяться как-то иначе, чем по правилу аддитивности (механической смеси). Снижение микропор при увеличении содержания глины в прокаленных образцах обусловлено меньшей термостабильностью данного компонента системы по сравнению с оксидом алюминия. Изменение объема мезопор ($V_{ме} = V_s - V_{ми}$) в первом приближении также линейно, однако для составов с 0.35 вес. % и 0.50 вес. % глины можно выделить плато ($V_{ме} \sim 0.2$ см³/г).

Характер распределения мезопор по размерам и соответственно их средний диаметр $D_{ср.}$ (табл. 1) в исследуемых композициях меняется очень незначительно при изменении состава образцов. Это связано с тем, что в исследуемых индивидуальных образцах оксида алюминия и монтмориллонита мезопоры имеют близкую структурную неоднородность.

Таким образом, достаточно монотонное снижение области мезопор при увеличении содержания монтмориллонита в композиции (за исключением узкой области 42±8 вес. % глины) без существенного перераспределения их по размерам фактически отражает вариант аддитивного разбавления одного более мезопористого компонента другим с меньшей пористостью, но близким средним эффективным размером мезопор. Примерное постоян-

ство основных характеристик мезопор для составов с 35-50 вес. % глины скорее всего связано с проявлением вклада дополнительной мезопористости у границы раздела частиц компонентов, имеющих разную форму (пластины для монтмориллонита, пачки игол для оксида алюминия) и достаточно высокое содержание.

Описание текстуры композиций методом ртутной порометрии

Результаты исследования текстурных характеристик исследуемых носителей методом ртутной порометрии приведены в табл. 2. Отметим, что для образца носителя, содержащего только 20 вес. %

монтмориллонита, объем макропор по сравнению с чистым оксидом алюминия ниже примерно в 4.5 раза. Удельная поверхность макропор в композиции ниже в 2 раза, а средний размер макропор снизился с величины 339 нм до 146 нм. Таким образом, введение даже небольшого количества монтмориллонита в исходный гидроксид алюминия уменьшает величину макропористости композиции при последующей термообработке. При дальнейшем увеличении содержания глины характеристики, отражающие область макропор, продолжают значительно снижаться, и в образцах с содержанием глины до 65 вес. % макропористое пространство практически отсутствует (табл. 2).

Таблица 2

Значения удельной поверхности, объема, среднего диаметра макропор и суммарного удельного объема пор в исследуемых образцах

Содержание глины, X, вес%	$A_{ма}$, м ² /г	$V_{ма}$, см ³ /г	$D_{ма}$, нм	* V_{Σ} , см ³ /г
0	8.2	0.690	339	0.99±0.05
20	4.2	0.146	146	0.41±0.01
35	4.0	0.117	111	0.28±0.02
50	3.2	0.060	74	0.24±0.02
65	0.4	0.009	90	0.17±0.01
100	0.6	0.023	153	0.12±0.02

Примечание. * $V_{\Sigma} = V_{ml} + V_{me} + V_{ma}$; эта величина рассчитана из данных ртутной и адсорбционной порометрии.

Значительное уменьшение количества макропор в композитах различного состава, сопровождающееся их перераспределением по размерам, может быть связано с двумя основными факторами: эффектом их заполнения частицами глинистого компонента без нарушения упаковки частиц оксида алюминия, формирующих основное пространство макропор, либо со структурной перестройкой агрегатов исходных частиц гидроксида алюминия на стадии приготовления и прокаливания за счет взаимодействия с активированным монтмориллонитом. Для анализа возможных причин рассмотрим, как меняется величина пористости (ϵ) исследуемых систем, которая является более общим текстурным параметром, чем величина удельного объема пор (V), так как последняя зависит от значений истинной плотности (ρ) образцов, меняющейся при изменении содержания глины.

Изменение пористости исследуемых композиций

Пористость исследуемых композиций определяли на основании экспериментальных данных

адсорбции и ртутной порометрии, используя для расчета уравнение:

$$\epsilon = V_{\Sigma} \rho_{ср} / (1 + V_{\Sigma} \rho_{ср}) = V_{\Sigma} [\rho_{монт.} X + \rho_{Al_2O_3} (1 - X)] / \{1 + V_{\Sigma} [\rho_{монт.} X + \rho_{Al_2O_3} (1 - X)]\}, \quad (1)$$

где: $V_{\Sigma} = V_{ml} + V_{me} + V_{ma}$ - суммарный удельный объем пор; X - массовая доля глины, а (1-X) - массовая доля оксида алюминия; $\rho_{монт.}$ и $\rho_{Al_2O_3}$ - истинные плотности компонентов, равные 7.19 г/см³ и 3.54 г/см³ соответственно.

Дополнительно проведены простейшие оценки изменения пористости в модельной бидисперсной системе оксид алюминия - монтмориллонит (смесь двух узких фракций частиц, отличающихся примерно в 10 раз по средним размерам) при условии, что мелкие частицы располагаются в полостях между крупными, не влияя на упаковку последних. При расчете зависимостей изменения пористости от состава и определения критического содержания выбранной фракции использованы уравнения, предложенные в работе [3]:

для $X < X_{кр.}$, $\varepsilon = \varepsilon_{01} [1 - (x/1-x)(\rho_1/\rho_2)(1-\varepsilon_{01}/\varepsilon_{01})]$, (2)

для $X = X_{кр.}$, $X_{кр.} = 1 / [1 + (\rho_1/\rho_2)(1-\varepsilon_{01}) / (1-\varepsilon_{02}) \varepsilon_{01}]$, (3)

для $X > X_{кр.}$, $\varepsilon = \varepsilon_{02} [1 + (1-x/x)(\rho_2/\rho_1)(1-\varepsilon_{02})]$, (4)

где X - массовая доля частиц малого размера; $X_{кр.}$ - содержание мелкой фракции, когда пространство между крупными частицами полностью заполнено; ρ_1 и ρ_2 - значения истинной плотности для крупных и мелких частиц соответственно; ε_{01} - пористость, характерная для упаковки крупных частиц при $X=0$; ε_{02} - собственная пористость мелких частиц.

Различие значения рассчитанного критического содержания мелкой фракции в зависимости от ее типа (глина или оксид алюминия) связано с разными величинами истинной плотности и пористости данных компонентов композиции (см. рис.1).

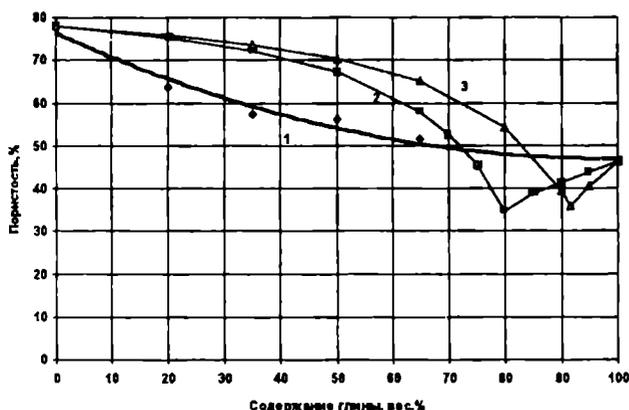


Рис.1. Зависимости изменения экспериментальной (1) пористости и рассчитанной для модели (2-мелкая фракция - глина, 3 - мелкая фракция - оксид алюминия) от содержания монтмориллонита в композиции

Прежде всего необходимо отметить, что характер изменения экспериментально определенных величин пористости исследуемых составов носит совершенно иной характер по сравнению с рассчитанными для модели. Вид зависимости исключает появление минимума, отражающего наличие критического содержания мелкой фракции, которое в рамках модельного предположения всегда должно иметь место. Следовательно, можно считать, что снижение пористости при увеличении содержания глины в образцах не определяется простой моделью образования бидисперсной системы, в которой меньшие частицы расположены в промежутках (макропорах) между крупными.

Уменьшение пористости с увеличением содержания монтмориллонита в образцах, которое в основном связано с исчезновением области макропор, обусловлено сильным пептизирующим действием активированной глины на агрегаты гидроксида алюминия в условиях приготовления композитов. Действительно, активированная глина, яв-

ляясь слабой Н⁺-кислотой, может играть роль пептизатора. Кроме того, так как частицы глины несут на себе отрицательный заряд, поверхностные электростатические взаимодействия с агрегатами гидроксида алюминия могут приводить к разрушению последних. Таким образом, под действием монтмориллонита происходит структурная перестройка прежде всего непрочных крупных частиц (агрегатов) гидроксида алюминия. В ходе дальнейшего превращения системы под действием высоких температур формируется менее макропористая композиция оксид алюминия - монтмориллонит, чем немодифицированный оксид алюминия. Безусловно, данный факт должен повлиять на прочностные характеристики исследуемых материалов.

Исследование прочности

На рис. 2 приведены зависимости средней и минимальной прочности экструдатов от объемного содержания глины (ϕ , об. %).

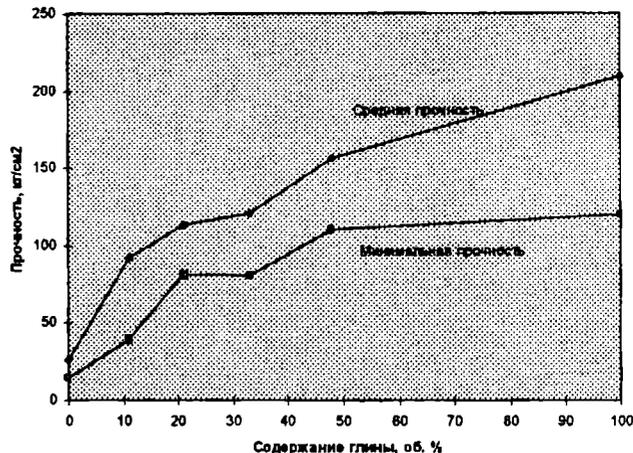


Рис.2. Зависимость прочности образцов композиции от содержания монтмориллонита

Как видно из приведенных данных, добавление уже 11 об. % (20 вес. %) монтмориллонита увеличивает прочность получаемых образцов почти в 4 раза. Значения прочности для композита данного состава близки к величинам прочности образцов оксида алюминия, полученного из пептизированного кислотой гидроксида алюминия. Дальнейшее увеличение содержания глины до 33 об. % (50 вес. %) сопровождается небольшим увеличением прочности образцов. В интервале содержания глины 33-50 об. % (50-65 вес. %) прочность композитов резко увеличивается (почти в 1.7 раза). При большем содержании глины минимальная прочность практически не меняется, а средняя прочность продолжает несколько возрастать.

Характер изменения прочности образцов при увеличении содержания глины не произволен и может быть объяснен на основе теории перколяции в рамках задачи узлов [4]. Для дальнейшего рассмотрения примем обозначения: оксид алюми-

ния - фаза А, монтмориллонит - фаза В. По теории перколяции при объемной доле фазы В, равной $V_B < 0.16$, все узлы фазы В разобщены, а проницаемость (в нашем случае прочность) решетки определяется только фазой А. Действительно, для образцов, имеющих низкое содержание глины, резкое изменение прочности преимущественно обусловлено морфологическими изменениями в фазе оксида, протекающими со снижением пористости. При объемной доле фазы В в интервале $0.16 < V_B < 0.35$ проявляется, согласно теории перколяции, сосуществование изолированных и проводящих кластеров фазы В наряду с проводящей фазой А. Экспериментальная кривая изменения прочности (рис. 2) при данных содержаниях глины показывает незначительное увеличение, по-видимому, за счет частичного упрочнения начинающегося образовываться каркаса самой глины при постоянной прочности фазы оксида алюминия. При наличии фазы В в диапазоне $0.65 > V_B > 0.35$ прочность должна определяться устойчивостью твердого скелета обеих фаз. Действительно, мы наблюдаем резкое возрастание прочности образцов данных составов за счет существенного вклада образующегося устойчивого каркаса глины. Согласно теории, при более высоком содержании фазы В ($V_B > 0.65$) прочность преимущественно должна определяться лишь скелетом глины. При этом значения прочности образцов близки к прочности чистого монтмориллонита. Следует обратить внимание, что разброс в измеряемых величинах механической прочности исследуемых образцов гораздо больше для композитов с высоким содержанием глины. Это связано с большей неоднородностью частиц монтмориллонита по сравнению с частицами оксида алюминия. Таким образом, теория перколяции позволяет достаточно достоверно описать изменение прочностных свойств двухкомпонентной композиции оксид алюминия - монтмориллонит.

Заключение

Приготовление двухкомпонентной композиции оксид алюминия-монтмориллонит с регулируемыми характеристиками пористой структуры и прочностными свойствами является важным и необходимым этапом при разработке технологии получения современных высокоэффективных и стабильных катализаторов нефтепереработки. Результаты данной работы показывают, что взаимодействие

активированного монтмориллонита с исходным гидроксидом алюминия приводит к разрушению агрегатов последнего, в результате чего существенно уменьшается макропористость прокаленной системы и, как следствие, увеличивается механическая прочность композиции. Введение уже 20 вес. % монтмориллонита в композицию приводит к достижению средней прочности экструдатов до величины примерно 100-120 кг/см², что является достаточным для промышленных носителей. При этом можно исключить стадию кислотной пептизации из технологической схемы производства оксида алюминия, используемого в качестве адсорбента или носителя для катализаторов.

Проведенное детальное исследование текстуры композиций и ее изменений при варьировании состава с привлечением элементов теории перколяции позволяет прогнозировать текстурно-прочностные свойства материалов на их основе.

Авторы выражают признательность Давыдовой В.Ю. за проведение измерений прочности образцов.

Литература

1. Фенелонов В.Б., Дроздов В.А., Оккель Л.Г., Гуляева Т.И., Антоничева Н.В., Слюдкина Н.С. // Кинетика и катализ. - 1997. - Т.38, №3. - С.462.
2. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. - 1985. - V.57, №4. - P.603.
3. Фенелонов В.Б. // Научные основы приготовления катализаторов. Материалы Всесоюзного совещания. - Новосибирск, 1984. - С.130.
4. Shante V.K.S., Kirkpatrick S. // Adv. Phys. - 1971. - V.120. - P.325.

20.07.98 г.

Дроздов Владимир Анисимович - канд. хим. наук, доцент кафедры "Технология органических веществ" ОмГТУ, руководитель группы "Адсорбция", ст. научн. сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Доронин Владимир Павлович - канд. техн. наук, доцент кафедры "Технология органических веществ" ОмГТУ, руководитель группы "Целиотсодержащие катализаторы", в. научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Гуляева Татьяна Ивановна - инженер группы "Адсорбция" Омского филиала Института катализа СО РАН.

Сорокина Татьяна Павловна - младший научный сотрудник группы "Целиотсодержащие катализаторы" Омского филиала Института катализа СО РАН.

УДК 66.097.1

Г.В.Плаксин, О.Н.Бакланова, В.К.Дуплякин

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Описана разработанная и реализованная в опытном масштабе технология получения ассортимента углеродных изделий сложной геометрической формы на основе сибунита.

Пористые композиционные углеродные материалы достаточно широко используются в процессах адсорбции и катализа много лет. Одновременно создание новых композиционных углеродных материалов является динамично развивающейся областью благодаря новым данным научных исследований, углубляющих понимание их строения. В последнее время пристальное внимание уделяется синтетическому гранулированному композиту типа сибунит. Технология его получения состоит в осаждении пиролитического углерода на гранулированной матрице технического углерода нефтяного происхождения с последующей парогазовой активацией [1,2]. Сибунит нашел практическое применение в ряде важных каталитических процессов селективного гидрирования в качестве носителей катализаторов [3]. Области его применения как перспективного материала постоянно расширяются (медицина, электрохимия, экология). В связи с этим актуальным является получение из сибунита изделий сложной геометрической формы, эффективность использования которых в каталитических и адсорбционных процессах намного выше, чем гранулированных [4]. В данной статье приведены результаты конструирования углеродных носителей с разнообразной геометрической формой.

Для получения углеродных композитов использовали образцы промышленных марок технического углерода (ТУ) (П-514, П-702, П-803 и др.). Пластичные массы готовили из ТУ и дисперсионной среды, содержащей водорастворимые связующие. Изделия сложной формы получали методом экструзии на двухшнековом экструдере фирмы Leistritz (ФРГ) или гидравлическом прессе. На высушенный сформованный материал осаждали пиролитический углерод (ПУ) и подвергали продукт парогазовой активации. Аналитические исследования (V_{Σ} и $S_{\text{БЭТ}}$) выполнены с помощью автоматизированных приборов фирмы Carlo Erba (Италия).

Свойства, ассортимент и области применения углеродных изделий

Физико-химические свойства и текстура гранулированных углеродных материалов типа сибунит описаны ранее [5-8]. Эти синтетические материалы сочетают в себе достоинства графита (химическая стабильность, электропроводность и др.) со свойствами активных углей (высокие удельная поверхность и сорбционная емкость). Физико-химические свойства композитов в сравнении с активными углями приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства пористых углеродных материалов

Свойства пористых материалов	Углеродные композиты	Активные угли
Адсорбционная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	1.0-800	600-1800
Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$: V_{Σ}	0.2-1.2	0.2-1.2
	$V_{\text{микро}}$	0.2-0.6
	$V_{\text{мезо}}$	0.05-0.3
	$V_{\text{макро}}$	0.05-1.0
Средний радиус пор, нм	4-200	<1,5; >100
Содержание золы, % масс.	<1	>1-3
Прочность, $\text{кг}/\text{см}^2$	40-200	5-60

Отличительными чертами композитов являются высокие химическая чистота, механическая прочность, активность и срок службы приготовленных на их основе катализаторов, регулируемая удельная поверхность и воспроизводимая порис-

тая структура. Они имеют глобулярную структуру и содержат одну фазу графитоподобного углерода с $d_{002}=0.340-0.356$ нм, обладают высокими степенями ароматичности ($A=1$) и трехмерной упорядоченности ($\gamma=0.6-0.7$). Такие показатели обес-

печивают материалу высокую термическую стабильность (структурные характеристики практически не изменяются при термообработке в инертной среде вплоть до 1500 °С) и высокую химическую стойкость в окислительных средах, значительно превышающую стойкость активных углей на основе сырья растительного и каменноугольного происхождения.

Характерной особенностью композиционных материалов является отличный от активных углей тип пористой структуры. Если бипористая структура традиционных углей содержит микро- и макропоры, то углеродные композиты являются мезопористыми материалами. Объем мезопор достигает 0.2-0.8 см³/г. Подбором исходного сырья и условий получения можно регулировать положение максимума распределения мезопор в диапазоне 10-100 нм. Отдельные марки композитов имеют высокое содержание макропор (до 0.4-0.6 см³/г) с размером R=100-2000 нм и низкую удельную поверхность (до 1-10 м²/г). Такие материалы являются, по пористой структуре, аналогами широкопористых оксидных носителей, например α-оксида алюминия. Другие марки композитов могут иметь мезо-макропористую структуру с характерными размерами и распределением пор в указанных выше диапазонах. Для композитов характерно низкое содержание микропор размером 0.4-1.5 нм - обычное их содержание в материале не превышает 5 - 7 % суммарного объема пор.

Углеродные изделия обладают высокой химической чистотой, обычное содержание минеральных примесей не превышает 0.5-1.0 % масс. Основными источниками минеральных примесей являются углеводородное сырье и используемая в технологии вода. В случае применения в технологии реагентов и воды с низким солесодержанием, а также специальных технологических приемов могут быть получены композиты с содержанием золы 0.05-0.15 % масс.

Важнейшим достоинством композиционных материалов является высокая механическая прочность при раздавливании и истирании, которая значительно превышает уровень прочности известных углеродных пористых материалов, производимых традиционными методами. Уровень механической прочности определяется в первую очередь величиной удельной поверхности и суммарного объема пор. Так, для мезопористых композитов с объемом мезопор 0.4-0.8 см³/г значение прочности составляет 70-150 кг/см², для высокопористых материалов может снижаться до уровня 60-70 кг/см². Для макропористых материалов с высокими значениями объема пор и низкой удельной поверхностью значение показателя прочности достигает 200 кг/см², а в отдельных случаях - 500 кг/см².

Углеродные изделия могут быть изготовлены различной формы и размеров - экструдаты в виде цилиндра, трубочек, колец, трех-, четырехлистников, а также микроблоки и блочные изделия сотовой структуры. Ассортимент изделий приведен на рис 1 а. Толщина стенок в экструдатах, имеющих форму трубочек, колец и микроблоков, составляет от 0.5 до 3.0 мм. Микроблоки типа "тележное колесо" могут быть изготовлены с 4-8 каналами.

Углеродные блочные изделия сотовой структуры (рис.1 б) изготавливаются с сечением круглой, прямоугольной, треугольной или шестиугольной формы с ячейками размером (b) 1-5 мм треугольной или квадратной формы и толщиной стенки от 0.2 до 1.0 мм.

Форма		Размер, мм		
Блок	Ячейка	D	b	Lmax
	□ △	10-50	1-5	100-120
	△	20-50	1-5	100-120
	□ △	20-50	1-5	100-120
	□ △	20-50	1-5	100-120

Форма	Вид	Размер, мм	
		D	L
Экструдаты		1.5-8	3-10
		3-8	5-15
		5-8	8-15
		5-8	8-15
		5-8	8-15
Микроблоки		10-12	10-20
Блоки сотовой структуры		12-50	20-100

Рис. 1. Ассортимент углеродных изделий:
а) формованных, б) блочных сотовой структуры

Композиты нашли применение в катализе и адсорбции. В качестве адсорбентов они могут использоваться в медицине и фармацевтике, в пищевой промышленности, водоподготовке и очистке сточных вод, в гидрометаллургии цветных металлов.

Катализаторы на основе композитов высокоактивны в процессах гидрирования, ацетоксилирования, гидрохлорирования.

Таким образом, разработана и реализована в опытном масштабе технология получения ассортимента углеродных изделий сложной геометрической формы на основе сибунита. Достигнутый уровень освоения технологии позволяет получать разнообразные изделия с заданными основными характеристиками, такими как прочность, удельная поверхность, текстурные свойства, геометрическая форма и т.п. В настоящее время расширяется поиск областей применения новых углеродных материалов. Наряду с синтезом высокоэффективных катализаторов для химической и нефтехимической промышленности получены результаты, подтверждающие высокую эффективность формованных углеродных материалов в медицине - в качестве гемосорбентов, в электрохимии - в качестве проточных трехмерных электродов и в других областях.

Литература

1. Yermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V. at all. // Reakt. Kinet. Catal. Lett. - 1987. - V.33. - P. 435.

2. Pat. 4978649, US, 1990.

3. Семиколенов В.А. // Успехи химии. - 1992. - Т.61, вып.2. - С.320.

4. Островский Н.М., Мицуля Т.П., Дуплякин В.К. // Тез. докл. Всесоюз. конференции "Химреактор-10". - Куйбышев-Тольятти, 1989. - Т.2. - С.3-8.

5. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. // ХТТ. - 1990. - №2. - С.125.

6. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. // ХТТ. - 1990. - №4. - С.121.

7. Суrowикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. // ХТТ. - 1995. - №3. - С.62.

8. Likhobov V.A., Fenelonov V.B., Okkel L.G. at all. / Reakt. Kinet. Catal. Lett. - 1995. - V.54. - №2, P. 381-411.

20.07.98 г.

Плаксин Георгий Валентинович - канд. хим. наук, ст. научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Бакланова Ольга Николаевна - канд. техн. наук, научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Дуплякин Валерий Кузьмич - д-р хим. наук, директор Омского филиала Института катализа СО РАН.

УДК 541.183

О.Н.Бакланова, Г.В.Плаксин, В.Д.Дергачев, В.Ю.Давыдова

УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ ИЗ ТАРСКОГО ЛИГНИТА

Рассмотрены получение и свойства сорбентов на основе природного углеродсодержащего материала - лигнита. Показано, что данный материал обладает развитой пористой структурой и достаточной механической прочностью для использования его в системах водоподготовки и водоочистки.

Залежи углеродсодержащего материала - лигнита, встречающегося в Омской области, весьма велики. На сегодняшний день запасы разведанных пяти месторождений составляют 2,5 млн. тонн.

По предварительной оценке данный минерал может быть отнесен к слабометаморфизованным углям. Особенность таких углей состоит в том, что их сорбционный объем представлен в основном мезо- и макропорами при достаточно высокой прочности - 20 - 25 кг/см². Это позволяет использовать подобные материалы в качестве сырья для приготовления промышленных сорбентов путем минимальной предварительной обработки. Основными требованиями к качеству угля как промышленного сорбента являются величина удельной поверхности, превышающая 10 м²/г, и наличие в угле мезопор [1], что обеспечивает технологически приемлемую скорость процесса очистки фильтруемых речной или сточной вод, а также механическая прочность, достаточная для того, чтобы угольная мелочь не загрязняла очищаемую жидкость.

Лигниты Омской области, на наш взгляд, обладают указанными свойствами.

Проведенный литературный поиск по проблеме использования лигнита показал, что в России данный материал до настоящего времени не получил широкого распространения в качестве сырья для получения промышленных сорбентов. В то же время в зарубежной печати последних лет опубликован целый ряд статей [2-6], посвященных детальному изучению химического состава и сорбционных свойств лигнитов, и показана высокая эффективность лигнитных углей при сорбционной очистке воздуха и воды от нежелательных примесей, например бензола и аммиака [2]. Сообщается также, что в Северной Дакоте (США) [3] предполагается вложить более 900 тыс. долларов в организацию добычи лигнита и проведение исследований по получению углей на его основе с высокими сорбционными характеристиками.

Необходимо отметить тот факт, что в связи с продолжающимся загрязнением источников водо-

снабжения как химическими веществами, так и болезнетворными бактериями, а также с возрастанием требований к качеству питьевой воды большие количества углеродных адсорбентов требуются для очистки питьевой и сточных вод. В мировой практике производство адсорбентов для экологических целей достигает (развитые страны) 200-400 г на человека в год [9]. Россия адсорбенты для этих целей практически не производит, а основная часть производимых адсорбентов идет на технологические цели.

Однако несмотря на актуальность проблемы, дешевизну и доступность местного углеродсодержащего сырья, в Омске практически до последнего времени не проводились исследования процессов получения из него эффективных сорбентов, определения их физико-химических и текстурных свойств и полного тестирования полученных пористых материалов в модельных и реальных системах водоподготовки и водоочистки.

В связи с этим нами была поставлена задача получения сорбента на основе Тарского лигнита, для чего проведена предварительная оценка элементного состава данного материала и проверена возможность развития пористой структуры при сохранении прочностных показателей материала на уровне промышленных углеродных сорбентов.

С помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра VRA-30 был оценен качественный состав минеральной части (зола) лигнита и установлено,

что зола лигнита содержит много Fe и Ca, отмечено также наличие Al, Si, Ti и K и следов Sr, Zr и Mn. Для получения более точной количественной информации о составе данного материала требуются длительные специальные исследования. Общее содержание минеральной части в представленном образце лигнита составляет 48-49%.

Следующим этапом работы была оценка возможности получения сорбента на основе лигнита. Материал измельчался на шнековой дробилке и просеивался через сито 3 мм, после чего проводилась термообработка полученных гранул, приводящая к формированию в материале развитой пористой структуры. Режимы термообработки выбирались аналогично применяемым в промышленности при получении активных углей (из бурых и каменных углей, торфа и др.) [7]. Для готовых образцов был проведен анализ прочности и пористой структуры (результаты см. в табл. 1).

В этой же таблице для сравнения приведены справочные показатели углей БАУ и АБД [8]. БАУ получают из древесного угля-сырца методом парогазовой активации. Он рекомендован для локальной очистки питьевой воды (снаряжение бытовых фильтров типа "Родник"). Уголь АБД получают по упрощенной технологии из ископаемого сырья (каменного и бурого угля). Он предназначен для очистки природных, сточных и оборотных вод от растворенных органических веществ и соединений тяжелых металлов.

Таблица 1
Текстурно-прочностные характеристики лигнитных сорбентов и промышленных активных углей

Шифр образца	Содержание золы, %	Прочность, кг/см ²	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, V _Σ , см ³ /г	Насыпная плотность, г/см ³
235-1К	48	17,4	125	0,46	0,38
235-2К	49	17,3	209	0,44	0,41
БАУ	<7	11	800	1,65-1,80	0,17
АБД	<26	-	-	0,60-0,68	<0,48

Как свидетельствует материал таблицы, полученный сорбент обладает достаточно развитой пористой структурой, суммарный объем пор составляет 0,44-0,46 см³/г, причем за счет изменения режимов карбонизации можно получить пористый продукт с различной величиной удельной поверхности (120 - 209 м²/г). При этом механическая прочность гранул сохраняется на уровне 17 кг/см².

Дополнительная обработка образца 235-2К в окислительной атмосфере, так называемая активация, увеличивает V_Σ до 0,68 см³/г, однако механическая прочность при этом снижается и составляет 9,9 кг/см².

Сравнение текстурно-прочностных характеристик опытных лигнитовых образцов с промышленными углями показывает следующее. Суммарный объем пор углей на основе лигнита несколько меньше, чем у угля АБД, и значительно ниже суммарного объема пор древесного угля БАУ. Прочность лигнитового угля, определенная на приборе МП-9С, составляет 15-17 кг/см², что несколько выше прочности гранул БАУ (11 кг/см²), определенной по этой же методике. Определение прочности гранул угля АБД на приборе МП-9С не проводилось. Содержание золы в лигнитовых углях почти

в 2 раза превышает допустимое содержание золы в угле АБД.

По выбранным режимам изготовлен опытный образец сорбента в количестве 250 г с удельной поверхностью $S = 159 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор $V_{\Sigma} = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$, прочностью $\delta_{\text{ск}} = 20,7 \text{ кг}/\text{см}^2$, который передан АО "Водоканал" для проведения модельных испытаний лигнитового угля по оценке сорбционной емкости при очистке воды от нежелательных примесей и выдачи заключения об эффективности работы данного материала в процессах водоподготовки и водоочистки.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Оценен элементный состав углеродсодержащего материала - лигнита, встречающегося на севере Омской области, и установлено, что представленный образец лигнита имеет высокое содержание материальных веществ (48-49 %), состоящих в основном из солей железа и кальция.

Показана принципиальная возможность получения пористого и прочного материала в виде гранул диаметром 1-3 мм с удельной поверхностью 125-209 $\text{м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор 0,44-0,46 $\text{см}^3/\text{г}$ и прочностью 15-20 $\text{кг}/\text{см}^2$. Уровень текстурно-прочностных показателей, достигнутый при обработке лигнита, позволяет предположить, что данный материал может быть эффективен при использовании его в качестве сорбента в технологии водоподготовки и при очистке сточных вод.

Литература

1. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности // Тезисы докладов. - Пермь, 1991. - С.110-112.

2. Yosslef A.M., El.-Hakam S.A. - Indian J. Technol. - 1992. - V.30, № 10. - P.496-500.

3. Новости по углю из США //Engineering and Mining Journal. - 1995. - V.196, №.3. - P. 16D, 16F.

4. Структура и химические свойства лигнита. Yuriim Yuda, Alf. Nursen //Fuel Sci. and Tehcnol. Int.- 1994. - V.12, №.7-8. - P. 1115-1129.

5. Gupta R. Добыча лигнитов в Индии - блестящие перспективы //The Jndian Mining and Engineering J. - V.31, №8. - P.11-19.

6. Durusoy J., Ozbos T, Tanyolac A. Биообесщивание некоторых турецких лигнитов с помощью "Sulfolobus solvataricus" // Energy and Fuels. - 1992. - V.6, № 6. - P.804-808.

7. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. - М.: Химия, 1978. - 190 с.

8. Угли активные: Каталог. - НИИТЭХИМ, 1990. - 24 с.

9. Передерий М.А., Казаков В.А. Очистка сточных вод на буроугольных адсорбентах // Химия твердого топлива. - 1994. - №6. - С. 79-85.

20.07.98 г.

Бакланова Ольга Николаевна - канд. техн. наук, научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Плаксин Георгий Валентинович - канд. хим. наук, старший научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Дергачев Владимир Дмитриевич - начальник Омской геолого-разведочной экспедиции.

Давыдова Валентина Юрьевна - инженер Омского филиала Института катализа СО РАН.

УДК 541.18. 047

Г.В.Плаксин, О.Н.Бакланова, В.А.Левицкий

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ САПРОПЕЛЕЙ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Дается оценка возможности получения сорбентов из сапропелей месторождений Омской области, определяются их физико-химические свойства и области применения.

Сегодня экологическая ситуация в Омске оценивается как кризисная. Продолжается интенсивное загрязнение окружающей природной среды газообразными, жидкими и твердыми отходами производства и потребления. Спад производства не повлек снижения загрязнений окружающей среды. Предприятия энергетики, нефтепереработки, нефтехимии, машиностроения являются экологически опасными объектами по выбросу загрязняющих веществ в атмосферу и водную среду [1, 2].

Одна из основных проблем охраны среды обитания человека - проблема охраны от загрязнения водных ресурсов, обеспечения качества питьевой

воды. Среди методов, успешно используемых для ее решения, можно отметить сорбционную очистку воды на углеродных сорбентах. В настоящее время сорбционные методы водоподготовки, очистки и доочистки питьевой, природной, технической и сточных вод достаточно широко применяются в России и за рубежом. Активные угли (АУ) наиболее эффективны при извлечении из воды веществ растворенных в ней в молекулярной форме углеводов и нефтепродуктов, ПАВ и красителей, токсичных веществ. АУ как неполярные сорбенты используются для удаления практически всех пестицидов (хлор- и фосфорорганических), ин-

тенсификации процессов химической и биологической очистки воды. В материалах о состоянии окружающей природной среды Омской области отмечено, что для решения проблем водоподготовки и очистки воды необходимо применять сорбционные методы ее очистки на активных углях [3].

В то же время высококачественные синтетические углеродные сорбенты из растительного, нефтяного и каменноугольного сырья являются достаточно дорогими материалами, чем и обусловлена, главным образом, высокая стоимость сорбционной очистки воды на углеродных сорбентах. Поэтому использование высококачественных активных углей для очистки воды в большинстве случаев экономически нецелесообразно. Эта проблема может быть решена или путем многократного применения регенерированного АУ или дешевых углеродных сорбентов, получаемых из дешевого природного органического сырья, а также промышленных или бытовых отходов. Чрезвычайно дешевое сырье (использованные шины, сельскохозяйственные отходы и др.) позволяет получать сорбенты для одноразового их применения в процессах очистки. Наряду с высокой стоимостью, другими факторами, сдерживающими широкую промышленную реализацию процессов сорбционной очистки, являются малые объемы производства и недостаточный ассортимент сорбционных материалов с необходимыми свойствами.

Территория Омской области богата природным органическим сырьем (торф, лигнит, сапропели), которое может быть использовано для получения сорбентов. Особое значение в качестве потенциального сырья для различных отраслей народного хозяйства имеют сапропели – возобновляемое природное органическое сырье. Процессы накопления сапропелей происходят и сейчас, причем для многих водоемов они приобретают прогрессирующее значение. Разведанные запасы сапропелей Омской области оцениваются в 186 млн. тонн, в 157 месторождениях осуществляется их промышленная добыча. Сапропели достаточно широко применяются в различных отраслях промышленности (производство строительных, тепло-звукоизоляционных материалов, наполнителей бетонов и пр.), сельском хозяйстве (кормопроизводство, удобрения), медицине (бальнеология, фармацевтика) [4]. Немаловажно значение сапропелей, особенно малозольных, как сырья для химической переработки. Наиболее предпочтительна комплексная переработка сапропелей термическими и химическими методами с целью полного использования их органической массы. Однако вследствие дешевизны сырья и возобновляемости ресурсов в отдельных случаях возможна термическая переработка для получения твердых углеродсодержа-

щих продуктов. Известна термическая переработка сапропелей с целью получения жидких органических продуктов и полукокса [5]. Полукоксы в данном случае предлагается применять в качестве дешевого топлива.

Данная статья посвящена оценке возможности получения сорбентов из сапропелей месторождений Омской области, определению их физико-химических свойств и возможных областей применения.

Для приготовления сорбентов использовались образцы сапропелей оз. Молодавское и оз. Б.Артев без предварительной отмывки минеральных веществ и отделения механических минеральных примесей. Образцы сорбентов № 1 и № 2 готовились в процессе термообработки сапропелей в контролируемых газовых средах в диапазоне температур 500-850 °С. Перед термообработкой сапропели подвергались предварительной обработке для удаления влаги. Сорбенты № 1 приготовлены из предварительно замороженных, сорбенты № 2 – из интенсивно просушенных в специальных условиях сапропелей. Сорбенты № 3 готовили в процессе интенсивной термообработки в специальных условиях в диапазоне температур 105-200 °С. Физико-химические свойства сорбентов № 1 и № 2 приведены в табл. 1.

Удельная поверхность сорбентов ($S_{уд}$) определялась по термодесорбции аргона на хроматографической установке "Цвет 211", пористая структура исследовалась на автоматизированных приборах Sorptomatic-1900 и Porosimeter-2000 (фирмы Fisons, Италия). Сорбционная емкость по метиленовому голубому определялась по ГОСТ 4454-74 с использованием спектрофотометра SPEKOL 11 (фирмы Carl Zeiss JENA, Германия), суммарный объем пор - по влагоемкости.

Обсуждение результатов

Химический состав и прочностные свойства

Образцы углеродных сорбентов содержат до 35-60 % мас. минеральных примесей – золы, остальное - углерод. Качественный анализ состава золы показал наличие в ней следующих элементов: железа, кальция, калия, марганца, титана, циркония, кремния, хрома, никеля, цинка и алюминия. Предварительная подготовка сапропелей (промывка водой и отделение механических примесей) перед карбонизацией, вероятно, позволит снизить уровень зольности в конечном продукте. Негранулированные сорбенты обладают низким уровнем прочности (до 10 кг/см²), сорбенты, приготовленные в виде гранул или экструдатов, обладают прочностью, сравнимой с прочностью промышленных сорбентов (до 40-50 кг/см²).

Термообработка сапропелей приводит к формированию пористой структуры. Сорбенты № 1 и № 2

Таблица 1

Свойства углеродных сорбентов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Активность по метиленовому голубому, мг/г
№1	88	0.476	50-70
	243	0.454	
	276	0.728	
№2	78	1.014	80-100
	121	1.771	

имеют высокий уровень суммарного объема пор (0,45-1,77 см³/г). Удельная адсорбционная поверхность составляет 78-276 м²/г. Дополнительная активация водяным паром позволяет увеличить удельную поверхность до 500 – 600 м²/г. Адсорбционная активность по метиленовому голубому (50 – 100 мг/г) сапропелевых сорбентов находится на уровне промышленных активных углей (например, БАУ – 70-100 мг/г).

Сорбенты №3 гидрофобны, обладают низкой плотностью (0,08 г/см³), высокими плавучестью и нефтеемкостью (7-10 г/г).

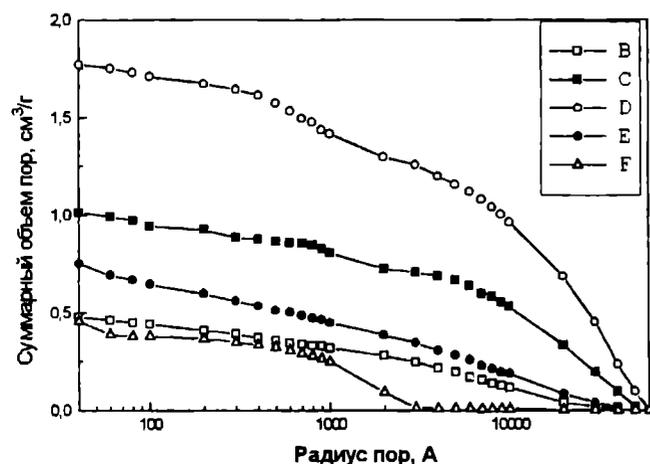


Рис. 1. Интегральные кривые распределения объемов пор по размерам в образцах № 1 (В,Е), № 2 (С, D)

Текстурные характеристики

Углеродные сорбенты имеют развитую пористую структуру с высокой долей мезо- и макропор: 80-95 % от суммарного объема пор (рис. 1).

Сорбенты, полученные после стадии карбонизации при $t=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (В,Е), практически не содержат микропор. Сорбенты, полученные из предварительно замороженных сапропелей (В), обладают меньшим объемом пор в сравнении с сорбентами, полученными из интенсивно просушенных сапропелей (С). Активация водяным паром (Е и D соответственно) позволяет не только увеличить сум-

марный объем пор, но и сформировать микропоры (для № 1-0,06-0,08, № 2 – 0.10-0.14 см³/г). Измельчение сорбентов с последующей формовкой (F получено из В) дает возможность изменить распределение пор по размерам.

Углеродные сорбенты из сапропелей (№ 1,2) могут быть использованы в качестве дешевых одноразовых сорбентов в процессах водоподготовки и очистки сточных вод от органических веществ и нефтепродуктов средней и высокой молекулярной массы, ПАВ, красителей, пестицидов, для интенсификации процессов химической и биологической очистки воды. Возможно их применения как сорбентов с развитой мезо- и макропористой структурой, в качестве носителей для приготовления нанесенных сорбентов, перспективных для извлечения примесей и загрязнений ионного характера из растворов, природных и сточных вод, стоков гальванических и электрохимических производств, извлечения и концентрирования ионов тяжелых металлов (например, U, As, Cr, Mn, Sr, Zr и др).

Сорбенты № 3 могут быть использованы для сбора нефти с поверхности водоемов и рекультивации почв, загрязненных нефтепродуктами. Опытная партия сорбентов № 3 была испытана (в сравнительных испытаниях отечественных и зарубежных сорбентов) в 1995 г. на р. Иртыш при сборе нефтепродуктов с поверхности воды и по своим техническим характеристикам не уступала отечественным и зарубежным сорбентам такого класса.

Литература

1. Файков Л. Основные экологические проблемы Омской области // Природа Прииртышья. - 1995. - № 1. - С. 22-23.
2. Социально экологическое оздоровление территории Омской области // Природа Прииртышья. - 1997. - №2. - С.2-9.
3. Состояние окружающей природной среды Омской области в 1995 году. - Омск, 1996. - С.51.
4. Лопотко М.З. Озера и сапропели. - Минск, 1978. - С.31-36.

5. Бракш Н.А., Долбиня М.Я., Дубава Л.К. Основные направления химической переработки сапропелей // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве. - Минск: Наука и техника, 1976. - С.172-175.

20.07.98 г.

Плаксин Георгий Валентинович - канд.хим. наук, старший научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Бакланова Ольга Николаевна - канд. техн. наук, научный сотрудник Омского филиала Института катализа СО РАН.

Левицкий Виктор Александрович - директор МП "Вега".

УДК 547.221

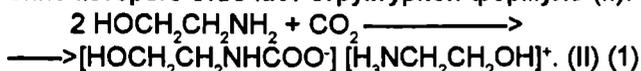
В.П.Талзи, С.В.Игнашин, М.А.Плеханов, А.А.Фербер ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ МОНОЭТАНОЛАМИНА В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ ЯМР

Определены основные примеси в составе абсорбата на основе водного раствора моноэтаноламина, используемого для очистки газов на нефтеперерабатывающих предприятиях. Приводятся причины ухудшения эксплуатационных свойств абсорбата, связанные с образованием поверхностно-активных веществ при разложении тиокарбамата, получаемого при взаимодействии моноэтаноламина с двуокисью углерода и сероводородом.

Водные растворы моноэтаноламина (I) применяются в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки газов от сероводорода и двуокиси углерода. После поглощения кислых примесей - H_2S , CO_2 , COS из очищаемых газов раствор амина (I) подвергается термической регенерации, выделяя хемосорбированные газы при $\sim 120^\circ C$. Эксплуатация некоторых узлов газоочистки значительно осложняется вследствие вспенивания абсорбата.

Естественно предположить, что растворы регенерированного амина (I) могут содержать примеси поверхностно-активных веществ, которые способствуют образованию устойчивой пены. В связи с этим возникла необходимость поиска причины образования примесей-пенообразователей и методов очистки от них растворов амина (I). Для этой цели состав растворов амина (I), отобранных на различных узлах газоочистки, был проанализирован методом ЯМР 1H и ^{13}C .

Как и следовало ожидать, основной примесью в исследуемых растворах является карбамат, строение которого отвечает структурной формуле (II):



Карбамат (II) был идентифицирован методом ЯМР 1H и ^{13}C в ряде исследуемых растворов как на основании приведенных в литературе параметров спектров ЯМР аналогичных соединений [1], так и с помощью встречного синтеза соединения (II) при пропускании двуокиси углерода через 10-процентный раствор амина (I) (табл. 1). Спектр ЯМР 1H карбамата (II) (рис. 1) характеризуется двумя сигналами метиленовых протонов только анионной части структуры (II) (дуплет триплетов (NHCH_2)-3.2 мд и триплет (OCH_2)-3.7 мд). Поглощение катионной части карбамата (II), как было показано в [1], совпадает с поглощением амина в

результате быстрого в масштабах времени ЯМР ($<10^{-3}$ с) протонного обмена.

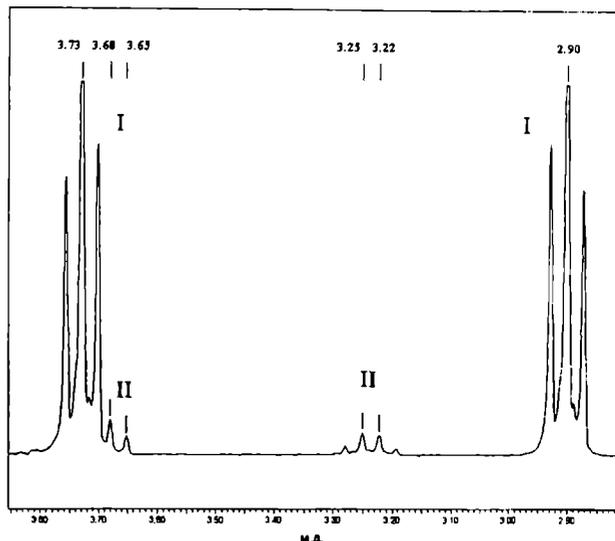


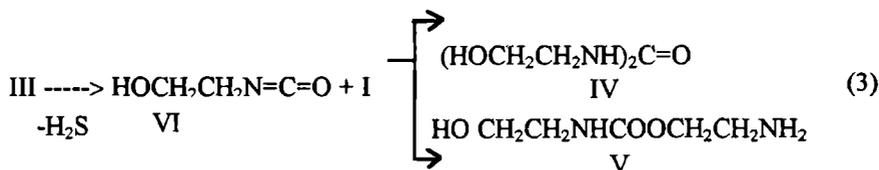
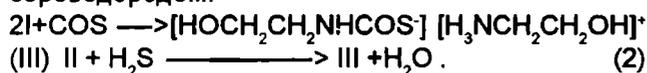
Рис. 1. Фрагмент спектра ЯМР 1H регенерированного раствора моноэтаноламина (римскими цифрами обозначены сигналы соединений в соответствии с табл. 1)

Как оказалось, проблемы, связанные со вспениванием абсорбата в колоннах газоочистки, возникают в тех случаях, когда используемый 10-15-процентный раствор регенерированного амина (I) содержит 1-4% соединения (II). Нет оснований предполагать, что карбамат (II) обладает свойствами пенообразователя, каковыми являются, например, мыла или белки, однако ему могут сопутствовать другие примеси с поверхностно-активными свойствами, имеющие более низкую концентрацию.

В результате анализа методом ЯМР 1H и ^{13}C не удалось обнаружить и идентифицировать каких-либо примесей в свежеприготовленных растворах

амин (I), а также в образцах заводского абсорбата, не содержащих соединения (II). В то же время растворы амина (I) с концентрацией карбамата (II) 1-4 % содержат ряд дополнительных примесей. Качественный и количественный состав примесей для одного из образцов регенерированного абсорбата с высоким содержанием карбамата (II) приведен в табл. 1.

Одна из этих примесей представляет собой тиокарбамат (III), образующийся при взаимодействии амина (I) с сероокисью углерода, которая всегда содержится в смеси CO_2 , H_2S . Другой путь получения соединения (III) - реакция карбамата (II) с сероводородом.



Действительно, сигналы в спектрах рассматриваемых растворов, которые согласно литературным данным [1] могут быть отнесены к соединениям (IV, V) (табл. 1), имеют приблизительно такую же интенсивность, как сигналы тиокарбамата (III). Благодаря наличию в молекуле уретана (V) метиленовой группы структурного фрагмента COOCH_2 , поглощающей в более слабом поле (3.9 мд ЯМР ^1H), чем

Тиокарбамат (III) был идентифицирован методом ЯМР ^{13}C с учетом приведенных ранее спектров аналогичных соединений (табл. 1) [1]. Его содержание в растворах нетрудно оценить по интенсивности сигнала метиленовых протонов структурного фрагмента CH_2NHCOS , поглощающего в более слабом поле (3.4 мд ЯМР ^1H) по сравнению с аналогичной группой карбамата (II) (3.2 мд) (рис. 2).

Известно, что в отличие от карбамата (II), для превращения которого в соответствующую мочевины требуется высокое (~ 50 атм.) давление, тиокарбамат (III) может давать мочевины (IV) или уретан (V) при обычном давлении и температуре в результате приведенной ниже реакции 3, идущей через промежуточный изоцианат (VI) [2].

соответствующая метиленовая группа амина (I) (3.75 мд), возможна количественная оценка содержания этой примеси (рис. 2, табл. 1).

Еще две примеси, надежно идентифицированные в рассматриваемых регенерированных абсорбатах методом ЯМР ^{13}C с учетом спектров соответствующих индивидуальных веществ, представляют собой диэтаноламин (VII) и триэтаноламин (VIII) (табл. 1).

Таблица 1

Состав образца регенерированного раствора моноэтанолamina, по данным ЯМР

Соединение	Отнесение сигналов ЯМР ^{13}C , δ мд				Содержание, %
	NCH_2	CH_2OH	COX , $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$	COOCH_2	
I	43.89	63.57			13
II	44.93	63.00	166.1		4
III	49.27	62.42	175.3		0.5
IV	43.14	61.41	*		0.2**
V	41.52 43.59	61.60	*	66.07	0.3
VII	51.44	59.71			0.4**
VIII	56.70	59.23			0.5**

Примечание. * сигналы не наблюдаются из-за малой концентрации соответствующих соединений.

** Дана оценка по сравнительной интенсивности сигналов ЯМР ^{13}C .

Метиленовая группа структурного фрагмента CH_2N веществ (VII, VIII) дает сигнал в более сильном поле (2.8 мд ЯМР ^1H), чем соответствующая группа амина (I) (2.9 мд), что позволяет получить количественную оценку суммарного содержания

аминов (VII, VIII) (рис.2, табл. 1). Относительная интенсивность рассмотренного сигнала 2.8 мд веществ (VII, VIII) в спектрах ЯМР ^1H различных образцов абсорбата увеличивается параллельно с ростом интенсивности поглощения тиокарбамата

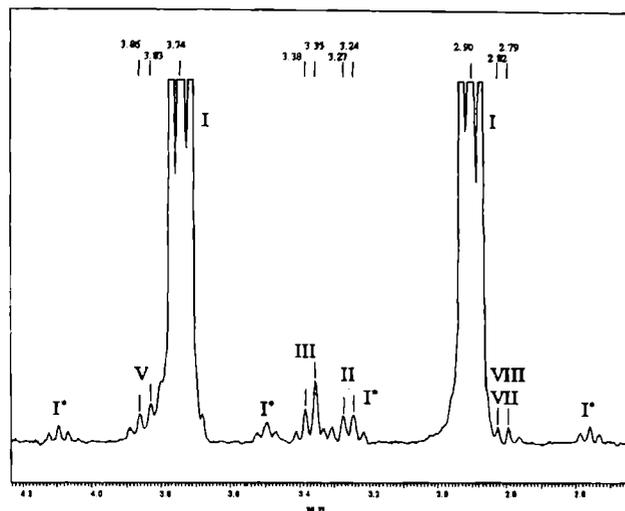
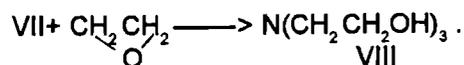
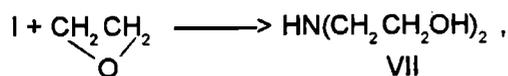
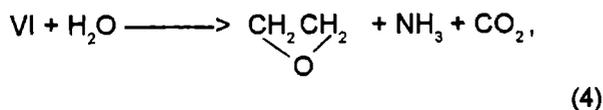
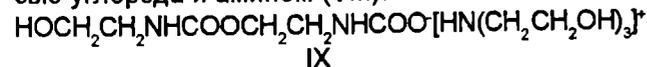


Рис. 2. Фрагмент спектра ЯМР ^1H образца абсорбата на основе водного раствора моноэтаноламина (римскими цифрами обозначены сигналы соединений в соответствии с табл. 1).

(III). Поэтому, вероятно, образование аминов (VII, VIII) тоже связано с превращениями тиокарбамата (III), а именно с приведенным ниже гидролизом изоцианата (VI) и последующим оксиметилированием амина (I).



Помимо сигналов основных примесей, приведенных в табл. 1, спектр ЯМР ^{13}C рассматриваемых регенерированных абсорбатов содержит несколько сигналов меньшей интенсивности неидентифицированных веществ. Среди этих веществ может быть, например, соединение (IX), образующееся при взаимодействии уретана (V) с двуокисью углерода и амином (VIII):



Соли карбоновых кислот с триэтаноламином используются в качестве пенообразователей в шампунях. С другой стороны, белковые пенообразователи содержат полиамидные фрагменты, моделируемые в некоторой степени структурами, подобными соединению (IX). Таким образом, хотя нам не удалось идентифицировать поверхностно-активные вещества, ухудшающие эксплуатационные свойства абсорбата на основе амина (I), с высокой вероятностью они представляют собой соединения

IV, V или вещества, образующиеся в результате их дальнейших превращений, подобных реакциям (1)-(4). Это утверждение согласуется с низкой рабочей концентрацией высокоэффективных эмульгаторов, используемых в промышленности ($\sim 10^{-3}\%$).

В связи с вышесказанным по данным ЯМР нельзя достоверно определить эффективность того или иного метода очистки абсорбата от пенообразующих примесей. Однако было замечено, что использование для очистки абсорбата активированного угля практически не изменяет содержание в нем примесей (II-VIII). В то же время в спектрах ЯМР дистиллята, полученного в результате вакуумной разгонки регенерированного абсорбата, в качестве примеси наблюдали только карбамат (II) с уменьшенной в два раза по сравнению с исходным раствором концентрацией.

Экспериментальная часть

Образцы растворов моноэтаноламина были предоставлены центральной лабораторией Омского нефтеперерабатывающего завода. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре AC-200P фирмы "Bruker" в Омском филиале Института катализа. Резонансная частота для ядер ^1H и ^{13}C составила 200.130 и 50.320 МГц соответственно. Длина импульса - 1 и 10 мкс, ширина спектра - 3000 и 15000 Гц, время между импульсами - 5 и 12 с соответственно. В качестве эталона использовался тетраметилсилан ($d=0$ мд. для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C).

Выводы

Вспенивание растворов моноэтаноламина, используемых в качестве абсорбата в системах газоочистки на нефтеперерабатывающих предприятиях, связано с накоплением поверхностно-активных примесей, образующихся в результате превращений веществ, получаемых при разложении тиокарбамата - продукта взаимодействия моноэтаноламина с двуокисью углерода и сероводородом.

Адсорбционная очистка регенерированных растворов моноэтаноламина от примесей менее эффективна, чем дистилляция.

Литература

1. Савин В.П., Талзи В.П., Бек Н.О. // ЖОрХ. 1984. - Т. 20, вып. 9. - С. 1842-1851.
2. Reid E.E. Organic Chemistry of Bivalent Sulphur. Chem. publish., 1962. - P. 196.

20.07.98 г.

Талзи Валентин Павлович - канд. хим. наук, научный сотрудник Омского филиала Объединенного Института катализа СО РАН.

Игнашин Сергей Викторович - аспирант, Омский филиал Объединенного института катализа СО РАН.

Плеханов Михаил Анатольевич - зам. начальника ЦЗЛ ОАО "Омский НПЗ".

Фербер Алексей Адольфович - инженер ОАО "Омский НПЗ".

УДК 541.183.26

И.А.Кировская, Т.В.Ложникова, О.П.Азарова,
Н.Г.Скворцова, П.Е.Колосов**АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ТИПА А²В⁶ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКСИДУ УГЛЕРОДА**

В поисках новых материалов для электрических сенсоров–датчиков экологического назначения выполнены исследования, включающие получение пленок ZnSe, CdS вакуумным термическим напылением, проведен их рентгеноструктурный анализ, изучены адсорбции СО–токсичного компонента технологических и окружающей сред с использованием метода резонансного пьезокварцевого взвешивания, термодинамического и кинетического анализов.

Работа выполнена в плане поиска новых материалов для создания электрических сенсоров–датчиков на СО–токсичный компонент технологических и окружающей сред (газовых выбросов автотранспорта, ТЭЦ, ГРЭС, предприятиями химического, нефтехимического и других профилей, прилегающих к ним загрязненных зон).

Поскольку электрические сенсоры–датчики относятся к адсорбционно–полупроводниковому типу, решение поставленной задачи в значительной мере определяется полнотой информации о физико–химических свойствах (прежде всего адсорбционных) поверхности полупроводников (и соответствующих границ раздела).

С учетом вышесказанного изучена адсорбция СО на полупроводниках А²В⁶, представители которых в определенных условиях обнаружили высокую активность и селективность [1–3].

Экспериментальная часть

Объекты исследования–пленки ZnSe, CdS получали в динамическом вакууме ($1,33 \cdot 10^{-2}$ – $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) термическим напылением на электродные площадки кварцевых резонаторов при температуре конденсации 298 К.

Толщину пленок рассчитывали из условий напыления по формуле

$$d = M \sin \theta / (4\pi R^2 \rho),$$

где M – навеска образца, R – расстояние от испарителя до подложки, ρ – плотность образца, θ – угол испарения.

Средняя толщина пленок составляла 1 – 3 мкм.

Об их структуре судили по рентгенограммам, которые снимали на установке ДРОН–3 в отфильтрованном Си–излучении в области брегговских углов $2\theta = 10 - 130^\circ$. Обработка рентгенограмм производилась по методике, описанной в [4,5].

Моноксид углерода, используемый в качестве адсорбата, получали каталитическим разложением в вакууме муравьиной кислоты с последующей очисткой выделяющегося газа по стандартным методикам [6]. Чистоту газа определяли методами масс- и ИК- спектроскопических анализов.

Для изучения адсорбции использовали метод

резонансного пьезокварцевого микровзвешивания [7]. Датчиком массы служил кварцевый пьезоэлемент в форме линзы АТ–среза с собственной частотой 5,5 МГц (его электродная площадка, как уже отмечалось, служила подложкой при напылении пленок). Стабильность частоты во время опыта имела порядок 10^{-4} отн. ед. Массу адсорбированного вещества определяли по формуле

$$\Delta m = (\rho NS / f_0^2) \Delta f$$

где ρ – плотность кварца (2650 кг/м^3), N – частотный коэффициент кварцевой пластины (для Т–среза $1,67 \text{ кг} \cdot \text{ц} \cdot \text{м}$), S – геометрическая поверхность электродов, f_0 – собственная частота колебаний кварцевой пластины, Δf – изменение частоты колебаний.

Для измерения массы адсорбированного вещества использовали метод сравнения частоты измерительного кварца до и при адсорбции. Были предусмотрены необходимые меры для учета влияния гидростатического давления, стабильного поддержания и точного измерения (до $\pm 0,5 \text{ К}$) температуры, устранения погрешностей, вносимых температурными изменениями частоты резонатора, изменениями теплопроводности и вязкости газовой среды.

Перед измерениями образцы (пленки) подвергали термовакуумной обработке в соответствующем для каждого из них режиме, выбор которого определялся физико–химическими свойствами адсорбентов и пьезокварцевых резонаторов.

Относительная ошибка адсорбционных измерений не превышала 2 % при удовлетворительной воспроизводимости результатов, которую проверяли дублированием опытов.

Результаты эксперимента

Расчеты межплоскостных расстояний и рентгенограммы пленок CdS, ZnSe (табл. 1, рис. 1) свидетельствуют о несколько различной структуре исходных поликристаллических порошков и пленок. В порошках присутствуют обе возможные модификации: и структура типа вюрцита, и структура типа сфалерита, в то время как пленки имеют кубическую структуру К4 (типа сфалерита) и преимущественную ориентацию вдоль нормали к плоскости [1,1,1].

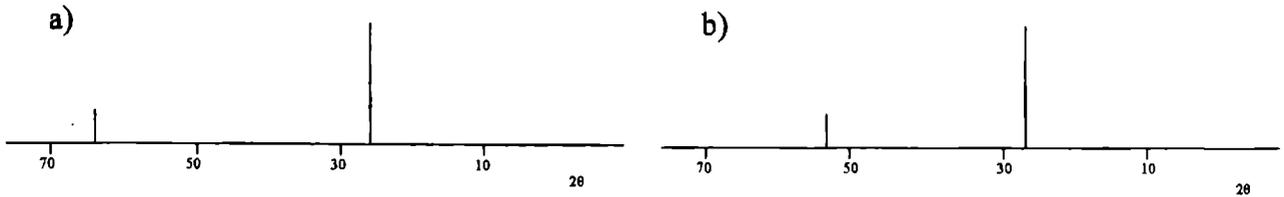


Рис. 1. Штрих-диаграммы пленок ZnSe(a) и CdS(б) после вычетов рефлексов подложки

Таблица 1

Некоторые межплоскостные расстояния, брэгговские углы (2θ) и индексы плоскостей для ZnSe, CdS

№о б р а з е ц	2θ	d/n (э к с п.), Å	d/n (т а б л.), Å	(hkl)
1. П л е н к а ZnSe	27,10	3,270	3,270	(111)
	66,35	1,404	1,415	(400)
2. П л е н к а CdS	26,33	3,384	3,360	(111)
	54,5	1,683	1,683	(222)

Количества адсорбированного монооксида углерода на изученных образцах составляют величины порядка 10^{-5} - 10^{-3} моль/м² (10^{-7} - 10^{-5} кг/м²) с тенденцией роста в последовательности $a_{CdS} \rightarrow a_{ZnSe}$.

На рис.2-5 приведены типичные изобары, равновесные и кинетические изотермы адсорбции CO. Внешний вид изобар указывает на наличие неактивированной адсорбции при температурах ниже комнатных (20-30°C) и активированной при более высоких температурах. Последняя на CdS переходит в обратимую химическую адсорбцию при 413 К.

Равновесные изотермы адсорбции (рис.5) описываются преимущественно уравнением Лэнгмюра [1,7].

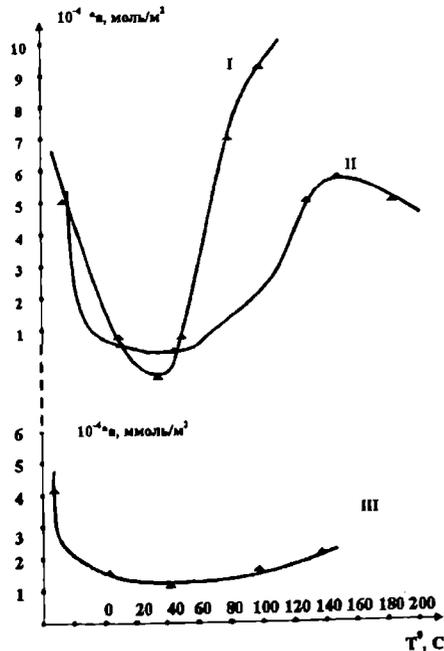


Рис.2. Изобары адсорбции оксида углерода на пленках ZnSe (II, $p_0=8,6$ Па), CdS (I, $p_0=8,6$ Па) и порошке ZnSe (III, $p_0=94$ Па)

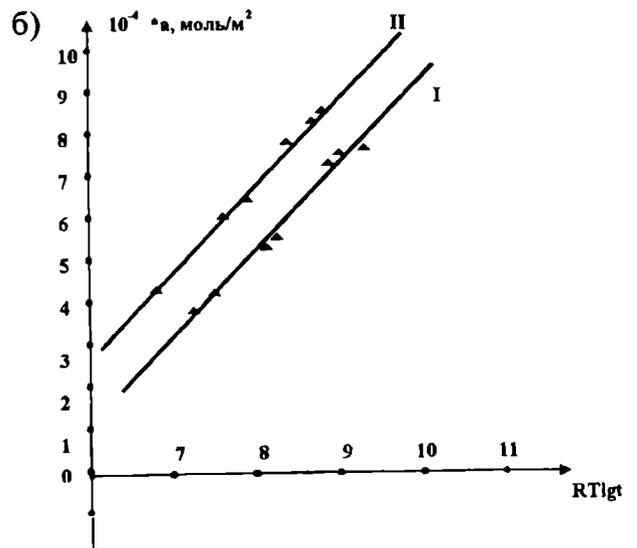
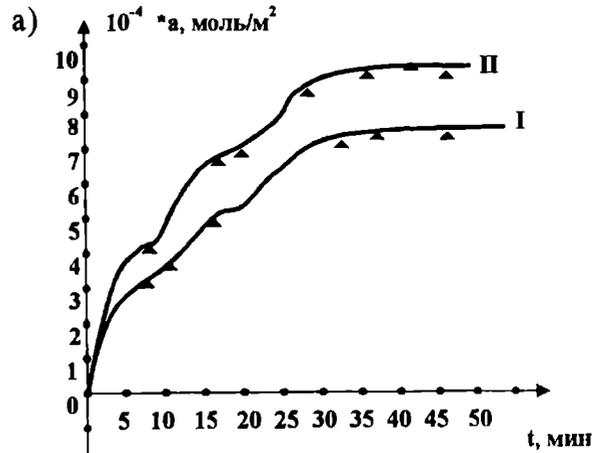


Рис.3. Кинетические изотермы адсорбции оксида углерода на пленке ZnSe(a) при $p_0=8,6$ Па, температурах I-343 К; II - 363 К и их спрямляемость в логарифмических координатах (б)

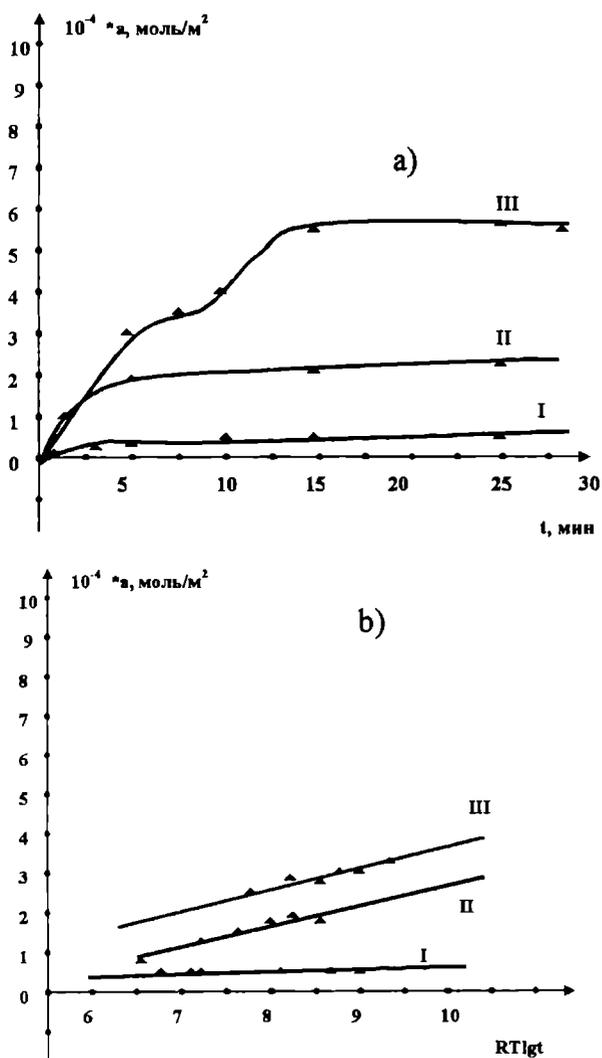


Рис.4. Кинетические изотермы адсорбции оксида углерода на пленке CdS (а) при $p_0=8,6 \text{ Па}$, температурах I - 353 К, II - 388 К, III - 413 К и их спрямляемость в логарифмических координатах (б)

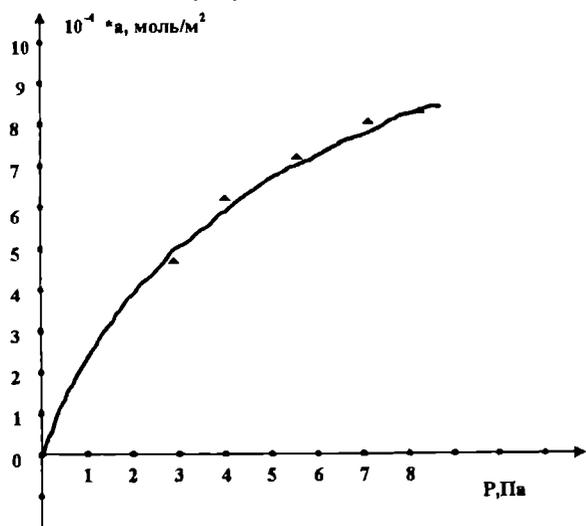


Рис.5. Равновесная изотерма адсорбции СО на пленках ZnSe при температуре $T = 363 \text{ К}$

Кинетические изотермы адсорбции (рис.3,4), свидетельствующие о росте скорости адсорбции с температурой, удовлетворительно спрямляются в логарифмических координатах уравнения Рогинского – Зельдовича – Еловича [7]. Это позволило рассчитать средние значения энергии активации адсорбции (E_a) при различных температурах и заполнениях поверхности: $T=305-413 \text{ К}$; $a=(0,7-10) \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2$. В данных условиях на обоих адсорбентах они изменяются в пределах 17-30 кДж/моль и увеличиваются с заполнением поверхности адсорбента (рис.6).

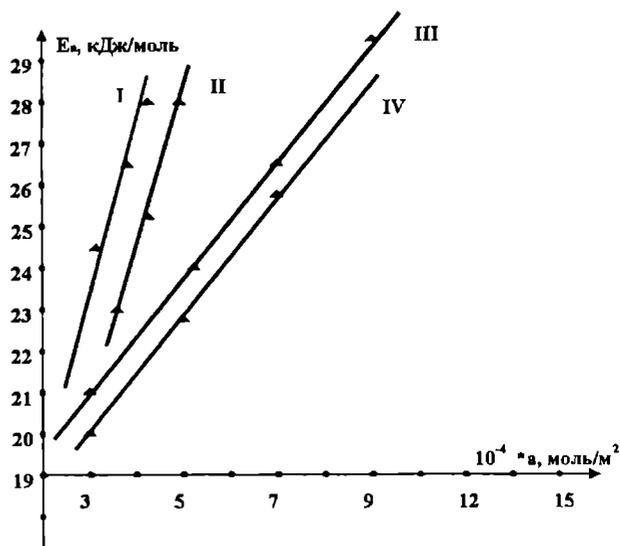


Рис.6. Зависимость энергии активации адсорбции СО на пленках CdS при температурах I - 388 К, II - 413 К и ZnSe при температурах III - 343 К, IV - 363 К от заполнения поверхности

Теплоты химической адсорбции СО, рассчитанные с использованием уравнений Клапейрона-Клаузиуса (для нисходящих участков изобар) и предложенного одним из авторов [1,7], при различных температурах и заполнениях поверхности составляют 10-23 кДж/моль. С ростом заполнения поверхности они падают.

При сопоставлении адсорбционных характеристик пленок и ранее изученных порошков, в частности ZnSe [1], выявлено, что величины адсорбции СО на пленках примерно на 2 порядка больше, чем на порошках. При этом основные закономерности, кинетические и термодинамические характеристики практически одинаковы (рис.2). То есть подтверждается сделанный ранее вывод: при изменении габитуса образцов алмазоподобных полупроводников сохраняются локальные активные центры, ответственные за адсорбционные и каталитические процессы. Обнаруженная высокая чувствительность поверхности полученных пленок по отношению к оксиду углерода позволяет сделать заключение о возможности их использования в

качестве материалов для соответствующих сенсоров-датчиков. С целью подтверждения и реализации такого заключения в настоящее время проводятся электрофизические исследования в условиях адсорбции CO.

Выводы

Методом вакуумного термического напыления получены пленки ZnSe, CdS.

Проведен рентгеноструктурный анализ, указавший на небольшие отличия в структуре пленок и исходных соединений A^2B^6 .

На полученных пленках изучена адсорбция оксида углерода: сняты изобара, равновесные и кинетические изотермы, определены энергии активации и теплоты адсорбции.

Обнаружены высокая чувствительность поверхности пленок по отношению к оксиду углерода и тенденция ее увеличения при переходе от CdS к ZnSe.

Сделано заключение о возможности использования пленок ZnSe, CdS в качестве материалов для сенсоров-датчиков.

Литература

1. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Адсорбция газов. - Иркутск: ИГУ, 1984. - 167 с.
2. Кировская И.А. Возможные пути управления свойствами поверхности алмазоподобных полупроводников и некоторые аспекты их практической реализации // Изв. РАН. Неорганические материалы. - 1994. - Т.30, №2. - С.147-152.
3. Кировская И.А. Научные основы и разработка технологии получения полупроводниковых ма-

териалов с заданными поверхностными характеристиками для микро-, оптоэлектроники // ОмГТУ, Омск. Деп. в ВИНТИ, 1995. - №1968-В-95.

4. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков С.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - М.: Металлургия, 1970. - С.72.

5. Миркин Л.Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. - М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. - С.446.

6. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. - М.: Госхимиздат, 1963. - 419 с.

7. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. - Иркутск: ИГУ, 1995. - 298 с.

8. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников. - Л: Химия, 1963. - 222 с.

20.07.98 г.

Кировская Ирина Алексеевна - д-р хим. наук, профессор, зав.кафедрой физической химии Омского государственного технического университета.

Ложникова Татьяна Владимировна - аспирант кафедры физической химии Омского государственного технического университета.

Азарова Ольга Петровна - аспирант кафедры физической химии Омского государственного технического университета.

Скворцова Наталья Геннадьевна - аспирант кафедры физической химии Омского государственного технического университета.

Колосов Павел Евгеньевич - канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник кафедры физической химии Омского государственного технического университета.

Юбилеи и знаменательные даты



Профессор А.И. Новиков, ректор ОМГА
(к 50-летию со дня рождения)

Сотрудники и студенты Омской государственной медицинской академии сердечно поздравляют Александра Ивановича с юбилеем, желают ему крепкого здоровья, активной творческой деятельности, большого личного счастья.



**Омскому филиалу объединенного института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН**





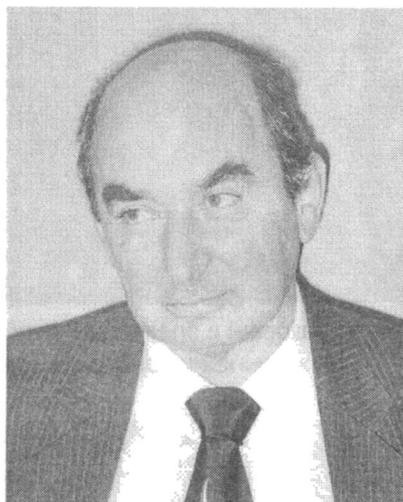
Дуплякин Валерий Кузьмич, директор Омского филиала ОИК СО РАН, доктор химических наук, профессор кафедры "Технология органических веществ" Омского государственного технического университета. Лауреат премии Правительства РФ в области науки за 1996 г.



Белый Александр Сергеевич, кандидат химических наук, зам. директора по науке, зав. лабораторией нанесенных катализаторов. Профессор кафедры "Технология органических веществ" Омского государственного технического университета.



Доронин Владимир Павлович, кандидат технических наук, ведущий сотрудник, руководитель группы цеолит-содержащих катализаторов в нефтехимии и нефтепереработки. Доцент кафедры "Технология органических веществ" Омского государственного технического университета. Лауреат премии Правительства РФ в области науки за 1996 г.



Цырульников Павел Григорьевич, доктор химических наук, зав. лабораторией каталитических методов защиты атмосферы.

Профессор кафедры "Технология органических веществ" Омского государственного технического университета.



Островский Николай Михайлович, кандидат технических наук, зав. лабораторией кинетики и моделирования нефтехимических процессов.

Профессор кафедры "Технология органических веществ" Омского государственного технического университета.



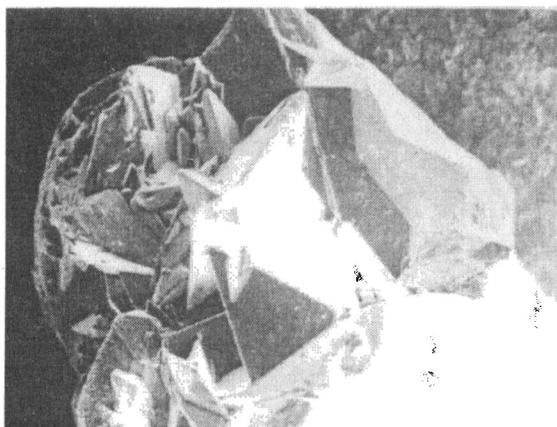


Рис.4

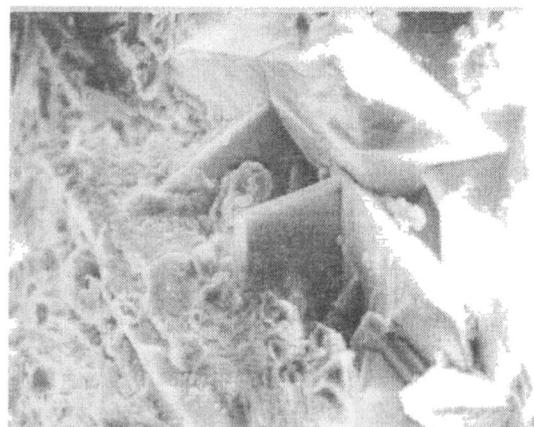


Рис.5

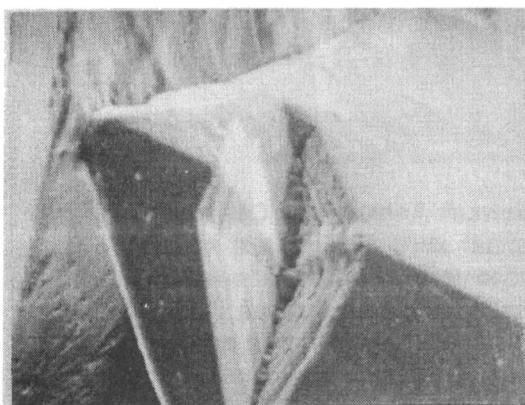


Рис.6

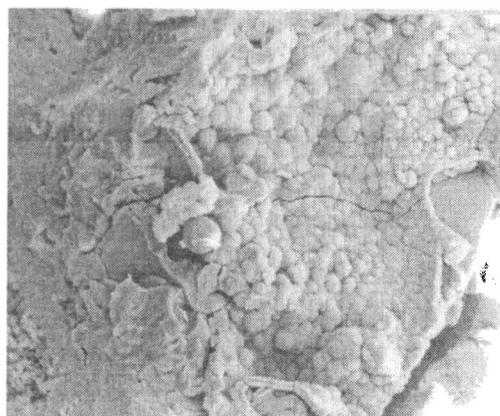


Рис.7

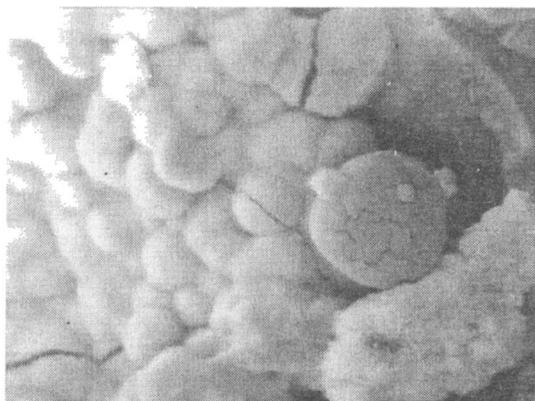


Рис.8

Рис. 4–8 к статье "Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализ почечных камней и конкрементов"

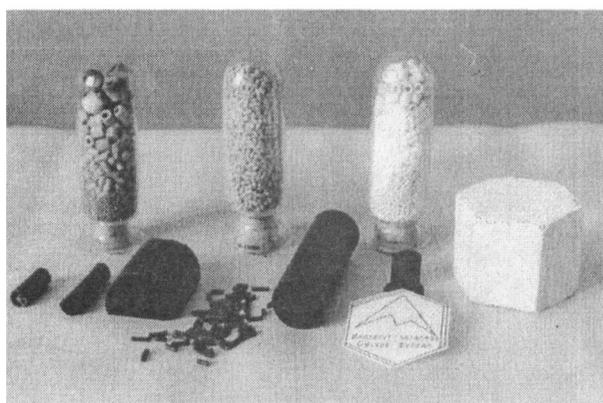


Рис.1. Образцы катализаторов и новых материалов, разработанных в ОФ ОИК СО РАН

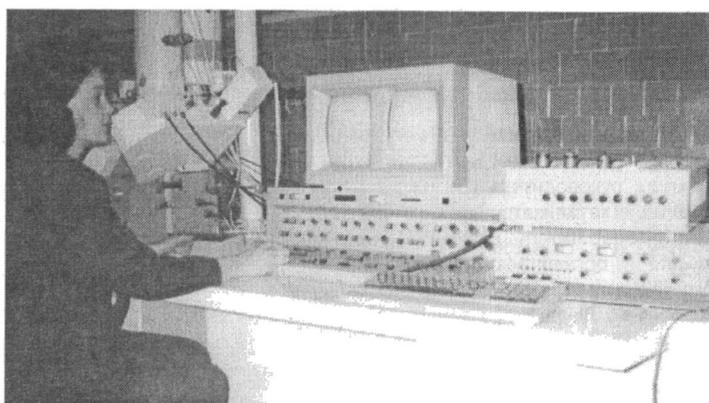


Рис.2. ЯМР-спектрометр "Bruker" AC 200P