

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

*УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ*

Том XXX

№ 9

Москва
2016

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXX,
№ 9 (178). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 102 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССhT-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

Содержание

Биотехнология и промышленная экология

Э.Э. Досадина, А. А. Белов	7
ИММОБИЛИЗАЦИЯ БРОМЕЛАИНА НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ НОСИТЕЛИ	
А. Ю. Евдокименко, Э.Э. Досадина, Г.И. Эль-Регистан, А.А.Белов	
ВЛИЯНИЕ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЛОВ НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГИДРОЛАЗ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ	10
М.А. Кульметьева, Э.Э. Досадина, Т.А. Данилова, Д.А.Быданов, А.А.Белов	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКОВ (ФЕРМЕНТОВ) ПРОТЕОЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ГЕПАТОПАНКРЕАСА КРАБА С РАСТВОРОМ ХИТОЗАНА	13
Е.Е. Савельева, Э.Э. Досадина, А.А.Белов	
АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МОДЕЛЬНОЙ СРЕДЕ	16
В. Д. Борисов, С. В. Калёнов	
ИЗУЧЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БАКТЕРИИ SALICOLA MARASENSIS, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ ОЗЕРА ШОТТ-ЭЛДЖЕРИД, ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ТРОФИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В СОСТАВЕ СООБЩЕСТВА	19
И. А. Волокитин, М. М. Баурина, С. В. Калёнов	
АРХЕБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ФАГИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ РАЗВИТИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО ГАЛОФИЛЬНЫХ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ	21
К. А. Кошкарева, С. В. Калёнов	
ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ГАЛОФИЛЬНОГО СООБЩЕСТВА ИЗ КРИСТАЛЛОВ СОЛИ ОЗЕРА АЛИКЕС КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ПРОДУЦЕНТА КАРОТИНОИДОВ	23
Е.Д. Мурзина, В.Е. Нагаева, С.В. Калёнов	
КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГАЛОБАКТЕРИЙ HALOBACTERIUM SALINARUM 353П НА СИНТЕТИЧЕСКИХ СРЕДАХ	25
Л. С. Соколова, А. Е. Кузнецов, С. В. Калёнов	
АКТИВНОСТЬ АЗОТФИКСИРУЮЩЕГО СООБЩЕСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО АЭРОБНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ОТДЕЛЬНЫХ ЕГО КОМПОНЕНТОВ	28
И. А. Шевченко, М. Д. Шустов, А. С. Дерунец, А. В. Белодед, А. Е. Кузнецов	
ИСТОЧНИКИ АЗОТА В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СРЕД ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО КРУПНОТОННАЖНОГО СИНТЕЗА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ	30

М. Д. Шустов, Ю. С. Галеева, И. А. Шевченко, А. С. Дерунец, А. В. Белодед	
СИНТЕЗ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ КЛЕТКАМИ LACTOBACILLUS PARACASEI, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ В КАЛЬЦИЙ-АЛЬГИНАТНОМ ГЕЛЕ	33
А.Г. Буланов, Т. В. Балабанова, А.А. Шагаев, Е.Н. Дмитриева, Н.С. Марквичев, А.А. Белов	
ЦИТОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕЗИСТЕНТНОГО ШТАММА FUSARIUM OXYSPORUM К ПРЕПАРАТУ «МАКСИМ»	36
А.А. Шагаев, В.В. Соколова, А.А. Самородова, Т.В. Балабанова, Е.Н. Дмитриева, Н.С. Марквичёв	
ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА TRICHODERMA VIRIDE И FUSARIUM OXYSPORUM НА ТВЁРДЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКССУДАТЫ РАСТЕНИЙ ОГУРЦА	39
Д.А. Гущина, А.А. Красноштанова	
ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВОЙ ФРАКЦИИ ИЗ РЫБНОЙ ИКРЫ	42
А.В. Тур, Д.В. Баурин, И.В. Шакир, В.И. Панфилов	
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА	44
Д.А. Егорова, Б.В. Ермоленко	
ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА КАК ИНСТРУМЕНТ СБЕРЕЖЕНИЯ ЦЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ	47
И. Д. Ларин, Б.В. Ермоленко	
ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕСУРСНОГО ЦИКЛА СИСТЕМ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ КАК ИНФОРМАЦИОННАЯ ОСНОВА ОБОСНОВАНИЯ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ	50
Е.С. Лиманская, Б.В. Ермоленко	
НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К СИСТЕМНОМУ ПРОЕКТИРОВАНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИ «БЕЗОПАСНЫХ» ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	54
Н. Д. Филимонова, Б.В. Ермоленко	
ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ НЕФТЕПЕРКАЧИВАЮЩИХ СТАНЦИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ	58
Е. В. Зенькова, В. Н. Клушин, А. В. Осипова	
РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ Н-БУТАНОЛА ИЗ ЕГО ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК	62
Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, В. Н. Клушин	
АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПЛОДОВ МАНГО	64
Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, В. Н. Клушин	
ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕБЕЛИ	67

Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, А.В. Нистратов, В. Н. Клушин	
ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ ПОР КАРБОНИЗОВАННЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ АКТИВАЦИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ	70
А. В. Нистратов, Е.С. Махорина, В. Н. Клушин	
ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА АКТИВАЦИИ АКРИЛОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ОТХОДОВ	73
А.Р. Салимгареева, И.О. Тихонова	
РАМОЧНЫЙ ЛАНДШАФТНЫЙ ПЛАН ВОДООХРАННОГО ЗОНИРОВАНИЯ РЕКИ ЧЕРМЯНКА	76
Н.В. Федосеева, Э.Э. Новогорная, И.О. Тихонова	
ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛОЙ Р. СХОДНЯ	79
В.В. Кудрявцева, Ю.А.Елеев, Н.Е. Кручинина, В.В. Афанасьев	
ЛИКВИДАЦИЯ ПОЛИГОНА ЗАХОРОНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ «БОЛЬШИЕ ИЗБИЩИ» В ЛИПЕЦКОЙ ОБЛАСТИ	81
Н. Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, С. В. Азопков, Е.С. Панкова	
ТИТАНОВЫЙ КОАГУЛЯНТ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ВОДООЧИСТКИ И ВОДОПОДГОТОВКИ	84
В. В. Туманов, А. Ю. Крюков, Д.С. Савельев, А.В. Колесников, А. В. Десятов	
ХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И РЗЭ ИЗ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ	87
Ж.С. Ахметкаримова, М.З. Мулдахметов, М.Г. Мейрамов, А.Т Ордабаева, Ж.Х. Мулдахметов, А.М. Дюсекенов	
ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	90
А.Ж. Исаева, А.Б. Мукашев, С.Д. Фазылов, М.А. Абдыкалыков, А.Н.Жакупова	
БРИКЕТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИЗ УГОЛЬНЫХ ОТСЕВОВ И ШЛАМА	93
Г. Ж. Карипова, Ж. Б. Сатпаева, С. Д. Фазылов, А. Б. Татеева, А. Б. Каримова	
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ВЫХОД БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ	95
А.В.Десятов, Н.Е.Кручинина, С.В.Новиков	
ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД С ПОЛУЧЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА НАТРИЯ	97

БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 577.15.08+606.61

Э.Э. Досадина, А. А. Белов*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 , корп. 1

* e-mail: abelov2004@yandex.ru

ИММОБИЛИЗАЦИЯ БРОМЕЛАИНА НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ НОСИТЕЛИ

В ходе данной работы были разработаны и синтезированы иммобилизованные препараты, содержащие хитозан и комплекс протеолитических ферментов бромелаин, изучены свойства полученных систем (добавление цистеина в качестве стабилизатора ферментов, термоинактивация препаратов, влияние способа иммобилизации на биологическую активность, падение активности при хранении материалов). Исследуемые системы при дальнейшей их разработке могут быть успешно использованы в будущем в медицине в качестве ранозаживляющих препаратов, обладающих всеми необходимыми параметрами подобных материалов.

Ключевые слова: протеолитические ферменты, бромелаин, иммобилизация, хитозан, целлюлоза, лечение ран, разработка новых материалов.

В современной медицине до сих пор остро стоит проблема создания универсального заживляющего средства для ожоговых и гнойно-некротических ран. Ряд требований, предъявляемых к подобным препаратам, весьма большой, а именно: неаллергенность, нетоксичность, биосовместимость и биodeградируемость, необходимость удаления раневого экссудата, предотвращение контаминации раневой поверхности, защита от механических повреждений и высыхания, ускорение сроков заживления посредством введения дополнительных лекарственных веществ, сохранение лечебного эффекта на протяжении всего срока хранения. Многочисленные разработанные сегодня ранозаживляющие препараты не обладают всеми вышеперечисленными свойствами, что делает дальнейшую разработку новейших подобных материалов актуальной и важной задачей современной науки и медицины.

Системная энзимотерапия в целом представляет собой метод лечебного воздействия с помощью составленной смеси чаще всего гидролитических ферментов растительного или животного происхождения, которые могут оказывать комплексное действие на основные физиологические процессы. Такие комбинированные ферментные препараты нашли свое применение в первую очередь в лечении заболеваний хирургическим методом [1]. В ответ на некоторое повреждение организм способен проявлять ответные неспецифичные защитные реакции. Последствием различных заболеваний, в особенности ранений и травм, является чаще всего воспалительный процесс, который может протекать с разной интенсивностью в зависимости от характера повреждения и особенностей организма. Препараты системной энзимотерапии способны ускорять процесс репарации тканей благодаря их способности уменьшать выраженность, а также оптимизировать непосредственно ход воспаления [1].

Бромелаин – это комплекс протеолитических ферментов растительного происхождения, выделяемый из стебля ананаса *Ananas comosus*. Он использовался как медицинское растение во многих племенах регионов с тропическим и субтропическим климатом, то есть при оптимальных условиях для роста ананаса. Лекарственные свойства растения приписываются также и бромелаину: комплекс обладает фибринолитическим, противоотечным, антитромбическим, а также противовоспалительным действием *in vitro* и *in vivo* [2]. По своему химическому составу бромелаин представляет собой высокомолекулярный гликопротеид [3]. Данный ферментный комплекс состоит из 4 цистеиновых протеиназ с похожей, но несколько различающейся аминокислотной последовательностью, что также влечет за собой и различие в протеолитической специфичности и чувствительностью к инактивации [2]. В клинических условиях использование бромелаина способно повышать скорость заживления ран, пролежней, трофических язв посредством очищения их от девитализированных тканей. В жизнеспособных тканях человека находятся ингибиторы протеаз, которые способны нивелировать действие ферментного комплекса, тем самым позволяя бромелаину расщеплять исключительно нежизнеспособные белковые массы и выделяемый детрит, оставаясь безопасным для здоровых тканей [3].

Одним из самых распространенных видов ранозаживляющих материалов являются покрытия на основе целлюлозы или ее модификаций [4]. Модификация целлюлозных носителей проводится с целью придать материалу новые химические свойства, например ввести определенные функциональные группы, упрощающие иммобилизацию лекарственных средств за счет возникновения взаимодействия между носителем и активным веществом [4]. Также одним из самых перспективных на сегодняшний день полимеров, в который возможна иммобилизация ферментов и

других биологически активных веществ для дальнейшего их использования в лечении ожоговых и гнойно-некротических ран, является хитозан. Хитозан является биосовместимым, биodeградируемым, нетоксичным материалом, разрешенным к медицинскому применению, который также обладает антибактериальной активностью [5].

Из литературы [6] известно, что многие ферменты активируются в присутствии специальных соединений (активаторов). Для протеолитических тиоловых ферментов таковыми являются вещества, содержащие свободные SH-группы (глутатион или цистеин). Активирующее действие подобных веществ заключается в их способности восстанавливать дисульфидные связи фермента с образованием SH-групп, необходимых для проявления его каталитической активности. Цистеин является активатором для ряда ферментных препаратов растительного происхождения, таких как папаин, фицин и бромелаин, относящихся также к тиоловым протеиназам (содержащих в активном центре цистеин).

Была установлена оптимальная концентрация цистеина для исследуемых условий, а также определено, что способ иммобилизации также влияет на сохранение активности системы. Была установлена оптимальная схема совместной иммобилизации хитозана, бромелаина и цистеина.

Разработанные гелевые системы далее были иммобилизованы на различные целлюлозные носители: целлюлозу, окисленную целлюлозу – диальдегидцеллюлозу (ДАЦ). Для определения необходимых для производства технологических параметров, таких как время взаимодействия растворов систем с носителями была изучена кинетика иммобилизации этих систем на целлюлозные матрицы.

На окисленную целлюлозу иммобилизуется наибольшее количество фермента, что объясняется тем, что связывание бромелаина с матрицей носителя происходит в большей степени за счет образования ковалентных связей, а не физической сорбции. В случае иммобилизации немодифицированного Брм на ДАЦ(0,26)-Хт связывание фермента происходит не только с матрицей носителя, но и с аминок usernameами хитозана.

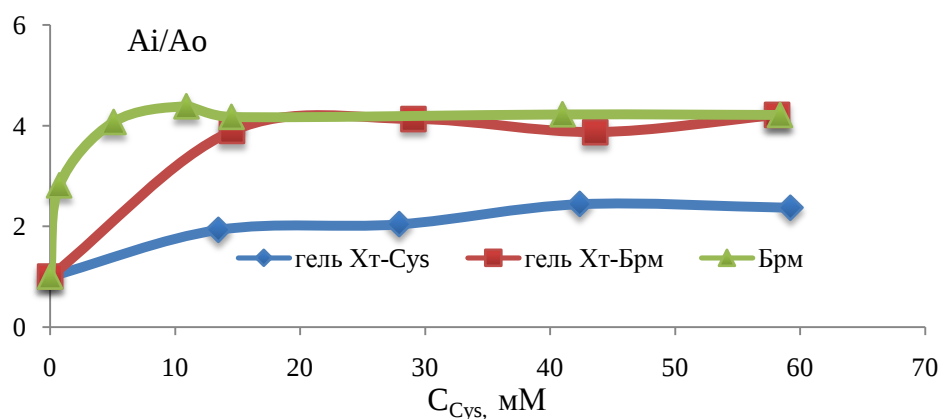


Рис.1. Зависимость относительной ферментативной активности системы от концентрации цистеина (C_{Cys})

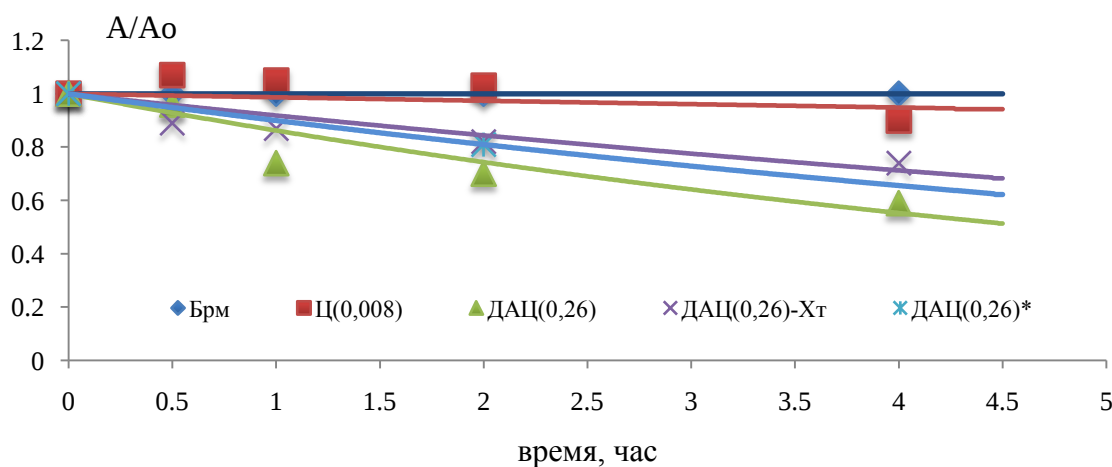


Рис.2. График зависимости изменения ферментативной активности растворов немодифицированного Брм (в 0,1М NaCl) и растворов бромелаина в присутствии целлюлозного носителя (в процессе иммобилизации на различные целлюлозные носители) во времени (* - на ДАЦ(0,26) иммобилизовали гель Хт-Брм)

После иммобилизации высушенные препараты хранились в темной месте при комнатной температуре. Проводились измерения ферментативной активности материалов при хранении и рассчитаны эффективные константы инактивации (k_d – при высушивании (около 20 часов), k_1 – при хранении).

Таким образом была разработана оптимальная система ДАЦ-Брм-Хт-Сус с минимальным значением эффективной константы инактивации, соответствующей наименьшему падению ферментативной активности в заданный промежуток времени. При дальнейшей разработке и улучшении некоторых свойства полученной композиции возможно ее успешное применение в медицине в качестве лечебного слоя перевязочных материалов для ранозаживления.

Таблица 1. Величины эффективных констант скорости инактивации (мес^{-1}) полученных препаратов в процессе высушивания и хранения (при 25°C).

Образец	k_d	k_1
ДАЦ(0,28)-Брм	32,40	0
ДАЦ(0,28)-{Брм +Хт}	29,86	0,80
ДАЦ(0,28)-Хт-Брм	20,22	0
Ц(0,008)-Хт-Брм-Сус	0	3,80
ДАЦ(0,28)-Хт-Брм-Сус	0	0

Для альдегидсодержащих носителей в скобках приведены значения количества альдегидных групп мМ/г носителей.

Досадина Элина Эльдаровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва
Белов Алексей Алексеевич д.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Протеолитические ферменты в хирургии: исторические аспекты и современные представления о применении / Ефименко Н.А., Лысенко М.В., Стернин Ю.И. [и др.] // Русский медицинский журнал. – 2011. – Т.19. - №5. – с. 368-372;
2. Bromelain: A natural proteolytic for intra-abdominal adhesion prevention / A. Sahbaz, O. Aynioglu, H. Isik et al. // International journal of surgery - 2015. - №14. – P.7-11;
3. Полиферментные препараты в гнойной хирургии: методические рекомендации / А.А. Новожилов, Г.Ю. Кнорринг, А.Л. Сухоруков [и др.]; под ред. проф. Н.А.Ефименко. – М.: 2005. – 30с.
4. А.А. Белов. Текстильные материалы, содержащие иммобилизованные гидролазы для медицинских и косметологических целей. Получение. Свойства. Применение. //LAP LAMBERT Acad. Pub., GmbH &Co. KG, Germany - 2012. - 242 с.;
5. S.P.Miranda Castro, E.G.Lizarraga Paulin. Is Chitosan a New Panacea? Areas of Application // Desiree Nedra Karunaratne “The Complex World of Polysaccharides” – InTech. – 2012. – P.3-46 (Chapter 1);
6. Proteinase activity and stability of natural bromelain preparations / L.P. Hale, P.K. Greer, C.T. Trinh et al. // International Immunopharmacology. – 2005. - №5. – P. 783-793;

*Dosadina Elina Eldarovna, Belov Alexey Alexeevich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: abelov2004@yandex.ru

IMMOBILIZATION OF BROMELAIN ON CELLULOSE CARRIERS

Abstract

In this research we designed and synthesized immobilized materials containing chitosan and complex of proteolytic enzymes bromelain. We studied properties of obtained systems (addition of cysteine as an enzymes stabilizer, thermoinactivation of materials, effect of the way of immobilization on biological activity, activity loss during materials storing). The following researches can lead to successful using of these materials as wound healing materials in medicine in future.

Key words: proteolytic enzymes, bromelain, immobilization, chitosan, wound healing, cellulose, new materials design.

УДК 577.15.08+606.61

А. Ю. Евдокименко, Э.Э. Досадина, Г.И. Эль-Регистан, А.А.Белов*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН,

*E-mail: ABelov2004@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛОКСИБЕНЗОЛОВ НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ГИДРОЛАЗ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Аннотация

Исследовано влияние алкилоксибензолов (АОБ) на ферментативные активности некоторых гидролаз (протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба, бромелаин, лизоцим, панкреатин и трипсин) по природным и синтетическим субстратам. Показано, что при низких концентрациях АОБ происходит активация исследованных ферментов. pH среды (8,0 или 6,2) не оказывает влияния на характер взаимодействия АОБ с исследованными ферментными препаратами.

Ключевые слова: алкилоксибензолы, резорцин, гидролазы, полиферментные комплексы, инактивация

Ферменты – биологические катализаторы, широко используются в различных областях хозяйственной деятельности человека. Одной из отрицательных сторон использования ферментов является свойственная им нестабильность, обусловленная необратимым нарушением их нативной структуры физическими, химическими и биологическими воздействиями. Изучение закономерностей стабилизации структуры белков, обеспечивающей сохранение их функциональных характеристик, имеет фундаментальную и практическую значимость. Добавление стабилизирующих веществ в растворы ферментных белков является наиболее простым и эффективным способом сохранения их активности в денатурирующих условиях, однако, во многих случаях, приводит к снижению их каталитической функции [1]. Образова комплексы с ферментами (и другими белками), алкилированные фенолы (АОБ) изменяют конформацию биомакромолекул, что приводит к изменению стабильности последних (функции химических шаперонов) и изменению функциональной активности. Вектор изменения активности зависит от степени гидрофобности различных гомологов алкилированных фенолов и их концентраций [2].

Нами было изучено влияние АОБ на изменение ферментативной активности некоторых гидролаз: протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба (ПК); бромелаин (Брм); лизоцим куриных яиц (Лз); трипсин (Тр) из поджелудочной крупного рогатого скота; На рис. 1,2 приведены данные о влиянии на ферментативную активность (в качестве субстратов использовали либо раствор в 1/15М фосфатном буферном растворе казеин или ВАРNa.

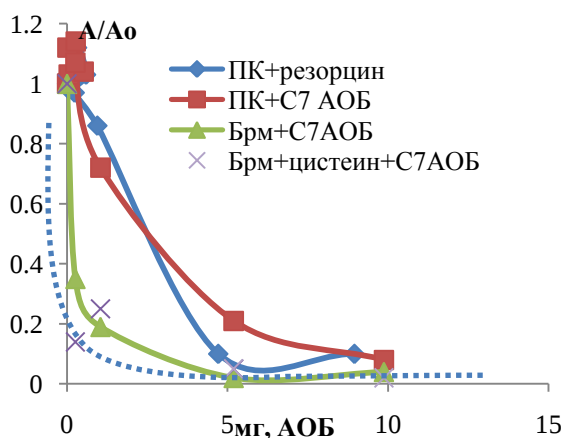


Рис. 1. Влияние количества АОБ в ФБ 8,0 на протеолитическую активность ПК и Брм (0,1 мг в пробе)

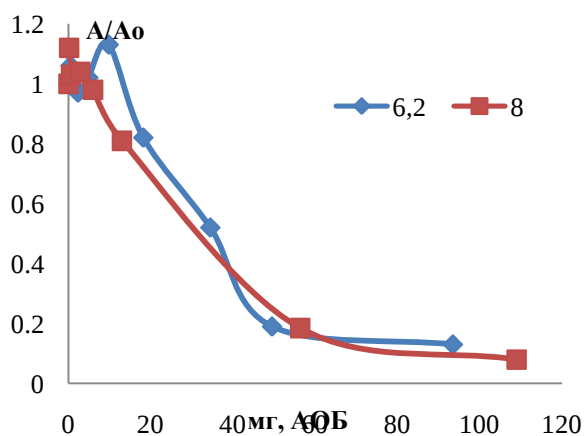


Рис. 2. Влияние количества АОБ в ФБ 8,0 и ФБ 6,2 на протеолитическую активность ПК (0,1 мг в пробе)

Резорцин, как и другие фенолы (АОБ), легко окисляется и сам является восстановителем. Восстановительная способность резорцина особенно проявляется в щелочной среде

Таблица 1. Кинетика инактивации ПК-Хт-АОБ при высушивании и хранении (при температуре 25°C) (субстрат казеин)

Образец	Время высушивания (τ, час)				
	0	4	24	17 дней	2 мес
ПК в NaCl (1 мг/мл)	1	0,94	1,05	0,94	1,10
ПК в Хт(0,5%) (1 мг/мл)	1	0,61	0,69	0,60	0,74
ПК в NaCl (1 мг/мл)+ АОБ(2,5 мг/1 мг ПК)	1	0,78	0,05	0,05	0,03
ПК в Хт(0,5%) (1 мг/мл)+ АОБ(2,5 мг/1 мг ПК)	1	0,89	0,92	0,77	0,96

(в таблице указаны значения A/Ao)

В процессе высушивания локальная концентрация АОБ по-видимому увеличивается с течением времени, что ведет к постепенной инактивации препаратов, связанной с их взаимодействием.

Таблица 2. Термоинактивация растворов ПК в присутствии АОБ С7 и Хт (субстрат казеин) при различных температурах (24 часа)

образец	Ao	A/Ao	
		25°C	37°C
ПК в NaCl (1 мг/мл)	1	0,78	0,36
ПК в Хт(0,5%) (1 мг/мл)	1	0,28	0,32
ПК в NaCl (1 мг/мл)+ АОБ(2,5 мг/1 мг ПК)	1	0,62	0,07
ПК в Хт(0,5%) (1 мг/мл)+ АОБ(2,5 мг/1 мг ПК)	1	0,35	0,24

Как видно из представленных данных, АОБ (в исследованном диапазоне концентраций) не оказывает стабилизирующего действия на фермент при термоинактивации при изученных условиях.

Различие в значениях протеолитической активности ПК, определенной по разным субстратам, может объясняться особенностями механизма связывания активного центра фермента и молекулами субстрата. Полученные данные показывают, что при взаимодействии с казеином с увеличением концентрации АОБ наблюдаются стерические затруднения для фермента, что влияет на его активность, в то время как при взаимодействии с синтетическим субстратом это проявляется в меньшей степени.

Данные работы [3] свидетельствуют об отсутствии «глубоких» нарушений структуры белков в области активного центра трипсина при контакте с АОБ. Несколько более существенные изменения претерпевает флуоресценция триптофанов, доступных растворителю в α-химотрипсине. Таким образом, авторы считают, что наиболее вероятный механизм действия алкилоксибензолов на активность сериновых протеаз заключается в образовании устойчивых комплексов АОБ с ферментами, вследствие чего снижается каталитическая активность обоих ферментов. Однако, вследствие различий в локализации различных гомологов ряда АОБ на поверхности белка, изменения активности индивидуальны для каждого исследуемого соединения. Необходимо отметить, что ингибирование ферментативной реакции при добавлении АОБ не приводит к нарушению белковой структуры под действием алкилоксибензолов, а определяется только «блокировкой» доступа субстрата к активному центру фермента со стороны молекул АОБ. В результате взаимодействия алкилоксибензолов (АОБ) с сериновыми протеазами не происходит нарушения белковой структуры. Ингибирование ферментативной реакции определяется «блокировкой» молекулами АОБ доступа субстрата к активному центру фермента. По мнению авторов [3] взаимодействие обратимо, и при снятии АОБ ферментативная активность должна вернуться на прежний уровень.

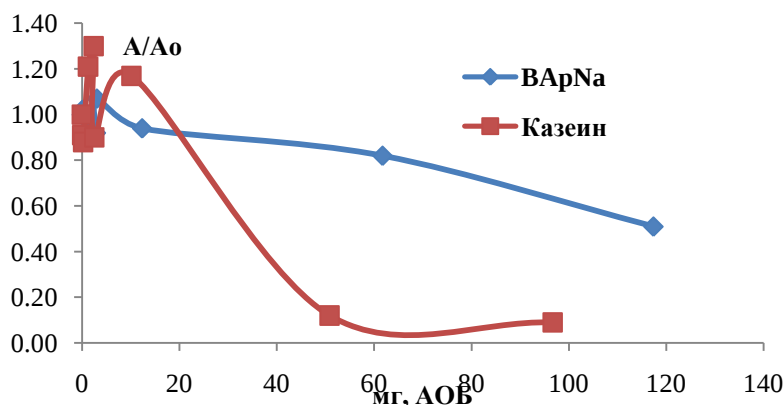


Рис.3. Влияние количества АОВ на протеолитическую активность ПК (0,1 мг в пробе)

Евдокименко Анастасия Юрьевна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Досадина Элина Эльдаровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Эль-Регистан Галина Ивановна, д.б.н., профессор Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН

Белов Алексей Алексеевич д.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Петровский А.С. Структурная модификация ферментных белков для изменения эффективности катализируемых реакций // Дисс. на соиск. уч. ст. к.б.н. М.: РХТУ, 2012, 160 с.
2. Дыкман Р. Л. Физико-химические закономерности окислительно-восстановительных процессов с участием алкилрезорцинов и железа(III) : Дисс. ... канд. хим. наук. Саратов., 2014.- 129 с.
3. Валиуллина Ю. А., Ермакова Е.А., Захарченко Н.Л. и Зуев Ю.Ф. Молекулярные механизмы регуляции алкилоксибензолами активности сериновых протеаз //Бутлеровские сообщения. 2013. Т.35. №7.,с.80-86.

*Evdokimenko Anastasiya Yurievna, Dosadina Elina Eldarovna, El-Registan Galina Ivanovna, Belov Alexey Alexeevich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: abelov2004@ yandex.ru

EFFECT OF ALKYLOXYBENZENE ON THE ENZYMATIC ACTIVITY OF SOME HYDROLASES UNDER DIFFERENT CONDITIONS

Abstract

In this research we studied the effect of alkyloxybenzene (AOB) on enzymatic activity of different hydrolases (proteolytic complex from hepatopacreas of crab, bromelain, lysozyme, pancreatin and trypsin) with the natural and synthetic substrates. It was shown at low concentrations of AOB studied enzymes can be activated and pH of an environment (6,2 or 8,0) does not affect the character of interaction between AOB and studied enzymes.

Key words: alkyloxybenzene; resorcinol; hydrolases; multienzymatic complexes

УДК 577.15.08+606.61

М.А. Кульметьева, Э.Э. Досадина, Т.А. Данилова, Д.А.Быданов, А.А.Белов*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail:ABelov2004@yandex.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКОВ (ФЕРМЕНТОВ) ПРОТЕОЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ГЕПАТОПАНКРЕАСА КРАБА С РАСТВОРОМ ХИТОЗАНА

Изучено влияние раствора хитозана (Хт) различной концентрации на ферментативную активность протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба (ПК). Показана разнонаправленность действия на ферментативную активность растворов хитозана в зависимости от соотношения Хт:ПК. Установлена стабилизация хитозаном ферментов протеолитического комплекса гепатопанкреаса краба при термоинактивации при повышенных температурах.

Ключевые слова: хитозан, протеиназы, структурные единицы, ферментативная активность, стабилизация.

Хитозан (Хт) это уникальный биополимер обладающий разнообразными биологическими свойствами [1-4]. Хитозан обладает высокой биологической активностью при отсутствии токсичности, биосовместимостью и биodeградируемостью. Особое внимание исследователей привлекает способность Хт образовывать с другими полиэлектролитами (в том числе и с белками) различные комплексы. На процесс комплексообразования Хт с белками большое влияние оказывает конформация как макромолекул Хт так и белка, молекулярный вес биомолекул, степень полидисперсности, степень деацелирования Хт, значение констант диссоциации, распределение функциональных групп вдоль полимерной цепи [1]. Как следует из литературы молекулярные массы коллагенолитических ферментов ракообразных значительно меньше, чем у коллагеназ позвоночных и микроорганизмов [5]. По данным электрофореза они колеблются в пределах 23–30 кДа, для них не отмечалось присутствия углеводной части. Существенным признаком, объединяющим молекулярные свойства этих ферментов, служит их необычайно низкая изоэлектрическая точка, обычно приводятся величины ниже 3,5 [6,7]. Вследствие чего взаимодействие белков ПК с молекулой Хт происходит очень быстро. Наличие в ПК разнообразных по специфичности ферментов может частично деполимеризовать молекулу Хт [8]. Неспецифическая частичная деполимеризация происходит в течении первых 30 минут.

Было исследовано изменение ферментативных активностей (ФА) ПК при взаимодействии с растворами Хт. ФА определяли либо по гидролизу азоколллы, либо раствора казеина, либо по синтетическому субстрату паранитроанилид N-бензоил-D,L-аргинина (ВАрНА) или ВосАлаОНр аналогично [9] в 1/15М фосфатном буферном растворе (1/15М ФБ) pH-8,0, в случае с ВосАлаОНр pH-6,2. В работе использовали – протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба (ПК)(ТУ 9281-

004-11734126-00, НПО “Биопрогресс” МО г. Щелково, Россия), хитозан (Хт) производства НПО “Биопрогресс” (ТУ 9289-067-00472124-03, г. Щелково, МО, РФ) (влажность препарата 10%, степень деацелирования 80,0%; кинематическая вязкость не менее 383,7 сСт; молекулярная масса 478 кДа). Все остальные реактивы, если не оговорено особо, отечественного производства, квалификации не ниже “ХЧ”.

Взаимодействие ПК с раствором Хт проводили следующим образом: либо сливали равные объемы ПК и раствора Хт; либо к раствору Хт добавляли сухой фермент. После полного растворения фермента определяли ферментативную активность. За 100% принимали активность фермента в отсутствии Хт. В специально проведенных опытах было установлено, что условия получения комплекса Хт-ПК не влияет на остаточную ФА, а все определяется конечным соотношением ПК:Хт. ФА в образцах определяли через 30 минут после получения. На рис.1 и 2 приведены полученные нами данные о влиянии Хт на остаточную ФА ферментов ПК в зависимости от соотношения ПК:Хт. На рис.3 приведены данные о действии на ФА ферментов ПК структурных единиц Хт.

УФ-Вид измерения выполнялись с помощью регистрирующего спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 (Япония). Zeta potential and the average particles diameter were measured on a Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, UK.

Хитозан является практически единственным поликатионом природного происхождения, полиэлектролитные свойства которого обусловлены наличием протонированных аминогрупп в кислых средах. Наличие функционально-активных групп в макромолекуле хитозана и растворимость в воде обеспечивают его способность к комплексообразованию с противоположно заряженными синтетическими и природными полиэлектролитами, ПАВ, металлами [10].

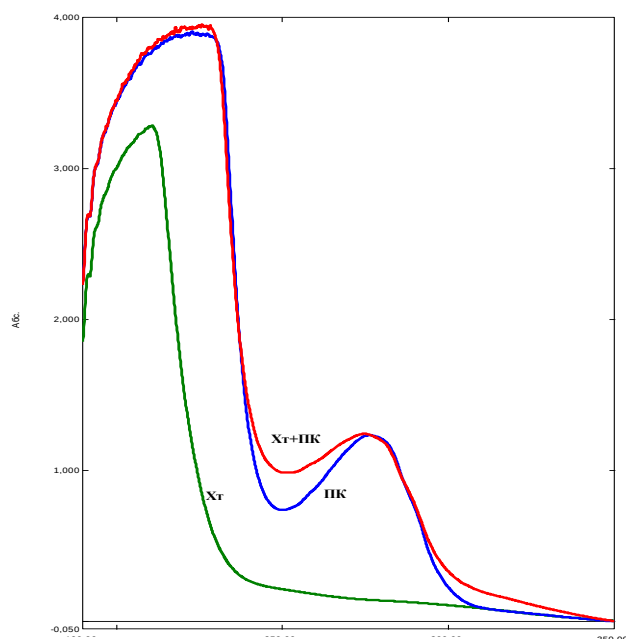


Рис.1. УФ-спектр растворов ПК (1 мг/мл), Хт (5мг/мл), Хт-ПК (5:1)

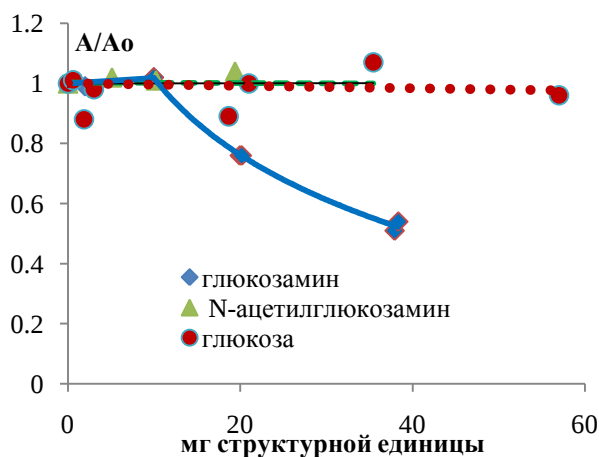


Рис.2. Влияние структурных единиц Хт на ФА растворов ПК (субстрат казеин)

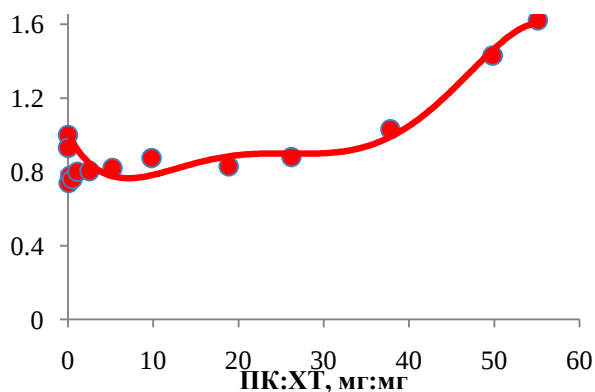


Рис.3. Изменение ФА растворов ПК при добавлении Хт (субстрат казеин)

Показано [11], что в разбавленных водных растворах хитозан и его производные образуют межмолекулярные агрегаты, которые сосуществуют в динамическом равновесии с одиночными цепями. Хитозан ведет себя как ассоциирующий полиэлектролит: самопроизвольно формирует агрегаты макромолекул, размеры которых

Таблица 1. Средние гидродинамические диаметры (d) и дзета потенциал (ζ) Хт, ПК и ПК-Хт

Образец	Параметры	
	d, нм	ζ, мВ
ПК в 0,1М NaCl	789,0(84,1%) 33,1(10,5%) 5,2 (5,4%)	-12,0
0,5 % Хитозан	5237(2,7%) 1449(97,3%)	+48,9
ПК-Хитозан (1:50)	4386 (100%)	+63,5
ПК-Хитозан (1:5)	1635 (100%)	+60,2
ПК-Хитозан (50:1)	138,8 (57,4%) 330,0 (42,6%)	-24,0

определяются конкуренцией притяжения ассоциирующих групп, вызывающих агрегацию, и отталкивания из-за наличия заряженных звеньев и противоионов, препятствующего агрегации. Показано, что основные закономерности процесса агрегации определяются содержанием звеньев N-ацетил-D-глюкозамина, влиянием присутствия солей и pH, длиной основной цепи хитозана, а так же то, что независимо от наличия гидрофобных заместителей в растворе всегда присутствуют два типа частиц: одиночные макромолекулы и агрегаты (таб.1). Таким образом размер агрегатов хитозана и ГМ хитозана не зависит от молекулярной массы полимера, а агрегационное число растет с уменьшением длины полимерной цепи, при этом агрегаты представляют собой наногели с более плотным ядром и разреженной оболочкой. В то же время было отмечено, что доля агрегированных макромолекул хитозана в растворе хлорида натрия существенно выше, чем в растворе ацетата натрия. Это может быть связано с более высокой склонностью хлорида хитозана к кристаллизации, что дополнительно способствует агрегации макромолекул. По данным работы [12] критическая концентрация Хт в воде составляет 1,35мг/мл.

Следует обратить внимание на поведение ПК при увеличении концентрации Хт выше 1:30. Что может быть связано на наш взгляд не только с влиянием Хт на ПК, но и на раствор казеина, при увеличении концентрации Хт большое количество амино групп остаются свободными (не заняты ферментами ПК) и могут взаимодействовать с казеином увеличивая доступность гидролизующих связей.

Данная работа является частью систематических исследований, проводимых на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, по изучению взаимодействия белков (ферментов) с различными полисахаридами для последующего их использования в создании новых препаратов для ранозаживления.

Кульметьева Маргарита Анатольевна студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Досадина Элина Эльдаровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,

Данилова Татьяна Александровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,

Быданов Дмитрий Александрович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия,

Белов Алексей Алексеевич д.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Краюхина М.А., Самойлова Н.А., Ямсков И.А. Полиэлектrolитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // Успехи Химии. 2008, т.77, вып.9, с.854-869.
2. Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Соколан Н.И. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида // Вестник МГТУ, 2015 г. том 18, № 1, стр. 80-89.
3. Краюхина Мария Александровна Полиэлектrolитные комплексы хитозана с сополимерами малеиновой кислоты: автореф. дисс.. на соиск. уч. ст. канд хим наук, М. 2010, С.27.
4. Зубарева А.А. Разработка системы доставки биологически активных веществ на основе наночастиц хитозана и его производных: авторефер. дис. ... канд хим. наук
5. Литвин Ф.Е. Коллагенолитические протеазы из гепатопанкреаса камчатского краба; выделение и свойства // Дисс. ... канд. биол. наук. М., 1993.- 136 с.
6. Rudenskaya G.N., Bioorganic Chemistry (in Russian), 2003,29(2):117
7. Rudenskaya G.N., Isaev V.A., Shmoylov A.M. [et al.], App.Biochem.Biotech., 2000, 22: 175
8. Е.И. Кулиш, В.П. Володина, В.В. Чернова и др. Ферментативная деструкция хитозана // Пластические массы, N5, 2008, с32-38.
9. Belov A.A. Textile materials containing immobilized hydrolases for medical and cosmetic purposes. Production. Properties. Application. // LAP LAMBERT Acad. Pub., GmbH & Co. KG, Germany. - 2012. - P. 242;
10. Шилова С.В. Комплексы синтетических и природных катионных полиэлектролитов с анионными поверхностно-активными веществами в водно-спиртовых средах: формирование и свойства // дисс... на соиск уч. степени дхн, Казань, 2015, стр. 80,138,139.
11. Корчагина Е.В. Агрегация хитозана и его производных в разбавленных водных растворах // автореф. дисс. на соиск. уч. степ. канд. физ-мат наук, М., 2012, с22.
12. С. В. Шилова, О. А. Зинунова, Р. Р. Хусаинова и др. Исследование ассоциации хитозана в водно-бутанольных средах методом зондовой флуоресцентной спектроскопии // Вестник Казанс. технол. ун-та 2013, Вып. №11, том 16, с.85-87.

Kulmetieva Margarita Anatolievna, Dosadina Elina Eldarovna, Danilova Tatyana Alexandrovna, Bidanov Dmitry Alexandrovich, Belov Alexey Alexeevich.

D.I. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: ABelov2004@yandex.ru

THE INTERACTION BETWEEN PROTEINS (ENZYMES) OF PROTEOLYTIC COMPLEX FROM HEPATOPANCREAS OF CRAB WITH CHITOSAN SOLUTION

Abstract

In this research we studied the effect of different concentration of chitosan solution on enzymatic activity of proteolytic complex from hepatopancreas of crab (PC). We showed a diversity of affection of chitosan solution on enzymatic activity depending on the ratio Chitosan:PC. We state that chitosan stabilizes enzymes of proteolytic complex from hepatopancreas of crab in the process of thermoinactivation at increased temperature.

Key words: chitosan, proteases, structural units, enzymatic activity, stabilization.

УДК 577.15.08+606.61

Е.Е. Савельева, Э.Э. Досадина, А.А. Белов*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*E-mail: ABelov2004@yandex.ru

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МОДЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Исследована кинетика выхода антиоксидантных веществ с различных целлюлозных материалов содержащих и не содержащих иммобилизованные антиоксиданты в модельный буферный раствор (рН 6,2 при 37°C). Показано, что окисленные периодатом целлюлозные материалы не содержащие введенных антиоксидантов обладают собственной антиоксидантной активностью, которая тем больше, чем больше количество альдегидных групп, и изменяется за счет гидролитической деструкции окисленного материала во времени.

Ключевые слова: антиоксиданты, целлюлоза, диальдегидцеллюлоза, гидролитическая деструкция, дигидрокверцитин, перевязочные материалы.

В настоящее время установлено, что возникновение и развитие широкого круга воспалительных заболеваний сопровождается активацией свободнорадикальных реакций (СРР) перекисного окисления липидов (ПОЛ), денатурации белков и нуклеиновых кислот. Образующиеся в клетке первичные радикалы (назовём их радикалами-инициаторами) могут инициировать вторичные свободнорадикальные реакции, вступая во взаимодействие с различными клеточными компонентами: белками, нуклеиновыми кислотами и липидами. В результате этих СРР происходит деградация молекул-мишеней с образованием более или менее стабильных продуктов реакций, идентификация и определение количества которых может быть параметром или маркером, определяющим скорость СРР. В настоящее время хорошо известно, что возникновения и развитие широкого круга различных заболеваний сопровождается активацией СРР. Не составляют исключения и процессы, протекающие при заживлении ран. Широкое распространение синдрома активации СРР привело к тому, что в литературе появился термин «свободнорадикальные болезни» [1].

Раневые и ожоговые аппликации занимают значительное место среди всего ряда перевязочных и лечебных медицинских средств. Подобные материалы применяются локально, что подразумевает направленное действие активного вещества, способны ускорять процесс заживления и регенерации поврежденных тканей за счет препаратов, которые могут быть иммобилизованы в эти композиции [2].

В последние годы в литературе появились работы об использовании различных раневых покрытий с антиоксидантной активностью для лечения гнойных и других ран, а на фармацевтическом рынке появились препараты содержащие как антиоксиданты так и другие терапевтические средства [1,3]. Однако изучение антиоксидантных свойств раневых покрытий с иммобилизованными антиоксидантами и иными терапевтическими агентами малочисленны.

Существует очень большое количество методов определения антиоксидантой активности (АОА) жидкостей. Любая методика определения АОА какого-либо ингибитора СРР, смеси их или биологических жидкостей основывается на использовании некой модельной системы, которая включает в себя по крайней мере 2 компонента: механизм генерации определенного сорта свободных радикалов (СР) и систему их детектирования [3]. Введение в такую модельную систему перехватчика СР или веществ, влияющих на концентрацию или состояние ионов-катализаторов, что отразится на параметрах детектирующей системы. Для определения антирадикальной активности наших препаратов использовали реакцию со стабильным свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [4,5]. Исследования проведены с помощью регистрирующего спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 при длине волны 517нм в кюветах шириной 1 см. Раствор ДФПГ (0,2 Ммоль/л) фирмы «Aldrich» ($\omega = 97\%$, МВ- 394,33) готовили в 96% этаноле. К 2,0 мл каждого из полученных растворов серии приливали 2,0 мл раствора ДФПГ и после смешивания через 30 минут или другое заданное время регистрировали значения оптической плотности при $\lambda = 517$ нм. В качестве контрольных проб использовали чистые растворители, в которых готовили рабочие растворы. Рабочие растворы готовили методом последовательных разбавлений. В работе использовались только свежеприготовленные растворы. Все белковые растворы, в которых образовывалась мутность, центрифугировались на ц/ф при 20°C в течении 20 мин при 14 000 об/мин. По формуле был рассчитан % ингибирования:

$$\% \text{ Inhibition} = (A_{C(0)} - A_{A(t)}) / (A_{C(0)}) \cdot 100,$$

где $A_{C(0)}$ – оптическая плотность контрольного образца,

$A_{A(t)}$ – оптическая плотность исследуемого образца.

1 антиоксидантная единица активности (АОА) - это количество препарата, вызывающего 50%-ингибирование раствора ДФПГ в специальных условиях.

Была исследована АОА некоторых антиоксидантов, вспомогательных веществ и использованных целлюлозных перевязочных материалов. Полученные данные приведены в табл.1.

При исследовании АОА целлюлозных материалов определяли АОА как самих материалов (навеску образца заливали растворителем и потом добавляли раствор ДФПГ), так и продуктов их деструкции: навеску образца заливали растворителем и через заданное время отбирали аликвоту раствора и определяли ее АОА. Как видно из данных, представленных на рис.1, с увеличением времени инкубации растет количество переходящих в раствор низкомолекулярных фрагментов

(продуктов деструкции ДАЦ [6-8]), которые и обладают АОА. Взаимодействия между водными вытяжками исследуемых целлюлозных носителей и ДНСК не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии редуцирующих веществ среди продуктов гидролитической деструкции на момент проведения эксперимента.

Таким образом препараты на основе окисленной перйодатом целлюлозы обладают не только хорошими хемосорбционными свойствами, но также и антиоксидантной активностью, что делает дальнейшую разработку раневых покрытий на их основе перспективным направлением в создании подобных материалов

Таблица 1. Величины АОА изученных препаратов

Препарат	АОА, мг	Препарат	АОА, мг	Препарат	АОА, г	Препарат	АОА, г
Мексидол (вода)	0,785	Бромелаин (вода)	3,00	Ц(0,008)-72ч	отсутствует	ДАЦ(0,23)-Хт-Брм-Cys	0,028
ДГКВ (вода)	0,025	ПК (вода)	3,74	ДАЦ(0,4)-2ч	0,64	ДАЦ(0,23)-ДГКВ	1,983
ДГКВ (этанол)	0,022	Хт(вода)	4,23	ДАЦ(1,2)-2ч	0,81	ДАЦ(0,23)-Хт	1,589
ДГКВ (ДМСО)	0,028	Хт(этанол)	5,22	ДАЦ(0,4)-72ч	0,07	ДАЦ(0,23)-Хт-ДГКВ	1,050
Цистеин (вода)	0,040	Хт-ДГКВ(вода)	0,02	ДАЦ(1,2)-72ч	0,01	ДМСО	отсутствует

*в скобках указаны растворитель препарата и содержание альдегидных групп на носителе мМ/г.

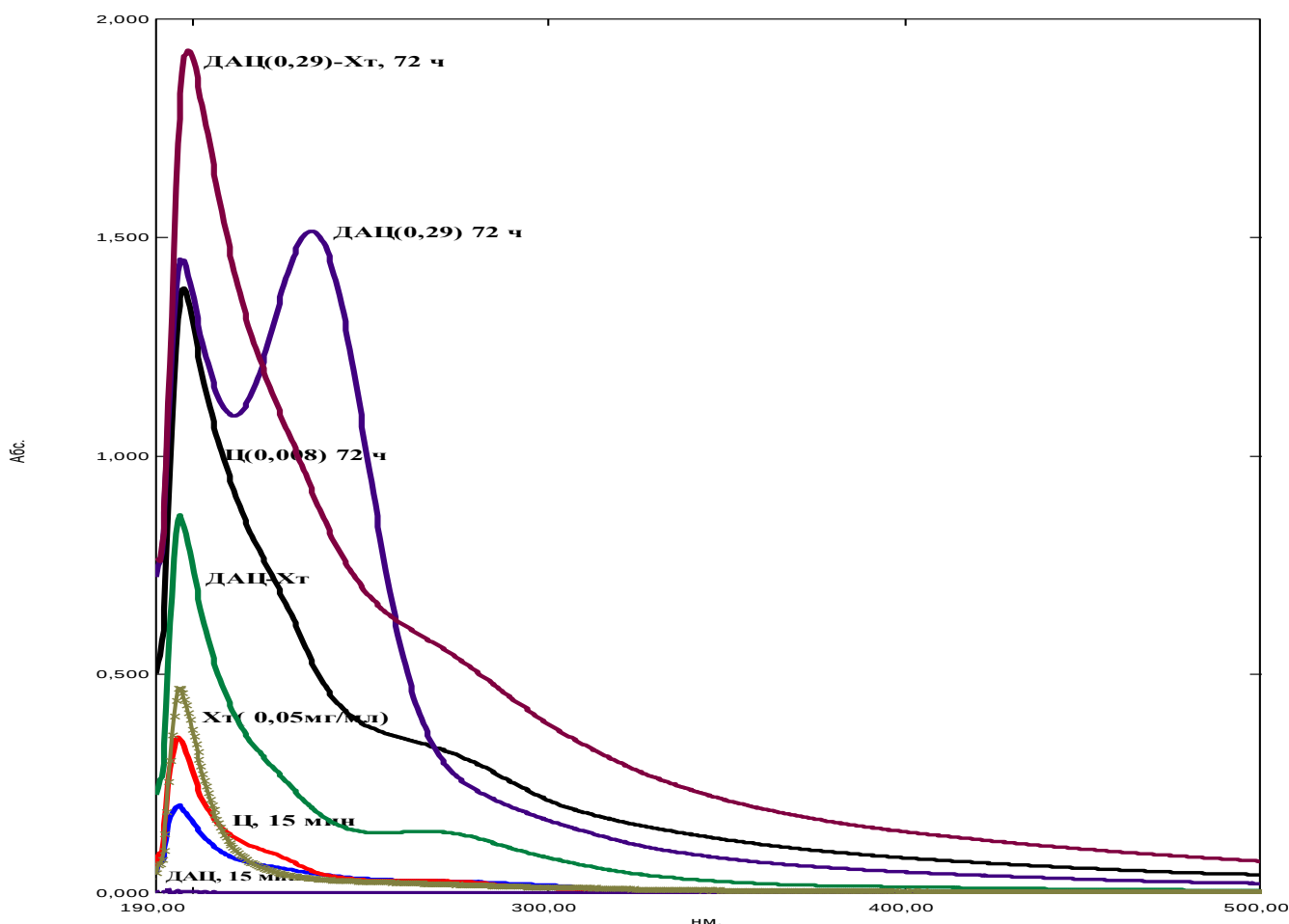


Рис.1. Сравнительные UV-Vis спектры продуктов гидролитической деструкции исследуемых систем в 1/15М фосфатном буфере (рН 6,2) при 37°C (в течение 15 минут и 72 часов)

Савельева Елизавета Евгеньевна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Досадина Элина Эльдаровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Белов Алексей Алексеевич д.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Медушева Е.О. Разработка, экспериментальное обоснование и внедрение в хирургическую практику раневых покрытий с комплексным некролитическим, антимикробным и антиоксидантным действием (экспериментальное исследование): Дисс. ... д-ра мед. наук. М., 2004.- 389 с.;
2. Луканина К. И. Разработка научных и технологических основ создания перевязочных средств из биодеструктируемых и биосовместимых волокнистых материалов на основе полилактида автореф. дисс на соиск уч ст канд. техн. наук. М., 2011. – 24 с.;
3. Толстых М.П., Луцевич О.Э., Ширинский В.Г. и др. Теоретические и практические аспекты заживления ран.-М.:Дипак, 2007.-96 с.;
4. P. Molyneux The Use of the Stable Free Radical Diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for Estimating Antioxidant Activity // *Songklanakarin J. Sci. Technol.*- Vol. 26(2). – 2004. – P.211-219;
5. Glavind J.,Jørgensen O., Røst E. [et al.] Antioxidants in Animal Tissue // *Acta Chemica Scandinavica*. – Vol. 17(6). – 1963. – P.1635-1640;
6. M. Singh, A.R.Ray, P. Vasudevan. Biodegradation studies on periodate oxidized cellulose // *Biomaterials*. – Vol.3. – 1982. – P.16-20;
7. Гумникова В. И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения// дисс... на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, РХТУ 2014, с.137;
8. Charles J. Knill, John F. Kennedy Degradation of cellulose under alkaline conditions // *Carbohydrate Polymers* 2003, Vol. 51, P. 281–300.

*Savelyeva Elizaveta Evgenyevna, Dosadina Elina Eldarovna, Belov Alexey Alexeevich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: abelov2004@yandex.ru

ANTIOXIDANT ACTIVITY OF CELLULOSE DRESSING MATERIALS IN A MODEL ENVIRONMENT

Abstract

We studied a kinetics of release of antioxidant compounds from different cellulose materials containing and non-containing immobilized antioxidants in a model buffer solution (pH 6.2, 37°C). We showed that cellulose materials oxidized by periodate and non-containing additional antioxidants also possess antioxidant activity that is increasing with an increase of number of aldehyde groups and altering due to hydrolytic destruction of an oxidized material.

Key words: antioxidants; cellulose; dialdehyde cellulose; hydrolytic destruction; taxifolin; dressing materials.

УДК 623.19.47

В. Д. Борисов*, С. В. Калёнов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, 9

e-mail: *bbd4200@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БАКТЕРИИ *SALICOLA MARASENSIS*, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ ОЗЕРА ШОТТ-ЭЛЬ-ДЖЕРИД, ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ТРОФИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В СОСТАВЕ СООБЩЕСТВА

Выделена и идентифицирована метаболически связанная с водорослью *Dunaliella salina* доминирующая культура экстремально галофильного консорциума солевого озера Шотт-Эль-Джерид (Тунис): *Salicola marasensis*. Определены ее основные биохимические характеристики, на основании которых выявлены трофические взаимодействия между выделенной культурой и остальными компонентами сообщества.

Ключевые слова: экстремальные галофилы, галофильные сообщества, ферментативные активности.

Галофильные микроорганизмы, обитающие в солевых озерах и солончаках выработали специфические механизмы устойчивости к экстремальным условиям: высокие температуры и концентрации солей необходимы им для поддержания гомеостаза, сохранения устойчивости сообщества. Эти микроорганизмы подвержены воздействию ультрафиолетового излучения, частой нехватки кислорода и источников питания. Существовать в таких экстремальных условиях им позволяет особое строение мембраны, ферменты, функционирующие при высокой температуре, специфические компоненты клетки.

Работ, посвященных галофильным сообществам, в которых бы разбирались трофические связи входящих в них микроорганизмов, немного. Имеются лишь отдельные публикации, констатирующие в общих чертах видовой состав и определенную динамику его изменения, причем причины тех или иных изменений в сообществе не выявляются [3]. Однако установлено, что большинство таких сообществ включает соелюбивые микроводоросли и галобактерии и их видовой состав определяется световым, солевым, температурным режимами соленых водоемов. Параметры подобной среды обитания, как правило, формируют биоценоз, который обеднен по видовому составу и представлен обычно доминирующей культурой водорослей, выдерживающей резкие перепады и широкие границы солёности [1], а также несколькими видами доминирующих галобактерий, обеспечивающих до 90% всей бактериальной биомассы. Система с двумя-тремя доминирующими микроорганизмами идеально подходит как модельная для лабораторных исследований.

Несмотря на разнообразие микробных сообществ и условий, в которых они существуют, трофические связи внутри биоценоза сходны в общих чертах. Эти сходства обусловлены общими требованиями к топографии системы. Сообщество во многом определяется возможностью развития первичных продуцентов. Только оксигенные фототрофы удовлетворяют требования

устойчивости, следовательно, сообщество должно иметь поверхность, развернутую к свету. Также в системе должна осуществляться регенерация биогенных элементов из некромассы продуцентов, находящихся вне фотосинтезирующего слоя. Это осуществляется бактериями-деструкторами, образующими сложную трофическую сеть. По типу разлагаемых биополимеров они делятся на две группы: организмы, способные утилизировать легкогидролизуемые соединения (в основном, аммонификаторы), и организмы, гидролизующие устойчивые компоненты клеточной стенки (целлюлозоразлагающие бактерии) [2]. Для создания управляемой системы в лабораторных условиях необходимо выяснение трофических связей внутри галофильного сообщества.

В данной работе изучены микроорганизмы, выделенные из ассоциата с одноклеточной зеленой водорослью *Dunaliella salina* (природный источник – озеро Шотт-Эль-Джерид, Тунис) методом накопительных культур на агаризованной среде Семененко (116 г/л NaCl) при интенсивном освещении и температуре 25-28 °С. Состав сбалансированной среды Семененко для культивирования зеленой микроводоросли *Dunaliella salina*, (г/л): KNO₃ – 5,0; KH₂PO₄ – 1,25; MgSO₄ – 50; FeSO₄·7H₂O – 0,009; NaCl – 116; EDTA – 0,037; 2 мл раствора микроэлементов. 16S-РНК анализ показал, что доминирующей культурой сообщества является *Salicola marasensis*. Данная культура обладает широким спектром ферментов, осмопротекторов, белков фотосистемы, растет при широком диапазоне солёности (200-300 г/л NaCl), температур (35-60 °С). Питательные компоненты для культивирования выделенного галофильного сообщества оптимизировались по методу математического планирования Плакетта-Бермана. Использовались среды с различным содержанием питательных компонентов, фиксировался прирост биомассы. В результате оптимизации установлены потребности бактерий в источниках питания, среди которых

предпочтительны комплексные источники аминокислот, витаминов, других ростовых факторов. В модельных экспериментах сообщество выращивалось на среде следующего состава (г/л): NaCl, 250; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 10; KCl, 1; цитрат Na, 1; триптон, 8; дрожжевой экстракт, 3; глицерин, 5 мл/л. Культивирование проводилось на качалке G10 New Brunswick при 180 об/мин, освещенности 500 Лк, температуре 38,5°C 7 суток.

Для исследования трофических взаимодействий между компонентами сообщества были изучены биохимические характеристики бактериальной составляющей. Определялись следующие ферментативные активности: протеолитическая и целлюлолитическая. Протеолитическая активность определялась по гидролизу казеина. Получены следующие результаты:

- 1- культуральная жидкость, среда без дрожжевого экстракта
- 2- культуральная жидкость, среда с дрожжевым экстрактом
- 3- глубинная культура клеток, среда без дрожжевого экстракта
- 4- глубинная культура клеток, среда с дрожжевым экстрактом

$$A_1 = 0.0635 \text{ (мкМ казеина/мг*мин)}$$

$$A_3 = 0.0175 \text{ (мкМ казеина/мг*мин)}$$

Во втором и четвертом случае ферментативная активность отсутствует.

Опираясь на полученные результаты можно сделать вывод, что протеолитические ферменты *S.*

marasensis выделяется клетками в окружающую среду и компоненты дрожжевого экстракта ингибируют их активность.

Определение целлюлолитической активности

- 1- культуральная жидкость, оптимизированная среда
- 2- культуральная жидкость, минеральная основа с целлюлозой (2 г/л)
- 3- культуральная жидкость, минеральная основа с целлюлозой (2 г/л) и глицерином (5 мл/л)

$$A_1 = 0.038 \text{ (мМ глюкозы/мг*мин)}$$

$$A_2 = 9.62 \cdot 10^{-3} \text{ (мМ глюкозы/мг*мин)}$$

$$A_3 = 0.052 \text{ (мМ глюкозы/мг*мин)}$$

Для оптимального функционирования целлюлолитических ферментов бактериям необходим глицерин. Активность ферментов выше при отсутствии азотсодержащих соединений в питательной среде.

Первичным источником углерода в изучаемом сообществе являются соелюбивые водоросли *Dunaliella salina*, являясь окислительными фототрофами. *Salicola marasensis* обладает целлюлолитической и протеолитической активностями, следовательно, она выполняет роль деструктора, разлагая некрому продуцентов. Ее росту также способствуют глицерин и β -каротин, вырабатываемые водорослями. Глицерин необходим для построения клеточной стенки бактерий, а β -каротин дает дополнительную защиту от солнечной радиации и ионизирующего излучения.

Борисов Владимир Дмитриевич, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Калёнов Сергей Владимирович, к. т. н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Р.П.Тренкеншу. Основы промышленного культивирования дуналиеллы солонowodной (*Dunaliella salina* teod.) // Р.П.Тренкеншу, Р. Г. Геворгиз, А. Б. Боровков. – Севастополь., НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2005. – 10 с.
2. Заварзин, Г. А. Проблемы доантропогенной эволюции биосферы / Г. А. Заварзин, А. Ю. Розанов. – М.: «Наука», 1993. – с. 212-222.
3. Oren A. Halophilic microorganisms and their environment // Oren A. – USA, 2002. – 358 с.
4. Shiladitya DasSarma, Priya DasSarma. Halophiles // John Wiley & Sons. – 2012. – с.1-11.

Borisov Vladimir Dmitrievich, Kalenov Sergei Vladimirovich*

D.I. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

e-mail: *bbd4200@gmail.com

THE STUDY OF BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BACTERIA *SALICOLA MARASENSIS* ISOLATED FROM CHOTT EL DJERID LAKE FOR DETERMINATION OF TROPHIC RELATIONS AS COMMUNITY PART

Abstract

Metabolic-related to algae *Dunaliella salina* dominating culture of extreme halophilic consortium of salt lake Chott el Djerid (Tunisia): *Salicola marasensis* were isolated and identified; its main biochemical characteristics are identified, trophic interactions between isolated culture and other components of the community are detected on that basis.

Keywords: extreme halophiles, halophilic associations, enzymatic activity.

УДК 57.056

И. А. Волокитин*, М. М. Баурина, С. В. Калёнов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: vanches70@gmail.com

АРХЕБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ФАГИ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ РАЗВИТИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНО ГАЛОФИЛЬНЫХ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ

Исследованы природные галофильные сообщества оз. Аликес и Шотт-Эль-Джерид на наличие археобактериальных фагов. Выявлены лизогенные фаги, предположительно определяющие развитие архейных составляющих сообществ, установлены условия индукции и показана их роль в регулировании модельных сообществ из двух- трех компонентов.

Ключевые слова: галофильные сообщества; галоархейные фаги; археобактерии.

Сообщество галоархей представляет большой интерес для биотехнологов и микробиологов. Разнообразие семейства Halobacteriaceae, обуславливает неоспоримую практическую значимость его представителей. На данный момент производят и получают ряд продуктов, начиная от различных ферментов и вакцин, и заканчивая археолипосомами и бактериородопсином, который расположен в пурпурной мембране галобактерий и является основным элементом светозависимой протонной помпы. Применение его крайне широко, так как на основе БР возможно создание принципиально новых биомолекулярных устройств, сенсоров, оптических носителей информации и др. Всё вышеперечисленное свидетельствует о перспективности изучения галоархейных сообществ, как уникального ресурса, продукты которого могут быть использованы в таких сферах деятельности человека, как фармакология, медицина, химическое производство и промышленная электроника.

Галофильные сообщества имеют относительно устойчивую структуру. Регулирование их в полной мере не изучено, однако есть достоверные сведения об их внутренней иерархии. В состав сообщества обычно входят до пяти доминирующих и несколько десятков минорных микроорганизмов, среди которых встречаются некультивируемые формы. Галофильные сообщества включают не только археобактерии, но и бактерии, водоросли, в очень редких случаях грибы. Бактериальная составляющая может быть представлена видами, индивидуально в солевой среде не развивающимися и жизнедеятельность которых зависит исключительно от осмопротекторов и др. метаболитов галофилов.

В целом, к подобным сообществам можно обратиться, как к хорошей биотехнологической модели, которую также удобно моделировать и математически. Однако, возникает ряд проблем в связи с недостатком необходимой информации: если взаимодействия непосредственно микроорганизмов описаны и исследованы, о функционировании фагов галофильных прокариот, тем более, фагов археобактерий в составе сообщества не известно практически ничего. В связи с этим, в настоящей

работе поставлена задача выяснения роли галоархейных фагов в регулировании микробных сообществ.

К настоящему времени изучено около 20 представителей фагов галоархей. История их открытия довольно коротка. В отличие от вирусов прокариот и эукариот и даже в отличие от вирусов других экстремофильных архейных организмов, вирусы галоархей впервые были обнаружены лишь в конце 70-х годов прошлого века. На данный момент исследователи обладают лишь некоторыми данными о морфологии и экологии подобных вирусов. Но эти данные свидетельствуют об уникальности и разнообразии галоархейных паразитов. Действительно, фаги отличаются по форме (икосаэдрические, веретенообразные) и по спектру воздействия, варьируя от тех, кто поражает широкий спектр галоархей и заканчивая крайне специфичными представителями. Все они несут в себе двухцепочечную молекулу ДНК (как линейную, так и кольцевую) и, как и следовало ожидать, также, как и клетки хозяев, требуют высоких концентраций солей для возможного развития и жизнедеятельности. Вся эта информация, несомненно, важна, но она не сможет ответить на вопрос о регулировании сообществ. О самом взаимодействии между вирусом и хозяином достоверной информации также нет. В связи с этим, была выдвинута идея о воспроизведении фаговой индукции с применением модельных сообществ, для дальнейшего изучения активности галоархейных фагов.

Природные сообщества озера Шотт-Эль-Джерид (Тунис) и из озера Аликес (о. Кос, Греция) исследовались в рамках настоящей работы. В разные сезоны и из разных локаций выбраны образцы кристаллов соли, ненасыщенных и насыщенных солевых растворов, а также образцы со дна озер.

Первоначальные исследования состояли в выделении и идентификации галоархейных составляющих сообществ. Из сообществ выделены и охарактеризованы доминирующие и минорные культуры, предварительно установлены основные отношения в сообществе. Также сделаны подходы к

созданию оптимальной универсальной среды, регулирование состава которой приводит к регулированию состава сообщества.

Чтобы воспроизвести и реализовать индукцию фага в лабораторных условиях был реализован метод, с помощью которого можно определить наличие фагов в исследуемом образце. Исследовались фаги, безусловно приводящие к лизису культур при смещении параметров сообщества – именно эти фаги должны учитываться в последующем математическом моделировании модельных сообществ. Исходя из этого, сформулирована следующая схема эксперимента: исследуется выборка в виде двух копий. Первая копия используется для индуцирования предположительно имеющихся фагов. Если наличие фага подтвердилось, то из зон лизиса отбирается материал для пересева на газон, полученный из второй копии. Предложенный метод довольно прост и обладает неоспоримыми преимуществами: во-первых, он помогает определить наличие всех фагов, подвергающих лизису исследуемую пробу, во-вторых появляется возможность размножения фагов при повторном обнаружении лизирующих зон.

Следующим шагом было установление взаимоотношений между микроорганизмами и

вирусом. Установлены культуры, жизнедеятельность которых, скорее всего, определена присутствием фага. Показана роль фага в регулировании сообществ в составе двух- трёхкомпонентных систем на фоне воздействия стресса (голод, температурный шок, УФ-индукция) на ассоциацию. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) были получены первоначальные представления о выделенном наборе лизогенных фагов. В дальнейшем планируются провести процесс секвенирования для определения геномов исследуемых архейных фагов.

Проведённое исследование показало, что само существование галоархейного сообщества во многом определено наличием в этом сообществе определенного набора фагов. Эксперименты проводились в различных условиях (глубинное культивирование в колбах, культивирование на агаризованной среде на чашках Петри), при различном подходе к индукции. Установлены предварительные зависимости между концентрациями фагов, археобактерий, условиями индукции, которые в дальнейшем могут использоваться для создания полноценной математической модели галофильного сообщества.

Волокитин Иван Александрович, студент 2 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Калёнов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры Биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Баурина Мария Михайловна, к.х.н., доцент кафедры Биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Mike Dyll-Smith, , Sen-Lin Tang, Carolyn Bath Haloarchaeal viruses: how diverse are they?// Research in Microbiology 154 (2003) 309–313
2. Carolyn Bath, Tania Cukalac, Kate Porter, Michael L. Dyll-Smith His1 and His2 are distantly related, spindle-shaped haloviruses belonging to the novel virus group, Salterprovirus// Virology 350 (2006) 228–239
3. H.-W. Ackermann 5500 Phages examined in the electron microscope// Arch Virol (2007) 152: 227–243

Volokitin Ivan Alexandrovich, Baurina Marina Mikhaylovna, Kalenov Sergei Vladimirovich*

D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: vanches70@gmail.com

ARCHAEBACTERIA PHAGES REGULATING DEVELOPMENT OF EXTREMELY HALOPHILIC MICROBIAL COMMUNITIES

Abstract

To ascertain the existence of phages of archaeobacteria the natural halophilic communities of lakes Alikis and Chott el Djerid were studied. Some lysogenic phages, which were presumably, determine the development of the archaea, being constituents of the communities were revealed; the conditions of induction were determined, and their role in regulation of model communities of two- three components was shown.

Key words: haloarchaeal phages; halophilic communities; archaeobacteria.

УДК 579.64

К. А. Кошкарева*, С. В. Калёнов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, 9

*e-mail: kirakoshkareva@gmail.com

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ГАЛОФИЛЬНОГО СООБЩЕСТВА ИЗ КРИСТАЛЛОВ СОЛИ ОЗЕРА АЛИКЕС – ПЕРСПЕКТИВНОГО ПРОДУЦЕНТА КАРОТИНОИДОВ

Из соли озера Аликес (остров Кос, Греция) выделено экстремальное галофильное микробное сообщество. Доминирующий компонент сообщества, наиболее устойчивый к внешним воздействиям, был выделен и идентифицирован как представитель архейного рода *Halorubrum*; исследовано влияние различных факторов среды на содержание С50 – каротиноидов.

Ключевые слова: каротиноиды, галофильные археи, галофильные сообщества.

Экосистемы с высоким содержанием хлорида натрия в среде считаются одними из самых экстремальных сред на планете. Несмотря на это, они являются местом обитания для разнообразных микроорганизмов, адаптировавшихся к жизни в гиперосмотических условиях. Представители всех трех царств – археи, бактерии и эукариоты, – составляют многочисленные галофильные сообщества, живущие в насыщенных соляных растворах. В водоемах с концентрацией соли 200-250 г/л преобладают архейные микроорганизмы, относящиеся к экстремальным галофилам по классификации Кашнера, представляющие особый интерес для исследователей. Галофильные археи обладают уникальными механизмами, позволяющими им пережить экстремальные условия, связанные не только с высокой концентрацией хлорида натрия, но и опасным уровнем солнечной радиации, значительными температурными скачками, недостатком кислорода, азота и источников углерода в среде. Это обусловлено особыми ферментативными системами, адаптированными к подобным условиям, а также компонентами клеточной мембраны, такими, например, как ретиналь-содержащий белок бактериородопсин и С50-каротиноиды.

Каротиноиды – это жирорастворимые пигменты, обуславливающие окраску объектов живой природы от желтого до оранжево-красного цвета, обнаруженные у многих представителей среди бактерий, водорослей, грибов и растений. Каротиноиды обладают высокой антиоксидантной активностью, которая проявляется в торможении процессов окисления липидов и предотвращении предраковых и возрастных повреждений клеточных мембран, радиационных поражений и сердечно-сосудистых заболеваний.

Большинство галофильных архей семейства *Halobacteriaceae* ярко-красного цвета за счет красных мембран, которые состоят из каротиноидных пигментов. Основные их каротиноиды представлены С- 50 соединениями, преимущественно бактериоруберином и его

производными, включая моноангидробактериоруберин и бисангидробактериоруберин [1], [2]. Производные бактериоруберина защищают галофильных архей от деструктивного воздействия света видимого и УФ спектров и укрепляют клеточную мембрану. Бактериоруберин (содержащий 13 сопряженных двойных связей) устраняет гидроксильные радикалы гораздо эффективнее, чем β-каротин (содержащий 11 сопряженных двойных связей). Благодаря этому высокое содержание сопряженных двойных связей в бактериоруберине наделяет его очень эффективными антиоксидантными свойствами. В дополнение к этому, бактериоруберин продуктивно взаимодействует *in vivo* с агентами, разрушающими ДНК, такими, как ионизирующее излучение и пероксид водорода [3], [4].

Объектом данного исследования является экстремальное галофильное сообщество, выделенное из кристаллов соли озера Аликес (о. Кос, Греция) методом накопительных культур. В качестве селективной использовалась среда для галофилов: 200 г/л NaCl, 20 г/л MgSO₄·7H₂O, 3 г/л цитрата натрия, 2 г/л KCl, 2 г/л дрожжевого экстракта, 5 г/л триптона микробиологического, 3 мл/л глицерина. Культивирование осуществлялось при температуре 37-39 °С и интенсивном освещении. Последующий 16S рПНК-анализ выявил, что в сообществе присутствуют две культуры, *Pseudomonas halophila*, бактерия, и представитель р. *Halorubrum*, галофильный архей. После длительного хранения сообщества на агаризованной среде и значительной потери влаги выжил только один из компонентов, *Halorubrum*, который был определен как основной и изучался впоследствии. Представители данного вида зарекомендовали себя как перспективные источники С-50 каротиноидов. Исследуемый штамм также интересен с этой точки зрения; на это указывает первичный признак – окраска суспензии клеток.

Было проведено исследование факторов, влияющих на продуцирование каротиноидов. Наибольший вклад в содержание каротиноидов в биомассе вносит концентрация NaCl в среде и

наличие освещения; было установлено, что оптимум по хлориду натрия составляет 250 г/л, а освещения - 500 лк. Это связано с тем, что каротиноиды являются защитным механизмом, а, следовательно, их концентрация в клеточных мембранах будет расти с появлением факторов стресса, таких, как избыточное УФ-излучение и повышенные концентрации соли.

Также проведена первичная оптимизация питательной среды с целью выявления степени влияния ее компонентов на содержание каротиноидов. За основу была взята среда для галофилов, состав которой указан выше. Оптимизация проводилась с использованием метода Плакетта-Бермана, который относится к статистическим методам планирования экспериментов. В качестве выходной переменной (отклика) использовали оптическую плотность ацетонового экстракта биомассы при 495 нм, прямо пропорциональную концентрации бактериоруберина. Культивирование проводилось в течение 10 суток на качалке 180 об/мин в термостате при температуре 38°C, освещении 500 Лк. Варьировались все компоненты среды, кроме NaCl (250 г/л). В результате опытов было установлено,

что при минимальном содержании органических компонентов в среде (триптон – 1 г/л, дрожжевой экстракт – 1 г/л) штамм продуцирует большее количество каротиноидов. Также большое влияние оказывает хлорид кальция. Для дальнейшего изучения и получения окончательного уравнения регрессии необходимо использовать центральное композиционное планирование.

На продуцирование каротиноидов у исследуемого галофильного архейного микроорганизма р. *Halorubrum* значительное влияние оказывает освещенность, внеклеточная концентрация NaCl, а также недостаток органических веществ в среде. Это обусловлено тем, что выработка каротиноидов у экстремофилов в природе есть защитная реакция на стрессовые внешние воздействия, каковыми являются опасный уровень солнечной радиации, недостаток влаги (а, следовательно, гиперосмотические условия), снижение концентрации питательных веществ. Управление этими факторами позволит достичь у изучаемой культуры высоких показателей по каротиноидам, чего можно достичь при дальнейшей оптимизации с использованием центральных композиционных планов.

Кошкарева Кира Александровна, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Калёнов Сергей Владимирович, к. т. н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Kelly M., Norgård S., Liaaen-Jensen S. Bacterial carotenoids. 31. C50-carotenoids 5. Carotenoids of *Halobacterium salinarum*, especially bacterioruberin. // *Acta Chemica Scandinavica*. 1970. Vol. 24. P. 2169-2182.
2. Kushwaha S., Kramer J., Kates M. Isolation and characterization of C50-carotenoid pigments and other polar isoprenoids from *Halobacterium cutirubrum* // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)/Lipids and Lipid Metabolism*. 1975. Vol. 398. P. 303-314.
3. Lazrak T., Wolff G., Albrecht A. Bacterioruberins reinforce reconstituted *Halobacterium* lipid membranes // *BBA/Biomembranes*. 1988. Vol. 939. P. 160-162.
4. Fang C. Influence of nutritive factors on C 50 carotenoids production by *Haloferax mediterranei* ATCC 33500 with two-stage cultivation // *Bioresource technology*. 2010. Vol. 101. P. 6487-6493.

Koshkareva Kira Alexandrovna*, **Kalenov Sergei Vladimirovich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: kirakoshkareva@gmail.com

CHARACTERIZATION OF THE MAIN COMPONENT OF EXTREME HALOPHILIC COMMUNITY OF SALT CRYSTALS PROCESSED FROM ALYKES LAKE, A PROSPECTIVE CAROTINOIDS PRODUCER

Abstract

Extreme halophilic microbial community was isolated from salt crystals of Alykes lake, Kos island, Greece. Dominant component identified as a representative of *Halorubrum* spp.; the influence of different factors on C50-carotenoids producing was investigated.

Keywords: extreme halophilic archaea, carotenoids, extreme halophiles.

УДК 663.16; 663.18

Е.Д. Мурзина*, В.Е. Нагаева, С.В. Калёнов

Российский химико-технологический университет им.Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

*E-mail: katrin840@mail.ru**КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГАЛОБАКТЕРИЙ *HALOBACTERIUM SALINARUM* 353П НА СИНТЕТИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

Синтетические питательные среды для *Halobacterium salinarum* содержат набор аминокислот, ростовых факторов, макро- и микроэлементов, потребности в которых отличаются для различных штаммов. Минимизация состава сред важна для исследования метаболизма галобактерий с помощью аналитических методов. В настоящей работе для штамма галобактерий *H. salinarum* 353П разработана минимальная синтетическая питательная среда для дальнейшего исследования ингибирующих рост галобактерий метаболитов.

Ключевые слова: синтетическая среда, аминокислотная среда, галобактерии, *Halobacterium salinarum*.

Архебактерии *Halobacterium salinarum* экстремальные галофилы, обитающие в средах, содержащих повышенные концентрации соли и зачастую обедненных кислородом. [1] Биомасса галобактерий используется для выделения различных БАВ: ферменты, галоцины, витамины, нуклеиновые кислоты, липиды, каротиноиды, бактериородопсин. Метаболиты галобактерий находят широкое применение в косметической и фармацевтической промышленности. [2] Однако, процесс культивирования галобактерий является нестабильным из-за ингибирующих веществ, накапливающихся в среде.

В литературе этим метаболитам-ингибиторам не уделяется должного внимания. Исследование их упрощается при использовании синтетических питательных сред. Задача данного исследования заключалась в создании минимальной питательной среды для роста галобактерий *Halobacterium salinarum* 353П с целью дальнейшей идентификации метаболитов.

В литературных данных имеются исследования по культивированию галобактерий для получения бактериородопсина на жидких средах с высоким содержанием хлорида натрия, в состав которых входят гидролизаты (триптон, пептон) и дрожжевой экстракт. Необходимыми компонентами являются ионы микроэлементов: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} и др., вносимые в среду в качестве солей. [3, 5] Так в работе Ghasemi и др. [1] для получения высокого выхода бактериородопсина оптимальный состав среды был определен как (г/л): мясной экстракт 10, казеинокислоты 3,75, глицерин 10, кукурузный порошок 50, цитрат Na 1, KCl 6, $FeSO_4 \cdot H_2O$ 0,2, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 0,2, $MgSO_4$ 10. При этом воздействия кукурузного порошка и глицерина значительны. Глицерин стимулирует рост клеток *Halobacterium salinarum*. [1, 4] Однако, компоненты среды содержат загрязняющие белковые продукты, которые могут ингибировать рост культуры. Поэтому целесообразно использовать синтетическую среду с минимальным содержанием компонентов. [3]

Синтетические среды состоят из отдельных аминокислот, нуклеотидов, нуклеозидов и витаминов и направлены в основном на синтез целевого продукта – бактериородопсина. По литературным данным известно несколько вариантов химически определенных сред, содержащих от 10 до 15 аминокислот, из которых валин, метионин, лейцин и изолейцин (в некоторых вариантах аргинин, лейцин, лизин, валин) необходимы для роста, а остальные стимулируют рост, два нуклеотида (аденозин, уридин), глицерин, а также минеральные компоненты, такие как NaCl, KCl, цитрат Na, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. [5, 6] Однако, при сравнении деления клеток и продолжительности лаг-фазы данная среда, обеспечивающая хороший рост галобактерий, была менее эффективна, чем среда, содержащая дрожжевой экстракт.

Для данного исследования использовали два варианта синтетических сред, взятые из литературных источников: полная аминокислотная среда (ПС) и сокращенная синтетическая аминокислотная среда (СС), на которых культивировали галобактериальный штамм 353П *Halobacterium salinarum*.

Состав сред. ПС (г/л): D,L-аланин 0.43; L-аргинин 0.4; D,L-аспарагиновая кислота 0.45; L-цистеин 0.05; L-глутаминовая кислота 1.3; D,L-гистидин 0.3; D,L-изолейцин 0.44; L-лейцин 0.8; L-лизин 0.85; D,L-метионин 0.37; D,L-фенилаланин 0.26; L-пролин 0.05; D,L-серин 0.61; D,L-треонин 0.5; L-тирозин 0.2; D,L-триптофан 0.5; D,L-валин 1.0; NaCl 250; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 20; KCl 2; NH_4Cl 0.5; KNO_3 0.1; KH_2PO_4 0.05; K_2HPO_4 0.05; цитрат Na 0.5; $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ $3 \cdot 10^{-4}$; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.065; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $4 \cdot 10^{-5}$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ $5 \cdot 10^{-4}$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $5 \cdot 10^{-5}$; глицерин 1.0; биотин $1 \cdot 10^{-4}$; нуклеинат Na 0.3.

СС (г/л): L-аргинин 0.16; L-цистеин 0.02; L-глутаминовая кислота 0.52; D,L-изолейцин 0.176; L-лейцин 0.32; L-лизин 0.34; D,L-метионин 0.148; D,L-валин 0.4; NaCl 250; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 20; KCl 2; цитрат Na 3; глицерин 2, нуклеинат Na 0,06

Выращивание проводили в колбах Эрленмейера вместимостью 100 мл (объем смеси – 50 мл) 7 суток при 36-38°C при аэрации на шейкере. Для

количественного сравнения роста вариантов культуры была снята оптическая плотность среды.

Вариант минимальной среды для галобактерий не дал желаемых результатов (рис. 1). Дальнейшая работа заключалась в исключении компонентов среды из ПС, которые могут быть избыточными для выбранного штамма.

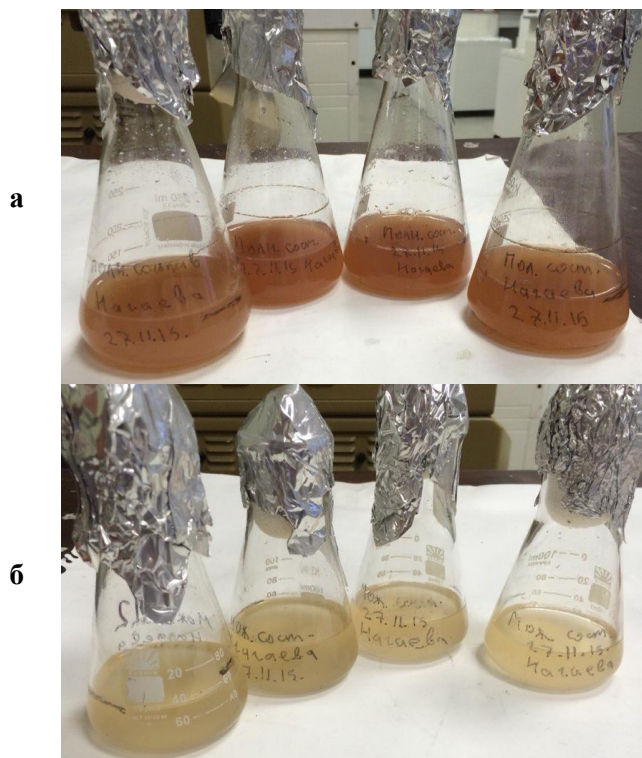


Рис. 1. Результат культивирования на ПС (а) и на СС (б)

Первоначально исключались компоненты в следующей последовательности: химически неопределенный нуклеинат Na, выделенный из дрожжевого экстракта, KNO_3 (как дополнительный источник азота) и биотин (сложное вещество, использовалось как фактор роста). В таблице 1 представлены оптические плотности (ОП) выращенной культуры.

Таблица 1. Значения ОП выращенной культуры при измененной ПС

№ опыта	Компоненты, исключенные из ПС	Значение ОП, о.е.
1	нуклеинат Na	0,87
2	нуклеинат Na и KNO_3	0,75
3	нуклеинат Na, KNO_3 и биотин	0,68

Оптическая плотность культуры, выращенной на ПС была 0,73 о.е. Удаление нуклеината Na положительно отразилось на росте галобактерий, ОП возросла на 19%, а при отсутствии всех трех компонентов ОП упала на 6,85%, что не существенно.

Следующим этапом было постепенное сокращение аминокислот в ПС. Значения оптической плотности приведено в таблице 2.

Таблица 2. Значения ОП при удалении аминокислот из среды

№ опыта	АК, удаленные из ПС	Значение ОП, о.е.	% изменение ОП при сравнении с ОП полной среды
1	D,L-аспарагиновая кислота	0,64	87,67
2	D,L-аланин	0,32	43,84
3	L-цистеин	0,32	43,84
4	D,L-гистидин	0,40	54,80
5	L-глутаминовая кислота	0,11	15,07
6	D,L-метионин	0,12	16,44
7	L-пролин	0,82	112,33
8	D,L-серин	0,54	73,97
9	D,L-треонин	0,30	41,10
10	L-тирозин	0,17	23,29
11	D,L-триптофан	0,67	91,78
12	D,L-изолейцин	0,11	15,07
13	D,L-фенилаланин	0,11	15,07

Полученные данные позволяют сказать, что D,L-аспарагиновая кислота, L-пролин, D,L-серин и D,L-триптофан стимулируют рост, но не являются необходимыми компонентами, в то время как без остальных аминокислот культура растет слабо. При удалении из среды микроэлементов рост культуры не выявлен.

Результатами работы являются удовлетворительные характеристики роста галобактерий на синтетической АК среде при удалении из нее

следующих компонентов: нуклеината Na, KNO₃, биотина и четырех аминокислот. Оптическая плотность при этих изменениях снизилась на 19% по сравнению с ПС. Вариант среды с оптимизированными концентрациями АК позволит более точно определить потребности штамма в питании и поможет в дальнейшем созданию методики выделения метаболитов галобактерий, их определению при помощи методов ВЭЖХ.

Мурзина Екатерина Дмитриевна аспирант 2-го года обучения кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Нагаева Виктория Евгеньевна студент 3 курса кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Калёнов Сергей Владимирович к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Mohammad Faezi Ghasemi, Abolfath Shodjai-Arani, Nasrin Moazami Optimization of bacteriorhodopsin production by Halobacterium salinarum PTCC 1685 // Process Biochemistry. – 2008. – № 43. – P. 1077-1082
2. Кирица Е. Направленный синтез каротиноидов у дрожжей и перспектива их использования: диссертация на соискание ученой степени доктора биологии. – Кишинев, 2005.
3. Mosin O., Ignatov I. Biosynthesis of photochrome transmembrane protein bacteriorhodopsin of Halobacterium halobium labeled with deuterium at aromatic amino acids residues of 2,3,4,5,6-²H₅]Phe, [3,5-²H₂]Tyr and [2,4,5,6,7 -²H₅]Trp. // Chemistry and Materials Research. – 2014. Vol.6. № 3.
4. Young S.U., Joon T.P., Sang Y.L., Ho N.C. The effects of glycerol and growth conditions on the production of bacteriorhodopsin by halobacterium halobium R1 // Korean J Biotechnol Bioeng. – 1997. № 3. – P. 309-322.
5. Larsen H. Biochemical aspects of extreme halophilism // Advan.Microbiol. – 1967. Vol 1. – P. 97-132.
6. Jnishi H., McCance M.E., Gibbons N.E. A synthetic medium for extremely halophilic bacteria // Canad.J.Microbiol. – Vol. 1365. № 11. – P. 365-373.

Murzina Ekaterina Dmitrievna, Nagaeva Viktoriya Evgenevna, Kalenov Sergei Vladimirovich*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: katin840@mail.ru

THE CULTIVATION OF HALOBACTERIUM SALINARUM 353P HALOBACTERIA IN SYNTHETIC MEDIUM

Abstract

Synthetic nutrient medium for *Halobacterium salinarum* contain a set of amino acids, growth factors, macro - and micronutrients for which requirements are different for different strains. Minimization of the content of the medium is important to study the metabolism of halobacteria using analytical methods. In the present work, for a strain 353P of *H.salinarum* halobacteria developed a minimal synthetic nutrient medium for further studies inhibiting the growth of halobacteria metabolites.

Key words: synthetic environment, amino acid environment, halobacteria, *Halobacterium salinarum*.

УДК 579.69

Л. С. Соколова*, А. Е. Кузнецов, С. В. Калёнов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: sokolova.lyudmila.s@gmail.com

АКТИВНОСТЬ АЗОТФИКСИРУЮЩЕГО СООБЩЕСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО АЭРОБНОГО АКТИВНОГО ИЛА И ОТДЕЛЬНЫХ ЕГО КОМПОНЕНТОВ

Изучено азотфиксирующее сообщество, выделенное из гранул адаптированного к стрессу аэробного активного ила и отдельные азотфиксирующие компоненты, среди которых *Bacillus amyloliquefaciens* обладает наибольшей азотфиксирующей способностью. Накопление азота в форме ионов аммония отслежено в динамике, приведены данные по составу биомассы микроорганизмов. Сообщество и отдельные азотфиксирующие культуры протестированы на обедненной азотом почве с модельным растением.

Ключевые слова: азотфиксаторы, азотфиксирующее сообщество, *Agrobacterium tumefaciens*, *Bacillus amyloliquefaciens*.

Среди основных недостатков, определяющих качество аэробной биологической очистки в различных вариантах ее исполнения, является ее высокая чувствительность к содержанию в стоках биогенных элементов, таких как азот и фосфор.

Многие промышленные сточные воды богаты углеродом, но имеют низкое содержание азота. В сбалансированных по питательным веществам сточных водах, отношение С / N / P должно быть примерно 100/14/2 или ХПК / N / P = 100/6/2. Биологическая очистка сточных вод при дефиците азота (N / ХПК < 0,05) приводит к низкой эффективности удаления ХПК. Эта проблема обычно преодолевается путем добавления азота (мочевина, соли аммония), который является дорогостоящим и может привести к остаточному азоту в сточных водах.

В качестве альтернативы добавлению азота, в биологической очистке азот-дефицитных сточных вод, может быть использован подход, основанный на использовании азотфиксирующих микроорганизмов. Такой подход позволяет снизить затраты по сравнению с внешним добавлением азота, уменьшить содержание азота в стоках, а также, дает возможность использования шлама в качестве удобрения. [1]

Биохимия N₂-фиксации и характеристики видов азотфиксаторов изучены достаточно хорошо, однако, существует мало исследований по использованию азотфиксирующих бактерий в очистке сточных вод и их функционированию в сообществе активного ила.

В ходе предварительных исследований из гранул устойчивого аэробного активного ила удалось выделить культуру азотфиксаторов, представляющую собой консорциум из трех культур, одна из которых не является азотфиксатором [2, 3]. Задачей данной работы являлось изучение накопления азота сообществом и отдельными культурами *Agrobacterium tumefaciens* и *Bacillus amyloliquefaciens*, а также определение возможности использования биомассы для фертилизации почв.

С целью определения концентрации и формы накопления азота проводилось культивирование на жидкой среде Эшби [4] исходной ассоциативной культуры и отдельных изолятов в течение 30 суток. Накопления азота в форме NO₂⁻ и NO₃⁻ не выявлено. Динамика накопления аммонийного азота оценивалась по стандартной методике с реактивом Несслера (рис. 1.).

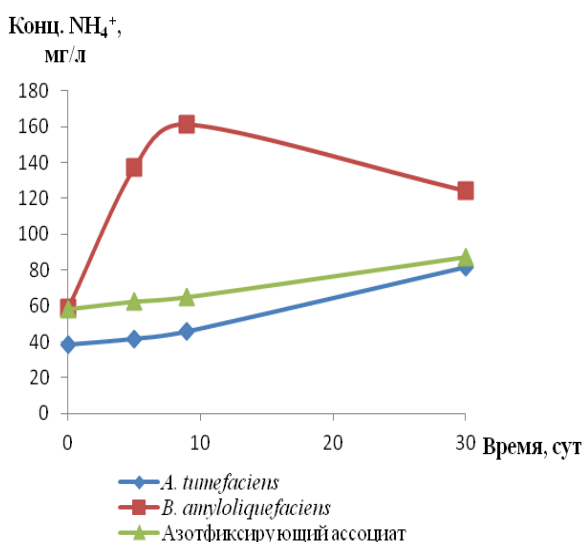


Рис. 1. Накопление аммонийного азота в культуральной жидкости

На момент завершения опыта (30 суток культивирования) концентрация ионов аммония составила:

A. tumefaciens – 81,9 мг/л;

B. amyloliquefaciens – 124,3 мг/л;

Азотфиксирующий ассоциат – 86,9 мг/л.

Исследование содержания общего азота в биомассе проводилось по методу Кьельдаля; результаты приведены в таблице 1.

Возможность функционирования выделенных азотфиксаторов в прикорневой зоне растений протестирована при высадке огурцов на обедненную почву с внесением отдельных азотфиксаторов и азотфиксирующего ассоциата на фоне контроля без добавления биомассы.

Таблица 1. Фиксация азота отдельными культурами и ассоциатом за 30 дней культивирования

Культура	<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	Азотфиксирующий ассоциат
Содержание общего азота в биомассе, %	10,0	7,7	4,4
Содержание сырого протеина, %	62,4	48,1	27,7
Концентрация NH_4^+ в КЖ, мг/л	82,0	124,4	86,9
N-NH_4^+ , мг/л	63,7	96,7	67,6
Конц. биомассы, г/л	2,1	1,8	6,3
N в биомассе, мг/л	213,4	139,1	279,9
ΣN , мг/л	277,1	235,8	347,5

*Все значения приведены с учетом азота, вносимого с инокулятом.



Рис. 2. Фотографии корней и побегов огурца, выращенного на обедненной почве с внесением бактериальной биомассы. 1 – образец выращенный с чистой культурой *Agrobacterium tumefaciens*; 2 – образец выращенный с азотфиксирующим ассоциатом; 3 – образец выращенный на обедненной почве без внесения бактериальной биомассы (контроль)

Соколова Людмила Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кузнецов Александр Евгеньевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Калёнов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Kargi F., Özmiş S. Improved biological treatment of nitrogen-deficient wastewater by incorporation of N_2 -fixing bacteria // *Biotechnology letters*. – 2002. – Vol. 24. – №. 15. – P. 1281-1284.
2. Khokhlachev N.S., Kalenov S.V., Tyupa D.V. The role of stress agents as operating factors in formation and functioning of granular aerobic activated sludge at model domestic wastewater treatment // *Bioprocess and biosystems engineering*. – 2014. – Т. 37. – №. 9. – С. 1771-1779.
3. Алексеева Л. С., Тюпа Д. В., Калёнов С. В., Панфилов В.И. Выделение и идентификация компонентов азотфиксирующего сообщества гранулированного аэробного активного ила, адаптированного к стрессу // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. XXVIII. – №4. – С. 121 – 124.
4. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. Практикум по микробиологии: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. – М.: Издательский центр «Академия». – 2005. – 600 с.

Sokolova Liudmila Sergeevna*, Kuznetsov Alexander Yevgenievich, Kalenov Sergei Vladimirovich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: sokolova.lyudmila.s@gmail.com

THE ACTIVITY OF NITROGEN-FIXING COMMUNITY OF GRANULAR AEROBIC ACTIVATED SLUDGE AND ITS INDIVIDUAL COMPONENTS

Abstract. Nitrogen-fixing community of isolated from the granules the aerobic activated sludge adapted to stress and individual nitrogen-fixing components was studied. *Bacillus amyloliquefaciens* has the highest nitrogen-fixing ability. The accumulation of nitrogen in the form of ammonium ions tracked over time, presents data on the composition of the microbial biomass. Community and individual nitrogen-fixing cultures tested for nitrogen-depleted soil with a model plant.

Key words: nitrogen fixers, nitrogen-fixing community, *Agrobacterium tumefaciens*, *Bacillus amyloliquefaciens*.

УДК 579.66:663.18

И. А. Шевченко*, М. Д. Шустов, А. С. Дерунец, А. В. Белодед, А. Е. Кузнецов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: shevchenko.irina.alexandrovna@gmail.com

ИСТОЧНИКИ АЗОТА В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СРЕД ДЛЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО КРУПНОТОННАЖНОГО СИНТЕЗА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

В работе исследовалась возможность применения растительных, животных, дрожжевых гидролизатов и экстрактов в качестве источника азота и факторов роста для культивирования молочнокислых бактерий – потенциальных промышленных продуцентов молочной кислоты. В ходе культивирования анализировались такие показатели, как концентрация молочной кислоты, выход продукта, продуктивность, потребление углеводного субстрата и др. Установлено, что для реализации процесса крупнотоннажного получения молочной кислоты перспективными источниками органического азота и факторов роста являются соевая мука, обработанная термобаромеханическим способом, и ее белковый концентрат.

Ключевые слова: молочная кислота, молочнокислые бактерии, источники азота, факторы роста.

В настоящее время молочная кислота применяется в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой и косметической промышленности, в кожевенном и текстильном производстве, а также при производстве лекарственных препаратов. Весьма перспективным выглядит применение молочной кислоты в качестве предшественника для синтеза различных ценных реагентов, растворителей и полилактида. Последний является основой для производства биodeградируемых пластмасс [1], чьи свойства позволяют использовать их в медицине в качестве шовных нитей и для изготовления безопасной для окружающей среды полимерной упаковки.

Наиболее рациональным способом производства молочной кислоты на сегодняшний день является микробный синтез с использованием различных молочнокислых микроорганизмов. Одними из наиболее продуктивных являются бактерии рода *Lactobacillus* [2], однако, они также известны как весьма требовательные к составу среды, наличию аминокислот, витаминов и других факторов роста. Источником таких азотсодержащих органических веществ могут служить разнообразные растительные, животные, дрожжевые гидролизаты и экстракты – необходимые компоненты комплексных питательных сред для культивирования молочнокислых бактерий. Как правило, именно эти компоненты существенно повышают стоимость питательных сред и, следовательно, продукта – молочной кислоты [3, 4].

Целью данной работы было изучение характеристик роста и продуктивности молочнокислых бактерий *Lactobacillus paracasei* при культивировании на комплексных средах с различными источниками азота и факторов роста, использование которых должно обеспечить высокий выход и снижение себестоимости молочной кислоты при ее крупнотоннажном производстве.

Культивирование *L. paracasei* проводили при температуре 37 °С в колбах Эрленмейера, (объем 250 мл, рабочий объем 150 мл).

В качестве основной питательной среды использовали среду следующего состава: глюкоза – 20 г/л, источник азота и ростовых факторов (1 – 7) – 10 г/л, K_2HPO_4 – 2,5 г/л, $MgSO_4$ – 2 г/л, $MnSO_4$ – 0,02 г/л.

В качестве источников азота и ростовых факторов в ходе эксперимента были выбраны: дрожжевой экстракт (1); соевая мука, обработанная термобаромеханическим способом (2); концентрат соевого белка (3); куриный пептон (4); лиофилизированные кормовые дрожжи (5); пептон из рыбьей чешуи (6); соевый пептид (7).

Инокулятом служила суточная культура, выращенная на стандартной среде MRS: аминотон – 20 г/л, глюкоза – 20 г/л, натрий уксуснокислый – 5 г/л, цитрат аммония – 2 г/л, дрожжевой экстракт – 5 г/л, K_2HPO_4 – 2 г/л, $MgSO_4$ – 0,2 г/л, $MnSO_4$ – 0,05 г/л.

В ходе культивирования определялись следующие основные характеристики: концентрация биомассы, концентрация глюкозы, концентрация молочной кислоты, количество жизнеспособных клеток (КОЕ), степень потребления углеводного субстрата (глюкозы), выход продукта (молочной кислоты) и продуктивность процесса. Концентрацию глюкозы измеряли эбулиостатическим методом определения редуцирующих сахаров, содержание молочной кислоты в культуральной жидкости определяли потенциометрическим титрованием в изопропанол 1%-ным раствором NaOH. О концентрации биомассы судили по оптической плотности проб, которую измеряли при длине волны 505 нм, ФЭК «Экотест 2020».

Основные показатели культивирования *Lactobacillus paracasei* и синтеза молочной кислоты на средах с различными источниками азота и факторов роста приведены в таблице 1.

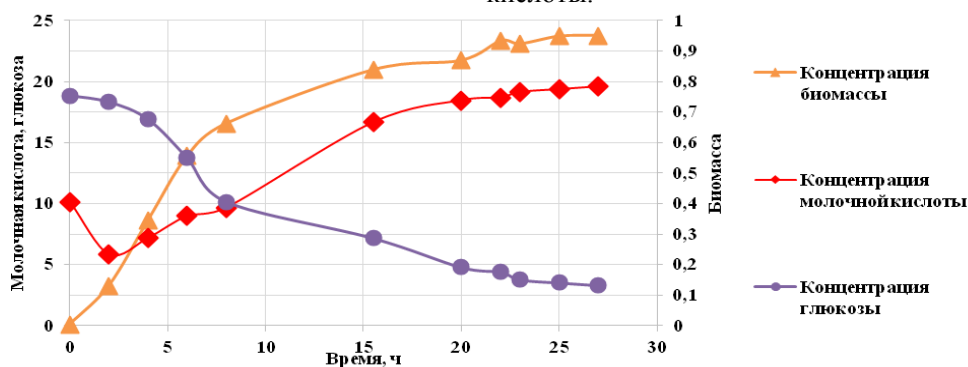
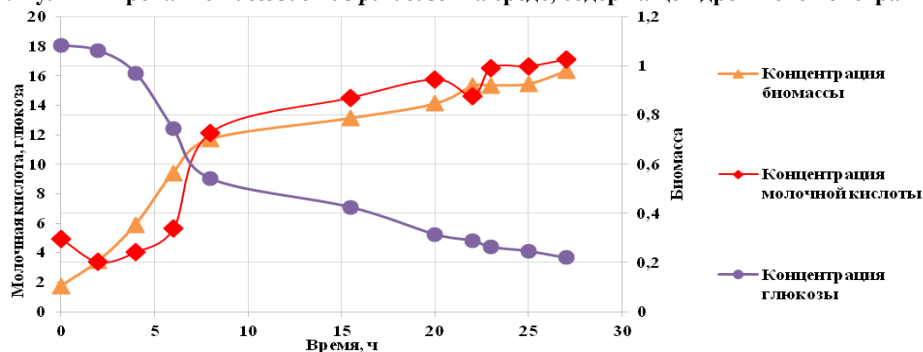
Таблица 1. Показатели культивирования *L. paracasei* на средах с различными источниками азота и факторов роста

Показатель \ Источник, №	1	2	3	4	5	6	7
Начальное содержание углеводов (глюкоза), г/л	20	20	20	20	20	20	20
Продолжительность культивирования, ч	27	27	27	34	34	41	41
Концентрация биомассы, г/л	0,95	0,98	0,96	2,2	2,25	0,55	0,56
Количество жизнеспособных клеток (на конец культивирования), КОЕ/мл	$8 \cdot 10^{11}$	$7,9 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$	$7,4 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^{10}$
Остаточное содержание углеводов, г/л	3,3	3,7	3,4	5,3	7,3	12,2	12,6
Степень потребления углеводов, %	83,5	81,5	83	73,5	63,5	61	63
Концентрация молочной кислоты, г/л	19,5	17,1	16,1	17,2	13,7	9,9	10,1
Продуктивность, г/л*ч	0,9	0,75	0,63	0,62	0,56	0,23	0,15
Выход продукта, %	97,5	85,5	80,5	86	68,5	49,5	50,5

По результатам исследования были выбраны два источника азота и факторов роста, при использовании которых показатели культивирования *L. paracasei* максимально приближены к показателям культивирования на среде с дрожжевым экстрактом (типичным источником азота и факторов роста для молочнокислых бактерий). Эти альтернативные источники азота – соевая мука, обработанная термобаромеханическим способом и ее белковый концентрат, полученный в лабораторных условиях. Куриный пептон также мог бы служить заменой дрожжевому экстракту, но показал пониженное содержание жизнеспособных клеток на конец культивирования, что может служить препятствием для непрерывных промышленных способов получения молочной кислоты.

На рис. 1 – 3 приведены кривые роста культуры *L. paracasei*, синтеза молочной кислоты и потребления углеводов на средах с дрожжевым экстрактом, соевой мукой и соевым белковым концентратом.

Из рис. 1-3 и табл. 1 следует, что при культивировании на средах, в составе которых дрожжевой экстракт был заменен на соевую муку и белковый концентрат, культура микроорганизмов не испытывала стресса, выражаемого продолжительной lag-фазой, снижением броидильной активности. Концентрация молочной кислоты достигала высоких значений в первые десять часов культивирования, выход продукта составил 85,5% и 80,5% соответственно, что свидетельствует о возможности использования данных источников азота в составе комплексных сред для получения молочной кислоты.

Рис. 1. Культивирование *Lactobacillus paracasei* на среде, содержащей дрожжевой экстракт.Рис. 2. Культивирование *Lactobacillus paracasei* на среде, содержащей соевую муку

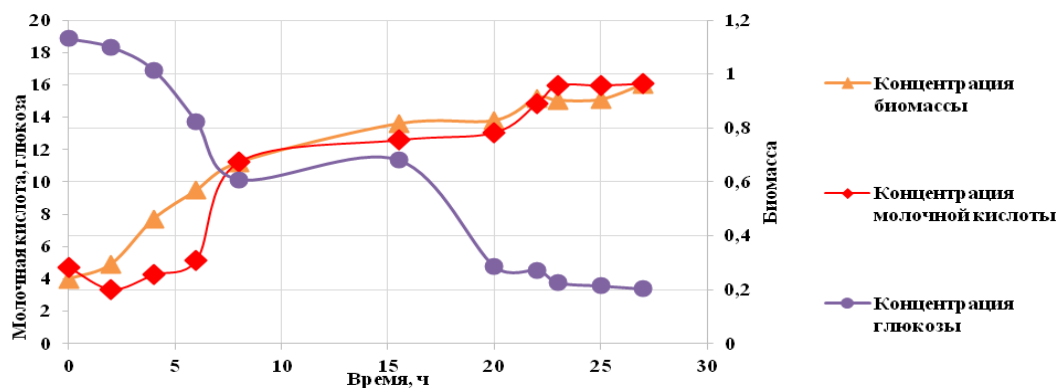


Рис. 3. Культивирование *Lactobacillus paracasei* на среде, содержащей соевый белковый концентрат

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ID проекта: RFMEFI57714X0037).

Шевченко Ирина Александровна, студентка 3 курса кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Шустов Максим Дмитриевич, студент 2 курса кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Дерунец Алиса Сергеевна, аспирантка 1 года кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Белодед Андрей Васильевич, к.б.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Кузнецов Александр Евгеньевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers // Polym. Degrad. Stabil. – 1998. – Vol. 59. – P. 145–152.
2. Abdel-Rahman M. A., Tashiro Y. and Sonomoto K. Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes // Biotechnol. Adv. – 2013. – Vol. 31. – P.877 - 902.
3. Martinez F. A. C., Balciunas E. M., Salgado J. M., González J. M. D., Converti A., Oliveira R. P. S. Lactic acid properties, applications and production: A review // Trends Food. Sci. Tech. – 2013. – Vol. 30. – P. 70–83.
4. Pang X., Zhuang X., Tang Z., Chen X. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization // Biotechnol. J. – 2010. – Vol. 5, No 11. – C. 1125–1136.

Shevchenko Irina Alexandrovna, Shustov Maxim Dmitrievich, Derunets Alice Sergeevna, Beloded Andrey Vasil'evich, Kuznetsov Alexander Evgen'evich.*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: shevchenko.irina.alexandrovna@gmail.com

SOURCES OF NITROGEN IN THE COMPLEX MEDIA FOR LARGE MICROBIOLOGICAL SYNTHESIS OF LACTIC ACID

Abstract

In the work we investigated the possibility of usage of plant, animal and yeast extracts and hydrolysates as source of nitrogen and growth factors for cultivation of lactic acid bacteria - potential industrial producers of lactic acid. In the course of cultivation, such factors as the concentration of lactic acid, the product yield, productivity, carbohydrate substrate consumption, and others were analyzed. It was found that such sources of organic nitrogen and growth factors as soy flour and its protein concentrate are potentially profitable for the implementation of large-scale lactic acid producing process.

Key words: lactic acid, lactic acid bacteria, nitrogen sources, growth factors.

УДК 579.66:663.18

М. Д. Шустов*, Ю. С. Галеева, И. А. Шевченко, А. С. Дерунец, А. В. Белодед

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9

* e-mail: shustoffmax@yandex.ru

СИНТЕЗ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ КЛЕТКАМИ *LACTOBACILLUS PARACASEI*, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ В КАЛЬЦИЙ-АЛЬГИНАТНОМ ГЕЛЕ

Клетки *Lactobacillus paracasei*, иммобилизованные в гранулах кальций-альгинатного геля, использовались в качестве биокатализатора для сбраживания растворов глюкозы в молочную кислоту. Было обнаружено, что данный способ иммобилизации не снижает бродильной активности клеток, а кальций-альгинатный гель не создает значительных диффузионных преград для субстрата и продуктов метаболизма клеток. Также было установлено, что в растворах с высокой концентрацией молочной кислоты (свыше 63 г/л) гранулы кальций-альгинатного геля разрушаются менее чем за сутки использования.

Ключевые слова: молочная кислота, *Lactobacillus paracasei*, иммобилизованные клетки микроорганизмов, кальций-альгинатный гель.

Молочная кислота широко используется в различных отраслях народного хозяйства, в первую очередь, в пищевой промышленности. Последнее время интерес к молочной кислоте обусловлен возможностью получения из неё полилактида – полимера, являющегося основой биodeградируемого пластика, что дает возможность применять его в медицине, а также в качестве материала для изготовления одноразовой посуды и упаковки, не наносящей вред окружающей среде [1].

В настоящее время существуют технологии получения молочной кислоты, как на основе химического синтеза, так и при помощи ферментации различного сырья молочнокислыми микроорганизмами. Причем последние способы получают предпочтение из-за роста стоимости углеводородного сырья для химического синтеза и экологически неблагоприятных аспектов крупнотоннажных химических производств. Также следует отметить тот факт, что биотехнологические способы получения молочной кислоты в большинстве случаев позволяют получать определенный оптический изомер (либо L(+), либо D(-)), тогда как при химическом синтезе неизбежно образование рацемической смеси (DL), что не позволяет достичь достаточно высоких прочностных характеристик полилактида [2]. Применение в биотехнологиях иммобилизованных клеток микроорганизмов обладает значительными преимуществами, такими как существенное упрощение операций по отделению продукта, многократное использование иммобилизованного биокатализатора при непрерывном культивировании, возможность повышения концентрации биомассы в единице рабочего объема реактора, а также увеличение устойчивости биомассы к инактивирующим внешним воздействиям и даже снижение риска контаминации посторонней микрофлорой [3].

Целью данной работы являлось получение иммобилизованных в кальций-альгинатном геле клеток *Lactobacillus paracasei*, изучение динамики сбраживания глюкозы свободными и иммобилизованными клетками, исследование стабильности полученного кальций-альгинатного геля в присутствии высоких концентраций молочной кислоты.

Для иммобилизации использовалась отмытая от культуральной жидкости суспензия клеток, полученная путем выделения биомассы из 24-х часовой культуры *L. paracasei*, выращенной на среде MRS. Клетки смешивали с раствором альгината натрия и прокапывали в раствор хлорида кальция таким образом, чтобы диаметр образующихся сферических гранул кальций-альгинатного геля с включенными в них клетками не превышал 2-3 мм [4]. После формирования гранулы выдерживались в растворе хлорида кальция в течение 60 минут при температуре 37 °C для улучшения их прочностных характеристик. Затем полученные гранулы были перенесены в свежеприготовленную питательную среду состава (г/л): глюкоза – 100, дрожжевой экстракт – 7,5, K_2HPO_4 – 2, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,1, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ – 0,05. Для сравнения с иммобилизованными клетками использовалось равное количество свободных клеток *L. paracasei*, также отмытых от старой культуральной жидкости и помещенных в свежую питательную среду. И свободные, и иммобилизованные клетки инкубировались в термостате при 37 °C в течение как минимум 30 часов. В растворах периодически определялись концентрации глюкозы и молочной кислоты, pH. Результаты исследования представлены на рис. 1, 2.

Брожение в обоих случаях начиналось сразу же после внесения свежей питательной среды с максимальной скоростью, какая-либо заметная лаг-фаза отсутствовала. Это свидетельствует о высокой активности клеток и позволяет сказать, что данный

способ иммобилизации не снижает ее, клеткам не требуется адаптации к полимерному и ионному окружению, питательной среде. Из рис. 1, 2 видно, что кривые потребления субстрата и накопления продукта для свободных и иммобилизованных клеток практически совпадают, следовательно, иммобилизация клеток *L. paracasei* в кальций-альгинатном геле не приводит к каким-либо ощутимым диффузионным затруднениям для доступа питательных веществ к клеткам и выведения метаболитов из гранул геля.

Брожение завершалось при накоплении в среде молочной кислоты свыше 13-13,5 г/л, что сопровождалось снижением pH до 3,3 (для иммобилизованной культуры) и 4,0 (для свободных клеток). При этом было замечено, что иммобилизованные клетки дольше проявляли активность и сбраживали глюкозу при падении pH среды, что позволяет говорить о некотором защитном эффекте геля.

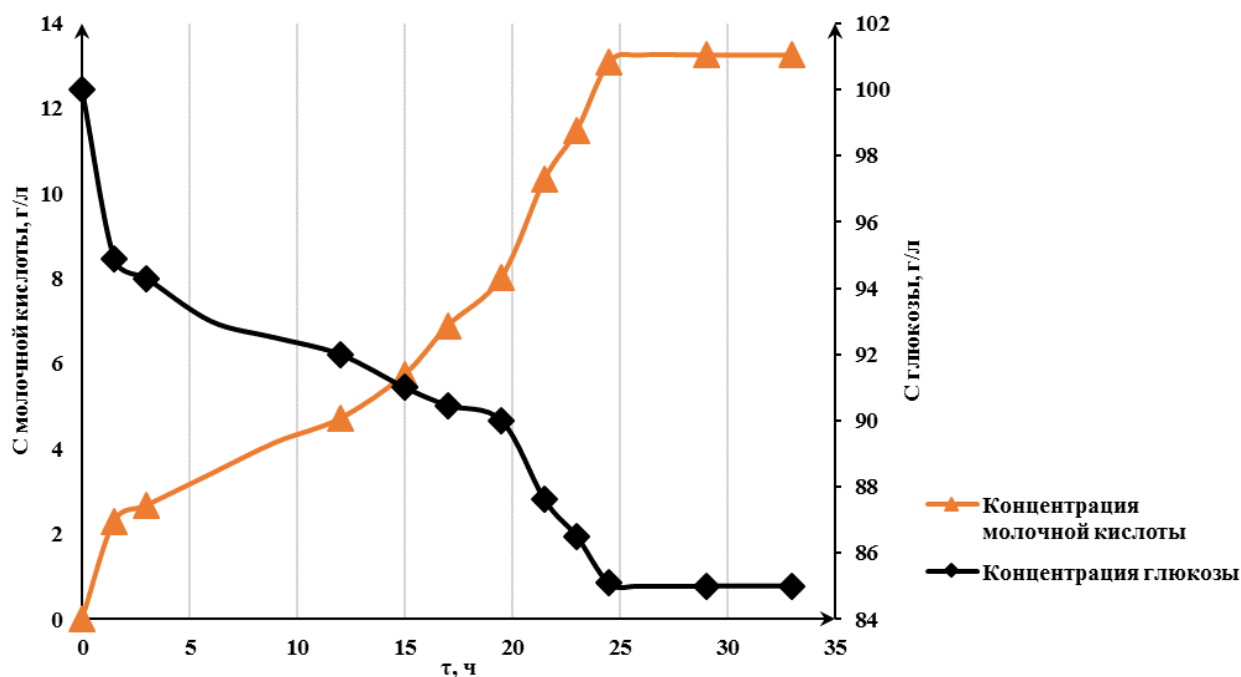


Рис. 1. Брожение, осуществляемое клетками *L. paracasei*, иммобилизованными в кальций-альгинатном геле

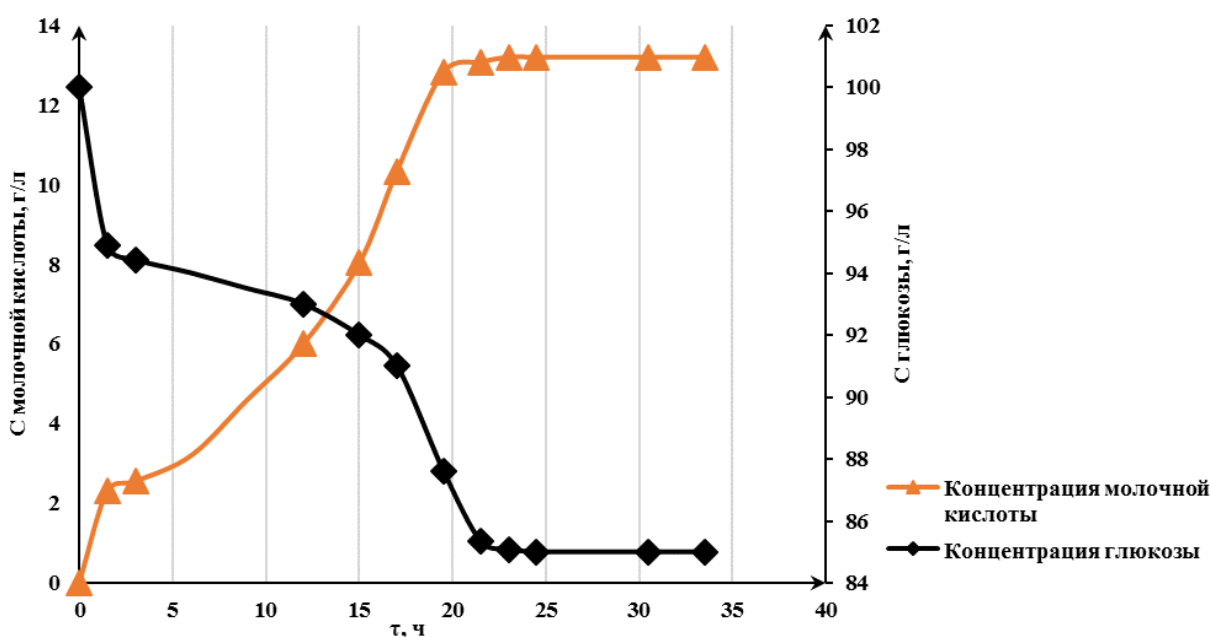


Рис. 2. Брожение, осуществляемое свободными клетками *L. Paracasei*

Для проверки стабильности гранул кальций-альгинатного геля в присутствии высоких концентраций молочной кислоты к иммобилизованным клеткам вносили концентрированные раствора лактата аммония с таким расчетом, что конечная концентрация по молочной кислоте составляла от 10,1 до 113,5 г/л. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Постепенное разрушение геля происходило в результате ионно-обменных процессов: в области высоких концентраций молочной кислоты ионы кальция вымываются из полимерной матрицы

альгината и связываются лактат-анионами в малорастворимую соль, вследствие чего твердая структура геля разрушается.

Таким образом, иммобилизация клеток *L. paracasei* в кальций-альгинатном геле не приводит к снижению активности биомассы и диффузионным затруднениям, но применение такого иммобилизованного биокатализатора ограничено в условиях высоких концентраций молочной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ID проекта: RFMEFI57714X0037).

Таблица 1. Разрушение гранул кальций-альгинатного геля в присутствии лактата аммония

Концентрация молочной кислоты, г/л	10,1	29,9	63,1	94,6	113,5
Время разрушения гранул	Стабильны более 5 суток	Стабильны более 5 суток	24 часа	60 мин.	30 мин.

Шустов Максим Дмитриевич, студент 2 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Галеева Юлия Сергеевна, студентка 2 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Шевченко Ирина Александровна, студентка 3 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Дерунец Алиса Сергеевна, аспирантка кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Белодед Андрей Васильевич, к.б.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Datta R. et al. Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives //FEMS Microbiology Reviews. – 1995. – Т. 16. – №. 2-3. – С. 221-231.
2. Wee Y. J. et al. Batch and repeated batch production of L (+)-lactic acid by *Enterococcus faecalis* RKY1 using wood hydrolyzate and corn steep liquor //Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. – 2006. – Т. 33. – №. 6. – С. 431-435.
3. Сеницын А. П. и др. Иммобилизованные клетки микроорганизмов //М.: Издательство МГУ.–1994.–288 с. – 1994. – С. 10-11.
4. Idris A., Suzana W. Effect of sodium alginate concentration, bead diameter, initial pH and temperature on lactic acid production from pineapple waste using immobilized *Lactobacillus delbrueckii* //Process Biochemistry. – 2006. – Т. 41. – №. 5. – С. 1117-1123.

Shustov Maxim Dmitrievich, Galeeva Julia Sergeevna, Derunets Alisa Sergeevna, Shevchenko Irina Alexandrovna, Andrey Vasilyevich Beloded*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* e-mail: shustoffmax@yandex.ru

SYNTHESIS OF LACTIC ACID WITH CELLS OF *LACTOBACILLUS PARACASEI* IMMOBILIZED IN CALCIUM ALGINATE GEL

Abstract

Lactobacillus paracasei cells immobilized in calcium alginate gel granules were used as the biocatalyst for glucose solutions fermentation to lactic acid. It was stated, that this way of immobilization does not reduce fermentation activity of the cells and calcium alginate gel does not make significant diffusive barriers for substrate and the products of cells metabolism. It was also stated that in the solutions with high lactic acid concentrations (over 63 g/l) the granules of calcium alginate gel destruct in less than 24 hours of use.

Key words: lactic acid, *Lactobacillus paracasei*, immobilized cells of microorganisms, calcium alginate gel.

УДК 632.4.01/.08

А.Г. Буланов*, Т. В. Балабанова, А.А. Шагаев, Е.Н. Дмитриева, Н.С. Марквичев, А.А. Белов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: me@alexbulanov.com

ЦИТОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕЗИСТЕНТНОГО ШТАММА *FUSARIUM OXYSPORUM* К ПРЕПАРАТУ «МАКСИМ»

Изучено влияние фунгицидного препарата «Максим» на гриб *Fusarium oxysporum* штамм F2010. Показано, что при росте микроорганизма в глубинных условиях на среде Чапек с добавлением различных концентраций препарата происходит изменение ферментативной активности дегидрогеназ и количества липидов в клетках пропорционально увеличению концентрации. Предполагается, что данные изменения свидетельствуют о развитии признаков резистентности к использованному действующему веществу.

Ключевые слова: *Fusarium oxysporum*, флудиоксонил, механизмы резистентности, мембранные липиды, дегидрогеназная активность, препарат «Максим»

Fusarium oxysporum - почвенный грибковый патоген, вызывающий сосудистые заболевания растений путем проникновения через прикорневую и корневую системы [1]. Болезнь распространена повсеместно и ей подвержены различных культуры: зерновые, бобовые, овощные и декоративные. Многие возбудители заболеваний имеют избирательное действие, угнетая конкретные культуры, и практически безвредны по отношению к другим. В частности, *Fusarium oxysporum* spp., является избирательным по отношению к овощным растениям [2].

Повсеместно применяются фунгицидные препараты для борьбы с сельскохозяйственными заболеваниями. По данным организации по противодействию фунгицидной резистентности (FRAC) сегодня существует более 50 групп химических соединений [3], на основании которых только в России синтезированных препаратов превышает 1300 наименований [4]. Однако, самой большой проблемой применения химических препаратов является высокая вероятность возникновения резистентности к ним у патогенных микроорганизмов.

Флудиоксонил относится к классу финилпиррольных соединений и не входит в группу препаратов повышенного риска возникновения устойчивости вследствие относительно недавнего появления его на мировом рынке [5]. Этот препарат представляет собой синтетический аналог выделенного из *Pseudomonas pyrociniae* природного антибиотика *pyrrolnitrin* [6] и он обладает широким спектром активности против трех основных классов грибов: аскомицетов, базидиомицетов и дейтеромицетов [7]. В последнее время все чаще появляются сообщения в средствах массовой информации о проявлениях признаков резистентности у обрабатываемых фунгицидом фитопатогенных микроорганизмов, что привлекает внимание ученых со всего мира к вопросу необходимости более детального исследования

механизмов резистентности и совершенствования методов использования данного фунгицида [8].

Пока механизм действия финилпирролов, до конца не ясен, однако многочисленные исследования указывают на возникновения нарушений сигнальной системы клетки, отвечающей за процесс осморегуляции микроорганизма при стрессовых воздействиях, путем стимуляции рецепторов ответа двухкомпонентной системы и отклика HOG1 MAPK сигнальной системы [9,10]. В исследованиях препаратов класса дикарбоксамидов, имеющих аналогичных механизм действия, выявлено влияние на процессы биосинтеза компонентов плазматической мембраны клетки, в частности на биосинтез мембранных липидов, а в ряде исследований отмечены также изменения в составе и метаболизме липидов [11].

Известно, что флудиоксонил конкурирует с природным субстратом, и поскольку концентрация фунгицида в клетке увеличивается со временем, то в результате все больше блокируются необходимые для жизни клетки процессы метаболизма. Синтез дополнительного фермента целевого сайта фермента (т.е. сверхэкспрессия мишени) повышает вероятность связывания природного субстрата с активным центром фермента, таким образом, клеточные процессы, такие как, например, дыхание, в некоторой степени всё же реализуются, а следовательно, повышается и вероятность выживания клетки [12].

Задачей исследования являлось определение воздействия флудиоксонила на цитологические и биохимические свойства клеток. А также изучение взаимосвязи между фактом возникновением резистентности и изменениями этих параметров.

В качестве цитологического показателя исследовалось количество липидов, биохимического – общая дегидрогеназная активность. Первостепенно получали резистентный штамм *Fusarium oxysporum* путем последовательных пассажей на среде Чапека с «Максимом» в концентрации 2 г/л. О наличии

свойства резистентности судили по скорости роста фитопатогена.

Для количественного определения липидов в мицелии гриба рода *Fusarium* была выбрана методика, основанная на измерении сухого веса экстрагированных по модифицированному для микроорганизмов методу Блайя и Дайэра липидов [13]. Экстракция была осуществлена путем последовательных обработок отфильтрованной биомассы смесью растворителей хлороформ:метанол в различных соотношениях (1:2; 1:2:0,8 (H₂O); 1:1). Предварительно культура выращивалась на среде Чапек глубинным способом в течение 5 суток при постоянной температуре 28°C с добавлением препарата «Максим» в нужной концентрации, в контрольном образце препарат отсутствовал.

Для определения общей дегидрогеназной активности применялась методика, основанная на регистрации убыли концентрации метиленового синего непрерывно фиксируемого оптическим способом [14]. Исследуемые образцы *F.oxysporum*, культивирование которых осуществлялось по той же методике, необходимо было предварительно диспергировать для высвобождения внутриклеточных ферментов при помощи диспергатора «Т 25 digital ULTRA-TURRAX». Результаты по определению дегидрогеназной активности, относили к сухому весу мицелия и значениям протеолитической активности, измеренных методом Ансона (субстрат - казеин) [15], для сравнения значений активности дегидрогеназ, полученных для контрольного и резистентного штамма *F.oxysporum*.

В результате получены следующие показатели количества липидов (таблица 1, график 1) и значений дегидрогеназной активности (график 2).

Таблица 1. Содержание липидов в биомассе при культивировании с разными концентрациями фунгицида

Концентрация "Максима", г/л	Количество липидов, %
0	5,8
2	8,2
4	11,1
6	11,4
8	14
10	15,2

Из данных видно, что происходит увеличение количества липидов при культивировании на среде Чапек, содержащей фунгицид «Максим». Из таблицы 1 следует, что процентное содержание липидов увеличивается вместе с увеличением количества внесенного в среду препарата от 8,2% до 15,2%. График 1 показывает зависимость количества

экстрагированных липидов от концентрации фунгицида в среде. По линии тренда, прослеживается прямо пропорциональная зависимость с коэффициентом соотношения, равным 0,9243.

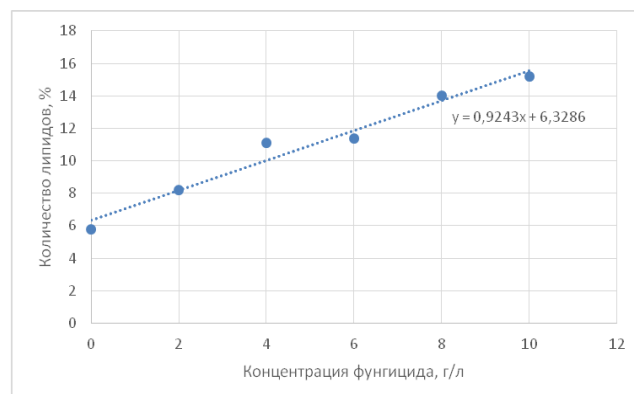


График 1. Изучение влияния концентрации фунгицида на количество липидов в биомассе *Fusarium oxysporum*

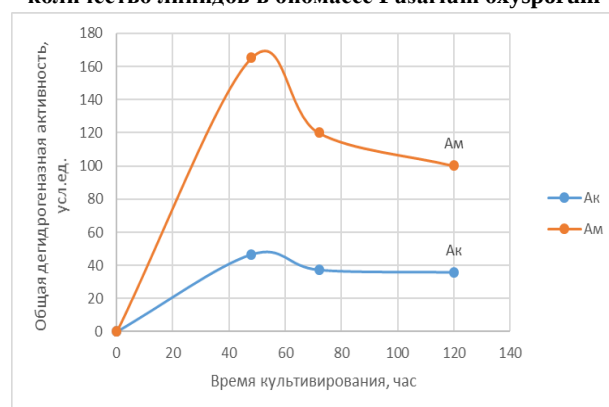


График 2. Исследование влияния фунгицидного препарата на общую дегидрогеназную активность *Fusarium oxysporum*, где Ам – активность резистентного штамма, а Ак – активность контрольного образца

Различие в экстремальных значениях активности дегидрогеназ достигает: 122 усл.ед./г. Показано, что общая дегидрогеназная активность при добавлении фунгицидного препарата к фитопатогенному микроорганизму возрастает в 3,54 раза.

Полученные данные свидетельствуют об изменении процессов биосинтеза, предположительно мембранных липидов клетки [16] и об изменении общей дегидрогеназной ферментативной активности. Предполагается, что преобразование биохимических процессов связано с возникновением механизмов резистентности к химическому препарату «Максим» на уровне физиологии грибкового патогена *Fusarium oxysporum* штамм F2010.

Буланов Александр Геннадьевич аспирант кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Балабанова Татьяна Викторовна студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Шагаев Антон Александрович студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Дмитриева Евгения Николаевна ведущий инженер кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Марквичев Николай Семенович к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Белов Алексей Алексеевич д.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Литература

1. Castillejo M.Á., Bani M. Understanding pea resistance mechanisms in response to *Fusarium oxysporum* through proteomic analysis// *Phytochemistry* – 2015 - Volume 115 - Pages 44-58.
2. Kraft, J.M., Larsen, R.C., Inglis, D.A., Diseases of pea. In: Allen, D.J., Lenné, J.M. (Eds.)// *The Pathology of Food and Pasture Legumes*. CAB International, Wallingford, UK - 1998 - pp. 325–370.
3. FRAC Code List © 2016: Fungicides sorted by mode of action (including FRAC Code numbering).
4. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации (по состоянию на 15 января 2015 г) URL: www.pesticidy.ru/ps.../Государственный_каталог_2015_2743_instructions.pdf (дата обращения: 20.05.2015г)
5. National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, Evaluation of the new active Fludioxonil in the product Maxim 100 FS Fungicide Seed Treatment, NRA, Canberra, 2000
6. Nishida, M., Matsubara, T., Watanabe, N., Pyrolnitrin, a new antifungal antibiotic. Microbiological and toxicological observations.//*Journals of Antibiotics* 18, - 1965 – p.211–219
7. Koch, E., Leadbeater A.J., Phenylpyrroles: a new class of fungicides for seed treatment.//*Proceedings of Brighton Crop Protection Conference, Pest and Diseases*, - 1992. - vol. 3. British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, UK, pp. 1137–1146.
8. R. D. Peters, H. W. Platt, and K. A. Drake. First Report of Fludioxonil-Resistant Isolates of *Fusarium* spp. Causing Potato Seed – Piece Decay - 2008 - Volume 92, Number 1 - Page 172.
9. Fujimura, M., Mechanism of action of dicarboximide and phenylpyrrole on the stressresponse signal transduction pathway.//*Journal of Pesticide Science* 35, - 2010. – p. 351–353.
10. Furukawa, K., Randhawa, A., Kaur, H., Fungal fludioxonil sensitivity is diminished by a constitutively active form of the group III histidine kinase.// *FEBS Letters* 586, - 2012. – p. 2417–2422.
11. Robert G., Dancer J., O'Neill E.. Lipid composition of *Botrytis cinerea* and inhibition of its radiolabelling by the fungicide iprodione.// *New phytologist* - Harwood. 2003 – p. 199-206.
12. Anastasios A. Malandrakis, Konstantinos N. Vattis, Effect of phenylpyrrole-resistance on fitness parameters and ochratoxin production in *Aspergillus carbonarius*. // *international Journal of Food Microbiology*, - 2013 - Volume 165, Issue 3, - Pages 287-294.
13. Bligh E.G., Dyer W.J. A Rapid Method of Lipid Extraction and Purification // *Can. J. Biochem. Physiol.* - 1959.- V. 37. - P. 911-917.
14. Патент на изобретение №: 2476598 Чухчин Д. Г., Тупин П.А.Способ количественного определения дегидрогеназной активности микроорганизмов. Патент РФ №: 2476598.2008г
15. A n s o n M. The estimation of pepsin, tripsin, papain and eathepsin with hemoglobin / / J . Gener. Phys. - 1938. - Vol. 22, N 1. - P. 79—83.
16. I. Satoshi, Y. Igarashi, Y. Yoneda. Elimination and detoxification of fungicide miconazole and antidepressant sertraline by manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system // *International Biodeterioration & Biodegradation* – 2015 - Volume 100 - Pages 79-84.

Bulanov Aleksandr Gennadievich*, **Balabanova Tatyana Victorovna**, **Shagaev Anton Aleksandrovich**, **Dmitrieva Eugenia Nikolavna**, **Markvichev Nikolay Semenovich**, **Belov Alexey Alexeevich**
D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: me@alexbulanov.com

CYTOLOGICAL AND BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE RESISTANCE STRAIN *FUSARIUM OXYSPORUM* TO FUNGICIDE «MAXIM»

Abstract

Investigates the impact of Maxim fungicide on *Fusarium oxysporum* strain 2010. It demonstrates that the development of submerged culture *Fusarium oxysporum* on Czapek's medium with fungicide added at various concentrations occur the difference of ferments' common dehydrogenase activity and value of lipids in cells. It is expected that these changes show signs of resistance development to the use of the active ingredient.

Key words: *Fusarium oxysporum*, fludioxonil, mechanisms of resistance, membrane lipids, dehydrogenase activity, fungicide "Maxim"

УДК 621.039.75

А.А. Шагаев*, В.В. Соколова, А.А. Самородова, Т.В. Балабанова, Е.Н. Дмитриева, Н.С. Марквичёв

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

* e-mail: shagaev.anton.94@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА TRICHODERMA VIRIDE И FUSARIUM OXYSPORUM НА ТВЁРДЫХ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКССУДАТЫ РАСТЕНИЙ ОГУРЦА

В проведённом исследовании был изучен процесс метаболизма экссудатов огурца сорта Атлет гибрида F1 фитопатогенным грибом *Fusarium oxysporum* и его антагонистом грибом *Trichoderma viride*. Также, была определена минимальная концентрация экссудатов, при которой происходит развитие микроорганизмов.

Ключевые слова: метаболизм; экссудаты огурца; концентрация

Корневые выделения – экссудаты - характерны растениям на протяжении всего периода их развития. Под экссудатами, как правило, понимают органические и неорганические вещества, которые растение выделяет в процессе своей жизнедеятельности. Растения выделяют в ризосферу большое количество высоко- и низкомолекулярных веществ органической природы, состоящих из органических кислот, сахаров, аминокислот, полисахаридов, пептидов и ферментов. Многие продукты секреции (особенно органические кислоты, сахара и аминокислоты) являются легкодоступными источниками питания для микроорганизмов [1,2]. Однако растения секретируют не только метаболизируемые микроорганизмами соединения, но и токсичные (фитонциды), концентрация которых падает по мере удаления от корня. Организмы, обладающие резистентностью к фитонцидам, получили возможность обитать по соседству с корневой системой растения. Таким образом, вокруг корней возникает специфическая микрофлора, которая меняется по градиенту концентраций метаболитов, диффундирующих из корней [3]. Исходя из этого, было принято решение исследовать метаболизм экссудатов корневой системы двумя микроорганизмами, способных по-разному воздействовать на растение. Один из них *Fusarium oxysporum* - фитопатоген, вызывающий фузариозное увядание, другой, *Trichoderma viride*, проявляет антагонистические свойства по отношению к фитопатогенам, в том числе за счёт выделения биологически активных веществ [4]. Поскольку в реальных условиях ризосферные микроорганизмы развиваются поверхностно, возникла потребность в изучении их роста на агаризованных средах, содержащих экссудаты в качестве единственного источника питания.

Для получения экссудатов, растения огурца сорта Атлет гибрида F1 выращивали в стерильных условиях в пробирках на 30 мл. Для этого в пробирку помещали фильтровальную бумагу, сложенную в гармошку (2*10 см), вносили 25 мл минерального раствора, закрывали ватными

пробками и автоклавировали при 1 ати в течение 30 минут. Состав минерального раствора на литр среды (г.): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - 0.6963, KNO_3 - 0.5407, NH_4NO_3 - 0.0492, K_2SO_4 - 0.1269, KH_2PO_4 - 0.17, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - 0.2223, MnSO_4 - 0.0017, ZnSO_4 - 0.0015, CuSO_4 - 0.0003, H_3BO_3 - 0.0028. Семена огурца предварительно простерилизованные 96% спиртом вносили в подготовленные, охлажденные до комнатной температуры пробирки на сложенную гармошкой фильтровальную бумагу. Пробирки помещали в растительный бокс, в котором поддерживали температуру 25°C и освещенность 1000 люкс в течение 14 часов в сутки. Растения выращивали в течение 14 суток. После чего определяли концентрацию экссудатов. Для анализа концентрации экссудатов применяли метод титриметрического определения ХПК. Метод основан на окислении органических веществ избытком $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе H_2SO_4 при нагревании в присутствии катализатора – AgSO_4 . Остаток бихромата калия находят титрованием соли Мора в присутствии индикатора N-фенилантралиновой кислоты [5]. Было определено, что на 14 день развития растения концентрация экссудатов составляет 2000 мгО/л.

Для проведения эксперимента раствор экссудатов вносили в стерильные чашки Петри, таким образом, чтобы концентрация в среде составляла: 2000 мгО/л, 800 мгО/л, 400 мгО/л, 300 мгО/л, 200 мгО/л. Для затвердения среды в разбавленные растворы экссудатов добавляли проавтоклавированный и охлаждённый до комнатной температуры микробиологический агар в концентрации 17 г/л. Проводили посев спор *Fusarium oxysporum* (вариант 1) и *Trichoderma viride* (вариант 2) методом штриха. В качестве контроля высевали споры микромицетов на поверхность агаризованной среды Чапека, а также на голодный агар. Чашки Петри помещали в термостат при температуре 28°C на 7 суток. После чего оценивали рост микроорганизмов на разных концентрациях экссудатов в процентах по сравнению с контролем. Результаты представлены на диаграмме 1.



Рис.1. Рост колоний *Fusarium oxysporum*

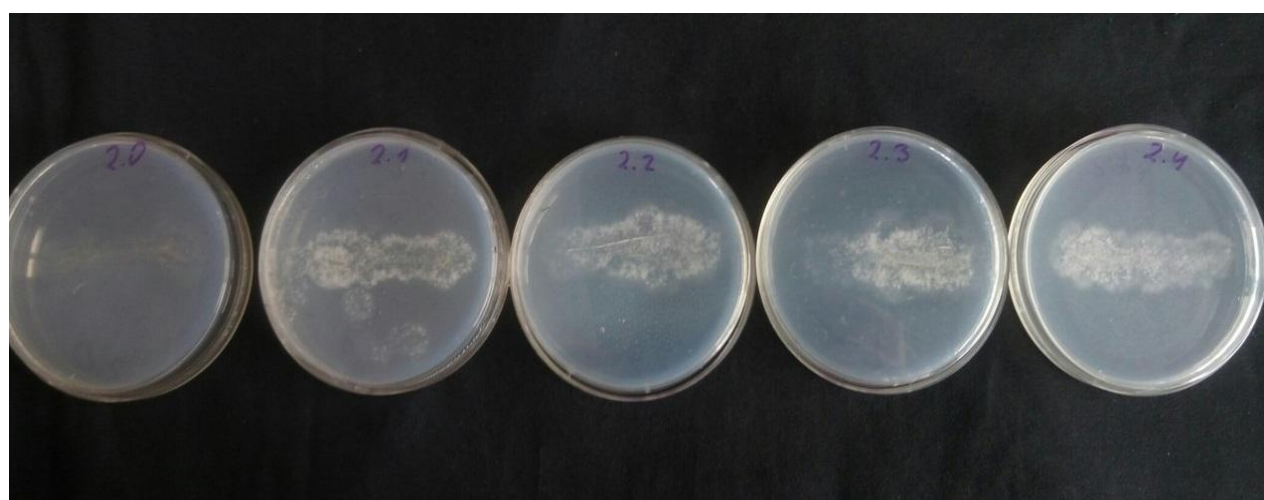
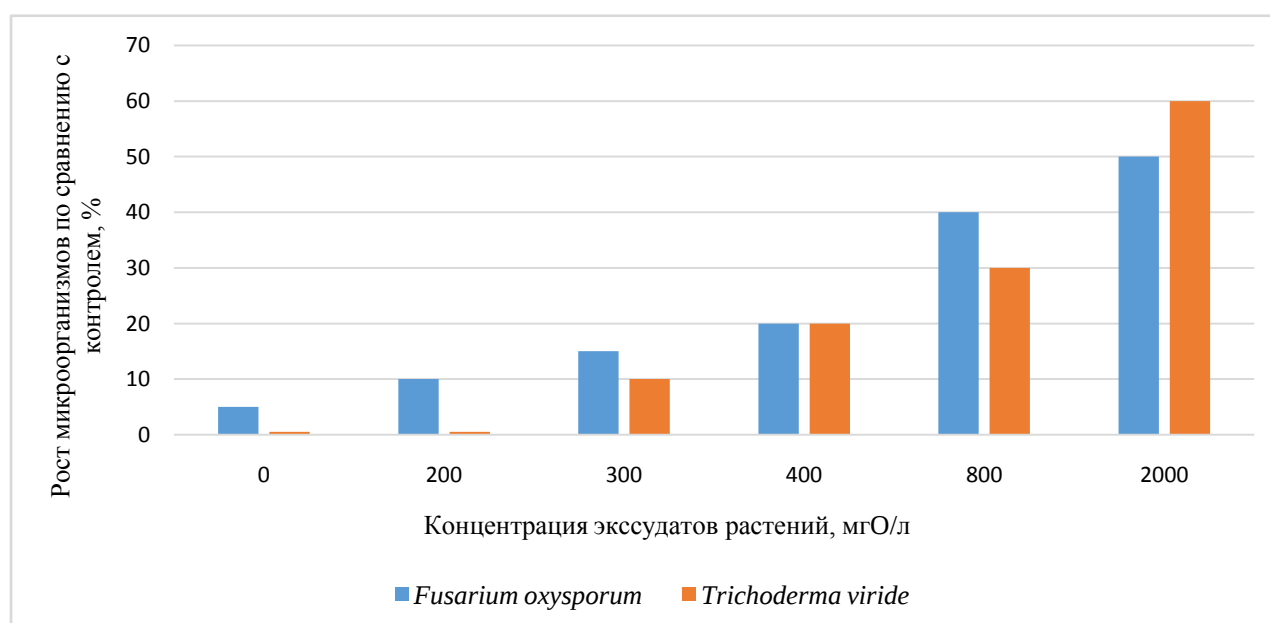


Рис. 2.Рост колоний *Trichoderma viride*

Диаграмма 1. Рост *Fusarium oxysporum* и *Trichoderma viride* на средах, содержащих экссудаты огурца



Как видно из диаграммы рост *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* снижен на средах, содержащих экссудаты огурца в концентрации 2000 мгО/л на, соответственно, 40% и 50% по сравнению с культивированием микроорганизмов на среде Чапек. Также заметно, что *Fusarium oxysporum* проявляет рост на средах, содержащих экссудаты огурца в концентрации 200 мгО/л, в то время как *Trichoderma viride* на этой же концентрации не развивается.

Следовательно, индукция литических ферментов у *Trichoderma viride* может начаться при тех

концентрациях экссудатов при которых *Fusarium oxysporum* ещё растёт на них, и, соответственно не секретирует свои литические ферменты, а это позволило предположить, что при росте в одной экологической среде, на экссудатах растения, *Trichoderma viride* может оказывать влияние на развитие *Fusarium oxysporum*, не исключая частичного или полного лизиса клеток последнего. Можно предположить, что это также является одним из механизмов, используемых в биологической защите растений.

Шагаев Антон Александрович студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Соколова Вера Вадимовна ученица ГБОУ Московская Гимназия на Юго-западе №1543, Россия, Москва

Самородова Алевтина Алексеевна ученица ГБОУ Московская Гимназия на Юго-западе №1543, Россия, Москва

Балобанова Татьяна Викторовна студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Дмитриева Евгения Николаевна ведущий инженер кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Марквичёв Николай Семёнович к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Lynch J.M. The Rhizosphere. Chichester: J. Willey, 1990. 485 p.
2. Sugiyama A., Yazaki K. Root exudates of legume plants and their involvement in interactions with soil microbes // Secretions and Exudates in Biological Systems, Signaling and Communication in Plants / Eds. Vivanco J.M., Baluška F. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. P. 1227.
3. Фундаментальная фитопатология / Под ред. Ю. Т. Дьякова. - М.: Красанд, 2012. - 512 с.
4. Великанов Л.Л., Роль грибов в формировании мико- и микробиоты почв естественных и нарушенных биоценозов и агроценозов. Д.б.н. -М., 1997. – 547 с.

Shagaev Anton Aleksandrovich, Sokolova Vera Vadimovna, Samorodova Alevtina Alekseevna, Balabanova Tatyana Victorovna, Dmitrieva Evgeniya Nikolaevna, Markvichev Nikolai Semenovich

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: shagaev.anton.94@mail.ru

THE STUDY OF GROWTH OF *TRICHODERMA VIRIDE* AND *FUSARIUM OXYSPORUM* ON THE SOLID CULTURE MEDIA CONTAINING CUCUMBER EXUDATES

Abstract

In this research we studied the process of metabolism of exudates of cucumber, sort Athlet hybrid F1, by phytopatogene fungus *Fusarium oxysporum* and its antagonist fungus *Trichoderma viride*. Also, was determined the minimum concentration of exudates at which the development of microorganisms.

Keywords: metabolism, cucumber exudates, concentration.

УДК: 577.112.083

Д.А. Гущина*, А.А. Красноштанова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*e-mail: dasha.gushchina@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВОЙ ФРАКЦИИ ИЗ РЫБНОЙ ИКРЫ

Подобраны оптимальные условия получения белкового экстракта из обезжиренной рыбной икры: тип ферментного препарата, соотношение фермент:субстрат, время экстракции. Показано, что максимальный выход белковых веществ в раствор (91%) достигается при использовании протосубтилина. Установлено, что полученный экстракт содержит преимущественно низкомолекулярную фракцию белка.

Ключевые слова: белковые вещества, протеолитические ферменты, рыбная икра, белковые изоляты, белковые гидролизаты.

В условиях неблагоприятной экологической обстановки ухудшается качество питания населения планеты. В связи с этим увеличивается значимость функциональных пищевых продуктов, которые содержат ингредиенты, повышающие сопротивляемость организма человека заболеваниям, позволяя ему вести активный образ жизни в течение всей жизни.

В производстве функциональных продуктов используют сырье растительного и животного происхождения, с высоким содержанием биологически активных веществ.

Для улучшения функциональных свойств существующих продуктов питания в них дополнительно вводят белковые вещества различного происхождения. Примером источника белковых веществ может служить рыбная икра. Известно, что объем отходов при производстве икры достигает 24,9 %, а икра несортной рыбы практически не используется в качестве пищевого продукта [1].

Рыбная икра содержит 14 - 31% белка, 0,3-15% жира, 1,5 – 2,0% минеральных веществ [2], поэтому может служить источником биологически активных веществ.

Пищевая ценность икры определяется наличием в ее составе белков, содержащих полный набор заменимых и незаменимых аминокислот, особенно богата икра лейцином, валином, лизином, фенилаланином, треонином, изолейцином, глутаминовой и аспарагиновой кислотам, аланином и триптофаном [3].

Липиды икры представлены фосфолипидами, триглицеридами, свободными жирными кислотами (в том числе, ценными омега-6 и омега-3 жирными кислотами). Поэтому липидные экстракты икры широко используют при изготовлении косметических средств.

Однако после извлечения липидов остаётся отход, содержащий значительное количество белка, который может быть использован в качестве субстанции для получения добавок, улучшающих функциональные свойства пищевых продуктов. Поэтому целью данной работы явился подбор условий извлечения белка из обезжиренной икры минтая.

В качестве объекта исследования в работе использовали предварительно обезжиренную в ранее подобранных условиях икру минтая [4], содержащую 23% сухих веществ и 11% сырого протеина.

Для извлечения белковых веществ использовали протеолитические ферментные препараты, представленные в табл.1.

Таблица 1. Ферментные препараты, использованные в работе

Ферментный препарат	Активность, ед/г	Условия экстракции
Протосубтилин ГЗх	219	pH 5,5 – 7,2, температура 30 – 50°C
Трипсин	225	pH 7,8 – 8,5 температура 37 – 40°C
Химотрипсин	1319	pH 7,8 – 8,5 температура 37 – 40°C
Панкреатин	470	pH 6,5 – 8,5, температура 35 – 50°C
Protex 40E	393	pH 7,5 – 10,0, температура 45 – 65°C

Экстракцию проводили в оптимальных для каждого ферментного препарата условиях, активность ферментных препаратов составляла 3 ед/г субстрата.

На рис. 1 представлены кривые ферментативной экстракции белка из обезжиренной икры с использованием вышеперечисленных ферментов.

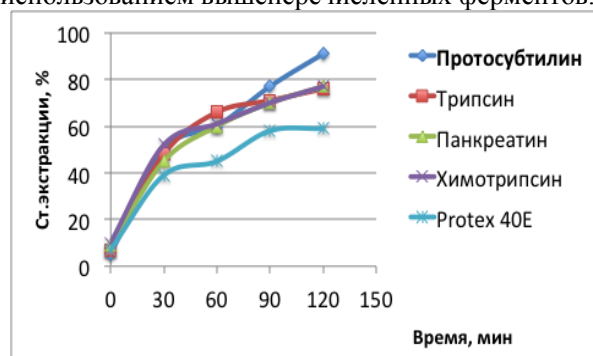


Рис. 1. Динамика ферментативной экстракции белковых веществ из обезжиренной рыбной икры

Из представленных данных следует, что максимальный выход белковых веществ в раствор (91%) достигается при использовании ферментного препарата протосубтилина. Поэтому дальнейшие исследования проводили именно с этим ферментным препаратом.

Поскольку себестоимость продуктов ферментативного гидролиза в значительной степени определяется стоимостью ферментного препарата, на следующем этапе работы подбирали его оптимальное количество. Полученные результаты приведены на рис. 2.

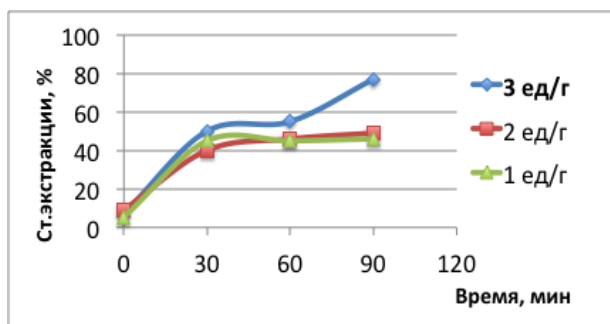


Рис. 2. Зависимость степени экстракции белка из рыбной икры протосубтилином в зависимости от активности ферментного препарата в растворе

Было установлено, что уменьшение активности протосубтилина в реакционной среде с 3 ед/г до 1 ед/г субстрата приводит к уменьшению степени экстракции белка, поэтому проводить экстракцию при более низкой активности ферментного препарата нецелесообразно. Поэтому в качестве оптимальных условий экстракции белка из обезжиренной рыбной икры были выбраны:

концентрация субстрата — 100 г/л, активность протосубтилина — 3 ед/г субстрата, температура — 45°C, pH — 6,3.

На функциональные свойства белковых пищевых добавок существенное влияние оказывает молекулярная масса содержащегося в них белка. Поэтому в полученном в оптимальных условиях гидролизате определили соотношение высокомолекулярной (ВМФ) и низкомолекулярной (НМФ) фракций (белка (соответственно, осаждаемого и неосаждаемого 50%-ной трихлоруксусной кислотой)). Полученные результаты приведены в табл.2, из которой следует, что соотношение высокомолекулярной и низкомолекулярной фракции составляет 1:2.

Таблица 2. Динамика изменения соотношения ВМФ:НМФ в ходе ферментативной экстракции белка из рыбной икры

Фракция Время, мин	Концентрация, г/л		Соотношение ВМФ:НМФ
	ВМФ	НМФ	
30	2,7	5,2	1:1,9
60	3,1	5,5	1:1,8
90	3,7	8,0	1:2,2
120	3,9	8,5	1:2,2

Полученные ферментативные экстракты могут быть использованы для выделения глобулиновой и альбуминовой фракции белка. Каждая из этих фракций, а также ВМФ обладают различными функциональными свойствами, которые будут изучены при проведении дальнейших исследований.

Гущина Дарья Альбертовна, студентка 1 курса магистратуры факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Авакимян, А. Б. Разработка технологии и исследование копченых сыров с чеддеризацией и термомеханической обработкой сырной массы : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.04 / Ануш Борисовна Авакимян. – Воронеж, 2010. – 22 с. 4
2. Биотехнология морепродуктов / под ред. О.Я. Мезеновой. – М.: Мир, 2006. – 560 с.
3. Iwasaki, M. and Harada, R. 1985 / Proximate and amino acid composition of the roe and muscle of selected marine species / J. Food Science. 50 (60):1585-1587.
4. Гущина Д.А., Красноштанова А.А. Получение липидной фракции из икры минтая. – Современные проблемы химической технологии биологически активных веществ: Сб. научных трудов. Вып. 188 – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2016 – с.177-180.

Darya Albernovna Gushina, Alla Albertovna Krasnoshtanova*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: dasha.gushchina@mail.ru

PRODUCTION THE PROTEIN FRACTIONS OF FISH CAVIAR

Abstract. The optimum conditions for obtaining the protein extract from defatted fish caviar: the enzyme preparation, the ratio of enzyme:substrate, extraction time, were selected. It was shown that the maximum yield of proteins in solution (91%) was achieved when using protosubtilin. It was established that the extract contains mainly low molecular weight protein fraction.

Key words: proteins, proteolytic enzymes, fish caviar, protein isolates, protein hydrolysates.

УДК 623.19.47

А.В. Тур*, Д.В. Баурин, И.В. Шакир, В.И. Панфилов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

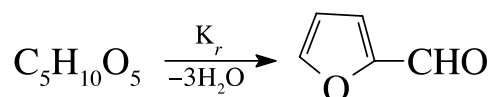
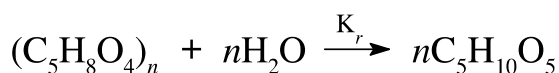
* e-mail: tur.alexandra96@gmail.com**ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ
ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА****ОБРАБОТКА****ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО**

Исследована предварительная комплексная обработка депротеинизированного подсолнечного шрота с помощью последовательного проведения химического и ферментативного гидролиза. Определена зависимость выхода редуцирующих веществ и общих углеводов в полученных гидролизатах. Проведено культивирование *Saccharomyces cerevisiae* на полученных гидролизатах, в результате титр клеток достиг $1,84 \cdot 10^8$ кл/мл. Содержание сырого протеина в биомассе составило 28%.

Ключевые слова: биологическая конверсия, переработка отходов растительного сырья, депротеинизированный шрот подсолнечника, кислотный гидролиз, ферментативный гидролиз

По-прежнему актуальной остается проблема поиска оптимального метода комплексной переработки растительного сырья [1].

Депротеинизированный подсолнечный шрот представляет собой отход производства изолята белка подсолнечника, сырье содержит 38% клетчатки, 22% сырого протеина и 23% целлюлозы. Целлюлоза – биополимер β -глюкозы, является труднодоступным для биodeградации субстратом и требует предварительной обработки. Связываясь с лигнином, она образует лигниноцеллюлозный комплекс, который является основным компонентом клетчатки. Данный комплекс трудно усваивается пищеварительной системой животных. Процесс гидролиза полисахаридов растительной ткани, содержащей преимущественно гемицеллюлозу, осуществляется концентрированной минеральной кислотой при температурах выше 100°C . Концентрированная серная кислота эффективно гидролизует целлюлозу и обладает высокой каталитической активностью при низких температурах, в результате чего концентрация сахаров в гидролизатах в несколько раз выше, чем при гидролизе разбавленными кислотами, так как снижается распад моносахаридов [2]. Так как кислотный химический гидролиз проводится в жестких условиях, что приводит к разложению многих питательных компонентов сырья, а также к образованию антипитательных соединений. Продукты, получаемые в процессе кислотного гидролиза кислотного гидролиза целлюлозы при высоких температурах: целлюлоза – олигомеры – глюкоза – продукты окисления и деструкции. Наиболее ценным, с точки зрения производства, продуктом гидролиза гемицеллюлоз является фурфурол, получаемый посредством следующих реакций гидролиза пентозанов до пентоз [3]:



Исследования показали, что присутствие фурфурола в среде при периодическом культивировании дрожжей снижает скорость роста клеток [4]. Фурфурол тормозит синтез белка и РНК в клетках, тем самым ингибирует их рост. При культивировании *Saccharomyces cerevisiae* с целью получения этилового спирта, фурфурол воздействует на ключевые ферменты, такие как трифосфатдегидрогеназа и алкогольдегидрогеназа, что приводит к снижению продуктивности культуры и уменьшению выхода целевого продукта [5]. Подбор оптимальных «мягких» условий проведения гидролиза позволит достичь наибольшего выхода сахаров, при этом минимизируя образование фурфурола, что в дальнейшем позволит использовать полученные гидролизаты как питательную среду для культивирования дрожжей.

Использование ферментативного гидролиза имеет определенные технологические преимущества по сравнению с кислотным: возможность проведения процесса при низких температурах (40 – 65°C), увеличение выхода моносахаридов с минимальным образованием антипитательных соединений. Поскольку основными компонентами растительного сырья являются такие биополимеры как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, наиболее эффективным является использование мультиферментных комплексов, которые обеспечивают эффективный гидролиз полисахаридов с образованием низкомолекулярных углеводов, что ведет к увеличению усвояемости питательных веществ дрожжами. К ферментам, осуществляющим конверсию целлюлозосодержащего сырья, относятся эндоглюканазы, целлобиогидролазы, ксиланазы,

которые используются для создания комплексных препаратов и мультиэнзимных композиций. Целлюлолитические ферментные препараты являются преимущественного продуктами микроскопических грибов, например препараты «*CellicCtec 2*» компании Novozymes (Дания) производятся на основе грибов *Trichoderma*, однако, показано, что культура гриба *Penicillium verruculosum* может использоваться для создания альтернативных эффективных ферментных комплексов [6]. Глубокий гидролиз некрахмальных полисахаридов может быть осуществлен посредством совместного действия полиферментных комплексов, представленных целлюлазой, β -глюканазой и ксиланазой. Для них характерно совместное действие, выражающееся во взаимном увеличении глубины и скорости гидролиза полисахаридов до конечных продуктов. В состав гидролизатов, помимо белков, жиров и углеводов, входят витамины, минеральные вещества, пищевые волокна и другие ценные пищевые компоненты. В гидролизатах также могут присутствовать побочные продукты гидролитического расщепления, которые, можно полагать, ингибируют рост дрожжей, однако, использование комплексной предварительной обработки позволит снизить концентрацию антипитательных веществ в гидролизатах. Культура *S. cerevisiae* является одной из наиболее распространённых широко используется для получения микробного белка. Клетки дрожжей ассимилируют моносахариды и способны накапливать биомассу на вторичных продуктах растительного сырья. Биомасса хлебопекарных дрожжей содержит до 40% углеводов и до 60% азотистых веществ от сухого вещества (из них до 50% сырого протеина, а также нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, лецитин). Оптимальная температура выращивания составляет 30-32°C, pH 4,2-5,0, удельная скорость роста 0,2–0,34 ч⁻¹, при этом способны накапливать биомассу, в которой содержание сырого протеина будет достигать 45%.

В данной работе исследованы процессы предварительной обработки растительного сырья для реализации концепции комплексной переработки шрота подсолнечника с получением изолята белка и кормового продукта рассмотрена возможность проведения последовательного химического и ферментативного гидролиза. Ранее на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева были определены условия химического гидролиза [7; 8].

Для проведения двухэтапной обработки на первом этапе гидролиз проводили растворами серной кислоты в автоклаве ВК-75 при pH 2,5; температуре 133°C; значение гидро модуля 10; продолжительность обработки составляла 30 минут. Необходимое значение pH устанавливали с помощью раствора концентрированной серной кислоты. Гидролиз осуществляли. Ферментативный гидролиз полученных гидролизатов препаратом «*Acellerase 1500*» (Genecor, Финляндия) проводили в лабораторном ферментере «*Minifors*» («*Infors HT*»,

Швейцария) при температуре 50-65°C, pH 4,0-5,0 и при постоянном перемешивании 500 об./мин. Изменение концентрации общих углеводов (ОУ) и редуцирующих веществ (РВ), перешедших в раствор в ходе ферментативного гидролиза представлено на рисунке 1.

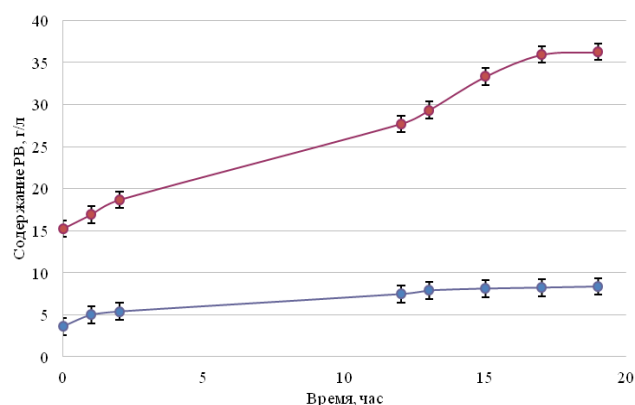


Рис. 1. Содержание общих углеводов и редуцирующих веществ (г/л) в процессе гидролиза препаратом «*Acellerase 1500*»

Полученный гидролизат использовали как основу питательной среды для культивирования биомассы *S. cerevisiae*, для этого в среду внесли минеральные компоненты в количестве, соответствующем составу среды Ридера. В качестве инокулята использовали суточную культуру *Saccharomyces cerevisiae*. Аэробное культивирование проводили при постоянной температуре и значении pH (400 об./мин., 30°C, pH 4,8 – 5,0). Для подтитровки использовали 5% раствор серной кислоты и 25% водный раствор аммиака. В процессе ферментации осуществляли отбор проб для анализа РВ и ОУ, а также проводили количественный подсчет клеток в камере Горяева. Выращивание дрожжей продолжали течение 20 часов до стационарной фазы в. Затем полученную биомассу отделяли от культуральной жидкости путем фильтрации на тканевом фильтре, а затем сажали путем центрифугирования (6000 об./мин. в течение 20 мин. при температуре 4°C). Полученную твердую фракцию объединяли и сушили при температуре 105°C.

Проведенный ферментативный гидролиз ДППШ препаратом «*Acellerase 1500*» в лабораторном ферментере показал, что максимальная концентрация РВ – 8,36 г/л и ОУ – 36,25 г/л достигается на 19-ый час.

Было сделано предположение о возможности использования дрожжами редуцирующих веществ, полученных в ходе гидролиза, в качестве источника углерода. При этом аммонийный азот ассимилируется и используется для синтеза белковых веществ. По результатам биохимического анализа полученной биомассы, содержание сырого протеина увеличилось до 28%, содержание клетчатки увеличилось до 50%, влажность биомассы составляла 4%. Анализ полученного супернатанта культуральной жидкости показал, что общее содержание белка (по Лоури) составило 9,3 г/л,

сухих веществ - 3,11%, общих углеводов и редуцирующих веществ – 16,52 г/л и 3,5 г/л соответственно.

Потребление РВ составило 41,8%, ОУ – 46,5% на 20-ый час. Количество клеток при этом достигло $1,84 \cdot 10^8$ кл/мл. Данные показывают, что культивирование дрожжей привело к незначительному увеличению сырого протеина в продукте, а содержание белка в жидкой фазе

увеличилось, что может быть обусловлено дополнительной экстракцией белковых веществ подсолнечника в жидкую фазу. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности предложенного подхода к предварительной обработке и необходимости проведения дополнительных исследований, в том числе культивирования альтернативных штаммов на полученных гидролизатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания, проект № 1294.

Тур Александра Владимировна, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Баурин Дмитрий Витальевич к.т.н., м.н.с. кафедры биотехнологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Шакир Ирина Васильевна, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Панфилов Виктор Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Сушкова В.И., Воробьева Г.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества. Москва: ДеЛи принт, 2008.
2. Шарков В.И. и др. Технология гидролизных производств // М.: Лесн. пром-сть. 1973.
3. Кузнецов Б.Н. Каталитическая химия растительной биомассы // Соровский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 47–55.
4. Palmqvist E., Almeida J.S., Hahn-Hagerdal B. Influence of furfural on anaerobic glycolytic kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* in batch culture // Biotechnology and Bioengineering. 1999. Vol. 62. № 4. P. 447–454.
5. Banerjee N., Bhatnagar R., Viswanathan L. Inhibition of glycolysis by furfural in *Saccharomyces cerevisiae* // European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology. 1981. Vol. 11. № 4. P. 226–228.
6. Чекушина А.В. и др. Ферментные препараты *Penicillium verruculosum* для биоконверсии растительного сырья - альтернатива коммерческим препаратам, полученным с помощью грибов рода *Trichoderma*. // Биотехнология. 2016. № 3. С. 69–80.
7. Baurin D.V. et al. Integrated processing of sunflower meal // 14th SGEM GeoConference on Nano, Bio And Green-Technologies For A Sustainable Future. 2014. SGEM2014 Conference Proceedings, ISBN 978-619-7105-20-9/ISSN 1314-2704, June 19-25, 2014, Vol. 1. С. 419–426.
8. Dmitry V. Baurin, Mariia G. Gordienko, Irina V. Shakir V.I. Panfilov. Sunflower meal processing for protein isolates and fodder additive // Chemical Engineering and Biochemical Engineering for a new sustainable process industry in Europe. 2015. Vol. 1. P. 912.

Tur Alexandra V., Baurin Dmitry V., Shakir Irina V., Panfilov Victor I.*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: tur.alexandra96@gmail.com

PRE-PROCESSING OF DEPROTEINIZED SUNFLOWER MEAL

Abstract

Complex pre-processing of the deproteinized sunflower meal by means of chemical hydrolysis with followed enzymatic hydrolysis was studied in this research. The reducing substances and total carbohydrates yield dependencies were measured in the obtained hydrolysates. *Saccharomyces cerevisiae* fermentation was made on the obtained hydrolysates. The concentration of *Saccharomyces cerevisiae* increased from $1.32 \cdot 10^7$ to $1.84 \cdot 10^8$ cells/ml. Crude protein of the biomass reached 28%.

Key words: plant raw material, bioconversion, deproteinized sunflower meal, acid hydrolysis, enzymatic hydrolysis.

УДК: 66.004.8:620.9

Д.А. Егорова*, Б.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*daryayegorova26@gmail.com

ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА КАК ИНСТРУМЕНТ СБЕРЕЖЕНИЯ ЦЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Рассмотрен текущий рейтинг стран, отображающий разведанные запасы нефти и природного газа. Проведен анализ основных направлений энергетического и сырьевого использования этих видов полезных ископаемых. Сформулирована задача замещения технологий энергетического использования органического топлива технологиями, ориентированными на применение возобновляемых источников энергии. Приведены результаты оценки топливного, электроэнергетического, теплоэнергетического, газового, нефтяного и угольного потенциалов ресурсосбережения на территории Российской Федерации. Показана возможность и эффективность использования возобновляемой энергетики как инструмента сбережения ценного химического сырья.

Ключевые слова: нефть; природный газ; разведанные запасы; направления использования; возобновляемая энергетика; потенциал ресурсосбережения; ценное химическое сырье

В последние годы мировое экономическое сообщество все больше внимания уделяет переходу от традиционной энергетики, широко использующей в качестве топлива такие ценные органические полезные ископаемые как природный газ, нефть и уголь, к альтернативным «безуглеродным» технологиям получения энергии, базирующимся на применении экологически чистых возобновляемых источников. Стремление к смене устоявшейся энергетической парадигмы обусловлено не только быстрыми темпами истощения невозобновляемых запасов органического топлива и значительным локальным и глобальным негативным воздействием продуктов его сгорания на окружающую природную среду, но и стремлением сохранить на более длительный срок сырьевую базу для производства самых разнообразных видов продукции для будущих поколений.

Ресурсосбережение в энергетической отрасли позволит обеспечить развитие секторов нефте- и газопереработки, нефтегазохимии и производства на этой основе широкого ассортимента химической продукции самого разного назначения. Следует отметить, что переориентация ископаемых топлив на использование в качестве химического сырья приводит к значительному, в ряде случаев к кратному повышению ценности производимых продуктов.

В качестве основных потребителей химической и нефтехимической продукции выступают население, сама химическая отрасль, машиностроение, строительство, сельское хозяйство, транспорт, связь и другие отрасли народного хозяйства. Следует отметить, что более

50% товарооборота нефтехимической и химической продукции происходит внутри самого химического комплекса. По отдельным 15 товарным группам «внутреннее» потребление превышает 90% (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, синтетические каучуки). В строительной индустрии и жилищно-коммунальном секторе применяется большое количество изделий из полимерных материалов, стеклопластиков, пенопласты, клеи, лакокрасочная продукция и другие химические продукты. В машиностроении (станкостроение, авто-, авиа-, судостроение и др.) существует большой спрос на детали из конструкционных полимерных материалов, специальные лакокрасочные покрытия, изолирующие, шумопоглощающие материалы и многие другие продукты. Развитие легкой промышленности, производства автомобильных и специальных шин обуславливает необходимость дальнейшего развития производства химических волокон и нитей.

Возможности обеспечения народного хозяйства различными товарами, производимыми из нефти и газа, ограничены запасами этих видов полезных ископаемых. На сегодняшний день мировые разведанные запасы нефти на планете составляют 239,8 млрд. тонн, природного газа (включая сланцевый газ) – 187100 млрд.м³. Текущий рейтинг, отображающий мировые запасы нефти (включая тяжелую нефть и нефть нефтяных песков) и природного газа по странам (включая сланцевый газ), основанный на оценках ВР в опубликованном Статистическом обзоре мировой энергетики 2015 [1], представлен в таблице 1.

Таблица 1. Текущий рейтинг, отображающий разведанные запасы нефти и природного газа по странам мира

Запасы нефти			Запасы газа		
Рейтинг	Страны	млрд.тонн	Рейтинг	Страны	млрд.м ³
	Весь мир	239,8		Весь мир	187100
1	Венесуэла	46,6	1	Иран	34020
2	Саудовская Аравия	36,7	2	Россия	32600
3	Канада	27,9	3	Катар	25070
4	Иран	21,7	4	Туркменистан	17500
5	Ирак	20,2	5	США	8734
6	Россия	14,1	6	Саудовская Аравия	8235
7	Кувейт	14,0	7	ОАЭ	6089
8	ОАЭ	13,0	8	Венесуэла	5562
9	США	5,9	9	Нигерия	5118
10	Ливия	6,3	10	Алжир	4505

Россия в 2015 году вышла на уровень добычи нефти (с газовым конденсатом) в 0,534 млрд.т/год. При сегодняшнем уровне добычи разведанных российских запасов в 14,1 млрд. т хватит примерно на 26 – 27 лет. Из 0,534 млрд.т лишь около 0,15 млрд.т идет на внутренне потребление, а остальное продается за рубеж. На производство топлива тратится приблизительно ~50% добываемой нефти. Остальная продукция нефтехимии используется в основном при производстве пластмассовых изделий – 12,1%, органическом синтезе – 9,6%, синтетического каучука – 9,0%, пластамасс и синтетических смол – 8,5%, резинотехнических изделий – 7,7%, лаков и красок – 2,3%, производстве синтетических и искусственных волокон – 1,3%, химические средства защиты растений и других агрохимических продуктов – 0,2%. Несмотря на существенный сырьевой потенциал Россия занимает скромные позиции по производству базовых нефтехимических продуктов. Доля страны на международном рынке полимеров остается незначительной (примерно 2% от общего объема выпуска полипропилена и 1,5% — полиэтилена).

Разведанные российские запасы природного газа в 32600 млрд. м³ при его добыче на уровне 2014 года могут быть израсходованы примерно за 50 лет. В 2014 году в России было добыто 639,55 млрд.м³ газа природного и попутного, что на 4,2% ниже объема добычи предыдущего года. Добыча природного газа за 2015 год снизилась до 635,349 млрд. м³/год. Потребление природного газа в стране последние десять лет колебалось в пределах 450 – 468 млрд. м³/год. В 2014 году оно составило 455 млрд. м³/год.

Производство нефтепродуктов и продуктов газопереработки – одна из важнейших составляющих нефтегазовой промышленности. По итогам 2014 года на переработку в Российской Федерации было направлено 288,7 млн. тонн нефти и более 70 млрд. м³ природного газа. При этом с каждым годом увеличивается количество нефти

отправляемой на нефтепереработку по сравнению с нефтью отправляемой на экспорт. В 2012 году разница между нефтепереработкой и экспортом нефти составила 26 млн. тонн., в 2013 этот показатель увеличился до 37 млн. тонн, а в 2014 году достиг 67 млн. тонн.

Согласно международному исследованию "Пути к глубокой декарбонизации" [2], Россия к 2050 году может увеличить ВВП на душу населения с 13 до 41 тысячи долларов.

Для этого России необходимо увеличить инвестиции в альтернативную энергетику, нарастить процент электрификации промышленности, транспорта и систем отопления. Авторы российской части исследования просчитали пять моделей по декарбонизации экономики, в том числе с разными вариантами структуры энергобаланса. Ключевой вывод: РФ может снизить энергоемкость ВВП на 73% и углеродоемкость электроэнергетики на 98%, одновременно повысив долю электричества в секторах транспорта, ЖКХ и промышленности с 14% до 30%. Эти меры приведут к снижению общего объема выбросов парниковых газов в РФ на 87% от уровня 2010 года.

Возможности по широкому внедрению возобновляемой энергетики в нашей стране имеются. Оцененный в 2015 году технический потенциал возобновляемых источников энергии (ВИЭ) на территории Российской Федерации [3] составил в тоннах условного топлива 37150,8 млн. тут/г. Результаты расчета топливного, электроэнергетического, теплоэнергетического, газового, нефтяного и угольного потенциалов ресурсосбережения приведены в таблице 2.

Однако топливо – это лишь одна часть добываемых нефти и газа, вторая часть – это сырье для нефте- и газоперерабатывающей промышленности. Задача состоит в том, чтобы найти заменители «черному и голубому золоту» не только в энергетике, но и в химической промышленности.

Таблица 2. Результаты оценки топливного, электроэнергетического, теплоэнергетического, газового, нефтяного и угольного потенциалов ресурсосбережения ВИЭ

Вид потенциала	Ветер	Солнце	Биоресурсы	Геотерм.	Низкопотенц. тепло	Малые реки	Всего
Топливный потенциал, млн. т/г	5891,2	30060,7	1090,4	92,9	15,2	0,2	37150,8
Электроэнергетический потенциал, млрд. кВт·ч/г	17100,9	87747,7	2893,3	246,6	40,4	0,6	108029,4
Теплоэнергетический потенциал, млн. Гкал/г	39645,0	202293,0	5776,5	492,3	80,6	1,2	248288,6
Газовый потенциал, млрд. м ³ /г	5105,1	2596,9	1024,9	87,3	14,3	0,2	8828,7
Нефтяной потенциал, млн. т/г	4119,8	21021,5	762,5	65,0	10,6	0,2	25979,6
Угольный потенциал, млн. т/г	7670,9	39141,6	1419,8	121,0	19,8	0,3	48373,4

Сегодня одним из самых востребованных направлений переработки нефти и газа является производство полимеров. Их потребление в мире превысило 210 млн. тонн в год. Наибольшая доля потребления приходится на полиэтилен (порядка 37%), на втором месте — полипропилен (около 26%), на третьем — поливинилхлорид (примерно 18%). Для снижения расхода ценного ископаемого сырья в полимерной отрасли во многих передовых странах мира широко внедряется вторичная

переработка отходов полимеров, осуществляется замена нефти на биodeградируемые материалы, развиваются технологии производства пластмасс из углекислого газа.

Интенсивное развитие ресурсозамещения как в области энергетики, так и в химической отрасли, отвечает приоритетным задачам российской экономики и может стать мощным стимулом ее развития.

Егорова Дарья Андреевна, студентка 3 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. BP Statistical Review of World Energy 2015.
2. Pathways to deep decarbonization. The interim 2014 DDPP report (IDDRI, July 2014)
3. Атлас ресурсов возобновляемой энергии на территории России: науч. издание. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 160 с.

D. A. Egorova, B. V. Ermolenko*

Russian chemical-technological University. D. I. Mendeleev, Moscow, Russia

125480, Moscow, street Panfilov Heroes, 20

*daryayegorova26@gmail.com

RENEWABLE ENERGY AS A TOOL FOR SAVING VALUABLE CHEMICAL RAW MATERIALS

Abstract

The current rating of the countries displaying explored reserves of oil and natural gas is considered. The analysis of the main directions of power and raw use of these types of organic substances is carried out. The problem of replacement of technologies of power use of organic fuel is formulated by the technologies focused on application of energy sources. Results of an assessment of fuel, electrical power, heat power, gas, oil and coal potentials of resource-saving in the territory of the Russian Federation are given. An opportunity and efficiency of use of renewable power as instrument of saving of valuable chemical raw materials is shown.

Keywords: oil; natural gas; explored stocks; directions for use; renewable energy; resource-saving potential; a valuable chemical raw material.

УДК: 620.9.004.18

И. Д. Ларин *, Б.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*begunec@yandex.ru

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЕСУРСНОГО ЦИКЛА СИСТЕМ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ КАК ИНФОРМАЦИОННАЯ ОСНОВА ОБОСНОВАНИЯ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ

Рассмотрена структура российского топливно-энергетического комплекса и значения основных технико-экономических показателей отдельных его секторов. На основании анализа этих показателей обозначены текущие проблемы энергетической отрасли страны. Показана необходимость радикального изменения направлений развития систем энергоснабжения путем постепенного перехода к альтернативной «безуглеродной» энергетике. Предложено использовать эколого-экономические показатели ресурсного цикла систем энергообеспечения в качестве информационной основы для обоснования направлений развития энергетики.

Ключевые слова: российский топливно-энергетический комплекс; технико-экономические показатели; проблемы; направления развития; возобновляемая энергетика; ресурсный цикл; эколого-экономическое обоснование

Энергетика в современном мире является важнейшей отраслью экономики. В целом она включает взаимосвязанные структуры по производству, распределению и потреблению энергетических ресурсов и энергоносителей для обеспечения нормального функционирования самых различных секторов народного хозяйства. В силу специфики оказываемых энергетическим хозяйством услуг, оно представляет не только экономическую, но и огромную социальную значимость для государства, являясь в то же время одним из наиболее значительных источников локального и глобального воздействия на окружающую среду.

Наиболее стратегически важные задачи, которые в настоящее время необходимо решать в российском топливно-энергетическом комплексе, связаны с такими проблемами как: высокая степень износа основных производственных фондов; практика продления ресурса оборудования, которая закладывает будущее отставание в эффективности производства энергии; несоответствие производственного потенциала ТЭК мировому научно-техническому уровню; крайне низкий уровень энерго- и ресурсосбережения; сохраняющаяся высокая нагрузка на окружающую среду в силу преобладающей ориентации на использование ископаемых органических топлив; отсутствие реальной заинтересованности государства в активном развитии возобновляемой энергетики – пути, по которому в настоящее время следует большинство стран мира.

Стратегическими целями современной энергетики являются надежное снабжение экономики и населения страны электрической и тепловой энергией, сбережение имеющихся ограниченных запасов ископаемых топливных ресурсов для использования в качестве важнейшего химического сырья в различных отраслях народного хозяйства, минимизация негативного воздействия ТЭК на окружающую природную среду. Очевидно, что в этих условиях для решения перечисленных выше стратегических задач требуется поиск и внедрение новых альтернативных технологий получения тепловой и электрической

энергии. В качестве альтернатив развития энергетики могут выступать традиционная топливная энергетика, ядерная энергетика, водородная энергетика, основанная на топливных элементах, и активно развивающаяся в мире возобновляемая энергетика.

Энергетическое хозяйство тесно связано со многими отраслями народного хозяйства, поэтому структурные изменения в энергетике повлекут за собой изменения в этих отраслях. Степень научно-технического прогресса в них во многом будет определять возможность структурной перестройки энергетики страны. Учет данного факта диктует необходимость применения системного подхода к исследованию энергетики. Анализируя роль энергетики и топливно-энергетического комплекса в целом в экономической жизни России, следует обратить внимание на текущие и долговременные негативные экономические, экологические и социальные последствия экстенсивного традиционного без привлечения инновационных технологий развития ТЭК. К тому же, чрезмерное стремление получить больше доходов от продажи за рубеж нефти и газа при игнорировании проблем развития остальных секторов экономики приводит лишь к истощению ценных сырьевых ресурсов, обострению экологической ситуации в стране, к опасной для экономики зависимости от уровня цен на мировом нефтегазовом рынке.

На место ТЭК в экономике в первую очередь влияет величина его доли в валовом внутреннем продукте страны и его участия в экспорте. По данным Государственного статистического управления в 2014 году ВВП РФ составил 71,4 трлн. рублей, из которых валовая добавленная стоимость — 86 %, чистые налоги на продукты — 14 %. Доля в ТЭК в российском экспорте – около 70%. Производство и распределение электроэнергии, газа и воды и добыча полезных ископаемых создают вместе около 13,7% российского ВВП, что может служить очень грубой ориентировочной оценкой вклада в него ТЭК.

Структура топливно-энергетического комплекса и технико-экономические показатели отдельных его секторов (Табл. 1) представляют безусловный интерес для анализа его текущего состояния и тенденций развития, а также для последующей оценки воздействия ТЭК на окружающую среду. Основным источником информации для формирования этой таблицы послужил «Статистический ежегодник мировой энергетики 2015» [1].

Кроме того, сравнение объемов производства продукции ТЭК с показателями ее внутреннего потребления позволяет оценить и экспортную составляющую топливно-энергетических потоков.

Анализ статистических данных показывает, что в 2013 году с использованием ископаемого органического топлива с соответствующими негативными экологическими последствиями производилось 66,41% электроэнергии и 66,37% – в 2014 году.

Представляет интерес отраслевая структура (по видам экономической деятельности) потребления электричества. Максимальное потребление, около 39 %, потребляет обрабатывающая промышленность, 16 % приходится на добывающую отрасль и 14 % расходуется в сфере производства и распределения электроэнергии, газа и воды.

С учетом климатических особенностей Российской Федерации большое количество органического топлива расходуется и для производства тепла. Отпущенная тепловая энергия распределялась между источниками ее генерации в 2013 и 2014 годах

следующим образом. С использованием газа, нефти и угля в 2013 году произведено около 1222 млн.Гкал (93,75%) тепловой энергии, в том числе котельными – 635,3 млн.Гкал (48,74%). В 2014 году производство тепла снизилось до 1217 млн. Гкал (94%), котельные направили потребителям 626,7 млн.Гкал (48,21%) тепловой энергии.

Для энергетических целей тепловыми электростанциями на территории Российской Федерации в 2013 году было израсходовано большое количество органического топлива разного вида [2] (табл. 2).

Высокий уровень потребления топлива в значительной степени определяется низкой эффективностью работы генерирующего оборудования, электрических и тепловых сетей, нормативный срок службы большинства из которых – 25 лет, уже давно превышен. Не менее 60 % генерирующих мощностей имеют сроки службы 30 лет и выше. За период с 2007 по 2013 гг. количество турбоагрегатов, эксплуатируемых более 40 лет, возросло в 1,4 раза (на 264 ед. – 33,2 ГВт) и свыше 50 лет – в 1,8 раз (на 243 ед. – 16,2 ГВт). За этот же период количество линий электропередачи, прослуживших более 50 лет, увеличилось в 2,8 раза (на 2246 ед. – 52,5 тыс. км) и составило 17,5% от общей их протяженности.

Таблица 1

Динамика экономических показателей топливно-энергетического комплекса						
Наименование показателя	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.	Показатель 2014 г. по отношению к 2010 г., %
Вся энергия						
Совокупное производство, млн.т н.э./год	1293	1315	1331	1346	1334	103,17
Совокупное потребление, млн.т н.э./год	703	738	756	751	751	106,83
Энергоемкость ВВП при постоянном ППС, кг н.э./1000\$	348	351	347	340	340	97,70
Электроэнергия, млрд. кВт·час/год						
Производство	1038	1055	1071	1062	1062	102,31
Производство с использованием всех видов ВИЭ (включая все ГЭС)	171	171	171	192	187	109,13
Производство с использованием солнечной и ветровой энергии	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	100,00
Потребление	851	854	875	870	873	102,59
Природный и попутный газ, млрд. м ³ /год						
Производство	657	673	658	671	643	97,87
Потребление	466	476	471	464	462	99,14
Уголь, млн. т/год						
Производство	323	323	357	348	355	109,91
Потребление	212	221	232	220	211	99,53
Непереработанная нефть, млн. т/год						
Производство	504	512	519	525	529	104,96
Поступление на нефтепереработку	250	260	274	281	274	109,60
Нефтепродукты, млн. т/год						
Производство	245	248	254	260	274	111,84
Потребление	127	139	140	145	149	117,32

Таблица 2

Федеральный округ	Расход органического топлива тепловыми электростанциями в 2013 году, млн. т.у.т./год								
	Итого условно го топлива	Нефтепродукты			Газ природ ный и попутный	Газ произ водствен ный	Уголь	Торф	Древе сина топливна я
		Всего	в том числе						
			мазут топочный	топливо дизельное					
Россия	306,5	2,62	1,46	1,06	214,99	12,85	72,19	0,16	0,205
Центральный ФО	57,8	0,18	0,18	0,003	52,08	2,33	3,07	0,03	0,024
Северо-Западный ФО	31,1	0,74	0,56	0,15	23,64	1,99	2,74	0,00	0,176
Южный ФО	11,8	0,09	0,04	0,01	9,42	0,00	2,25	0,00	0,000
Северо-Кавказский ФО	5,0	0,01	0,01	0,00	4,96	0,00	0,00	0,00	0,000
Приволжский ФО	63,0	0,14	0,14	0,002	57,18	4,75	0,66	0,13	0,000
Уральский ФО	68,2	0,46	0,09	0,36	52,97	2,42	12,34	0,00	0,000
Сибирский ФО	54,3	0,44	0,27	0,14	7,98	0,00	43,19	0,00	0,001
Дальневосточный ФО	15,3	0,56	0,16	0,39	6,75	0,00	7,94	0,00	0,004

Потери в таких энергосетях составляют около 14%, тогда как в Европе — 4 - 9%, в США — 7-9%. Физический износ оборудования достигает 75-80%, моральный износ крайне высок. В 2014 году потери тепла при передаче по тепловым сетям достигли 30%, что в 4-5 раз превышает показатели развитых стран и приводит к существенному перерасходу топлива.

Объемы и эффективность производства, транспортировки и потребления электрической и тепловой энергии, количество добываемых, транспортируемых и потребляемых ископаемых органических топлив, в конечном счете, определяют уровень негативного воздействия ТЭК на окружающую среду и качество жизни населения.

Наличие многочисленных, проблем, стоящих перед современной российской энергетикой, потребует принятия срочных мер по выбору эффективных направлений инвестирования средств ее развитие, определения обоснованных соотношений между прогрессивными технологиями традиционной топливной энергетики и различными альтернативными возобновляемыми источниками энергии. Развитие каждого из направлений потребует существенных изменений в деятельности многочисленных производств и отраслей, непосредственно или опосредованно связанных с энергетической отраслью в качестве поставщиков оборудования, сырьевых и топливных ресурсов, потребителей электрической и тепловой энергии. Обоснование экономической, социальной и экологической целесообразности развития отдельных энергетических технологий должно осуществляться исходя из народнохозяйственных интересов с учетом изменения экономических показателей во всех сопряженных с энергетикой производствах, возможности появления новых рабочих мест, снижения уровня негативного воздействия на окружающую среду, увеличения надежности и уменьшения стоимости энергоснабжения в различных регионах страны и др. Важнейшей исходной информацией для экономического, социального и экологического обоснования развития энергетики является система

соответствующих показателей, оцененных на всех этапах ресурсного жизненного цикла систем энергообеспечения каждого из потенциальных направлений развития. ГОСТ Р ИСО 14042-2001 «Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Оценка воздействия жизненного цикла» [3] определяет понятие ресурсного цикла следующим образом:

Под ресурсным циклом понимается совокупность превращений и пространственных перемещений определённого вещества или группы веществ, происходящих на всех этапах использования его человеком (включая его выявление, подготовку к эксплуатации, извлечение из природной среды, переработку, потребление, возвращение в природу) и протекающих в рамках общественного звена общего круговорота данного вещества или веществ на Земле.

Исходя из этого, ресурсный жизненный цикл систем энергообеспечения будет включать в себя как ресурсный цикл топливно-энергетических ресурсов и энергии непосредственно в отраслях энергетического комплекса, так и ресурсные циклы сопряженных с ними обеспечивающих и потребляющих отраслях и производствах на всех стадиях жизненного цикла их продукции и услуг. Каждый ресурсный цикл находится в тесной связи с соответствующим подразделением общественного производства, опирающимся на использование того или иного главного вида естественных ресурсов (энергетических, рудных, лесных и др.) и обрастающим обычно множеством сопутствующих производств на базе разностороннего использования данного ресурса и дополнительно вовлекаемых в производственный процесс природных материалов. При этом ресурсный цикл охватывает не только собственно производственную, но и все остальные стадии обмена веществ между обществом и природой. Ресурсные циклы, основывающиеся на использовании возобновляемых природных ресурсов включают также стадию их воспроизводства, которая связана с воздействием

человека на соответствующие звенья биологического круговорота веществ.

В современном общественном производстве можно выявить шесть основных ресурсных циклов: энергоресурсов и энергии (с энергохимическим циклом); металлорудных ресурсов и металлов (с коксохимическим подциклом); неметаллического ископаемого сырья (с подциклами горно-химическим, минерально-строительных материалов и др.); лесных ресурсов и лесоматериалов (с лесохимическим подциклом); земельно-климатических ресурсов и сельскохозяйственного сырья; ресурсов дикой фауны и флоры. По своей продолжительности ресурсные циклы могут быть кратковременные и долговременные. Каждый ресурсный цикл отличается сложным внутренним взаимодействием соответствующих ресурсов и производств. Но многие циклы связаны между собой, формируя в конечном счёте единый и чрезвычайно сложный ресурсный процесс внутри отдельных регионов, государств, всего земного шара.

Описание ресурсного жизненного цикла может быть выполнено как в натуральном виде (оборудование, сырьевые и топливные ресурсы,

энергия, различные виды продукции, загрязняющие вещества и отходы, поступающие в окружающую среду), так и в стоимостных единицах, т.е. в виде натуральных и денежных потоков на основе балансовых моделей.

Для отображения взаимосвязи системы энергетического хозяйства и внешней среды были выбраны следующие образующие систему связи: (1) производственная связь: при планировании энергетического хозяйства в первую очередь следует обращать внимание на темп и состояние развития отраслей, непосредственно связанных с энергетикой; (2) социально-экономические связи при использовании ограниченных ресурсов; (3) технико-экономические связи; (4) связи, которые определяются частичной заменяемостью энергетических ресурсов; (5) связи, определяющие размер и характер воздействия всех подсистем энергетического хозяйства и сопряженных отраслей на окружающую среду.

В качестве основного инструмента описания предлагается использовать матричные межотраслевые балансовые модели прямых и полных затрат и соответствующие потоковые графы.

Ларин Игорь Дмитриевич., студент I курса магистратуры факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Global Energy Statistical Yearbook 2015 URL: <https://yearbook.enerdata.ru> (дата обращения 20.05.2016).
2. База электронных документов. НИУ ВШЭ. URL: http://sophist.hse.ru/rstat_data/ecbase/tepel13/t2_ras.htm (дата обращения 20.05.2016).
3. ГОСТ Р ИСО 14042-2001 «Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Оценка воздействия жизненного цикла». URL: http://standartgost.ru/g/ГОСТ_Р_ИСО_14042-2001 (дата обращения 20.05.2016).

*I. D. Larin *, B. V. Ermolenko*

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* begunecc@yandex.ru

ENVIRONMENTAL AND ECONOMIC PERFORMANCE OF THE RESOURCE CYCLE OF ENERGY SUPPLY SYSTEMS AS AN INFORMATION BASIS FOR THE JUSTIFICATION OF THE DIRECTIONS OF ENERGY DEVELOPMENT

Abstract

The structure of the Russian fuel and energy complex and value of the main technical and economic indicators of its individual sectors is considered. On the basis of the analysis of these indicators the current problems of power branch of the country are designated. The necessity of a radical change in direction of development of energy systems by gradually transition to the alternative "carbon-free" power engineering is shown. It is proposed to use the environmental and economic indicators of the resource cycle energy systems as an information basis for the justification of the directions of energy development.

Keywords: Russian fuel and energy complex; technical and economic indicators; problems; directions of development; renewable power; resource cycle; environmental and economic justification.

УДК: 504 (621.35+628.54)

Е.С. Лиманская*, Б.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1,

*e-mail: lena-limanskaja@rambler.ru

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ К СИСТЕМНОМУ ПРОЕКТИРОВАНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИ «БЕЗОПАСНЫХ» ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Проведен анализ гальванического производства как объекта эколого-экономической оптимизации. Сформулирована задача оптимального эколого-экономического проектирования «безопасного» гальванического производства с использованием методов системного анализа и оптимизационных математических моделей. Задача сформулирована как задача частично-целочисленного линейного программирования. Приведена укрупненная блочная структура математического описания объекта оптимизации. Особое внимание уделено подсистеме охране (защиты) окружающей среды и ресурсосбережения. Указано на наличие эффективного программного продукта, позволяющего решать поставленную задачу.

Ключевые слова: безопасное гальваническое производство; эколого-экономическое проектирование; оптимизация; структура математического описания; охрана окружающей среды; ресурсосбережение; программный продукт

Технологии нанесения гальванических покрытий применяются практически во всех отраслях промышленности. В Российской Федерации на сегодняшний день по оценке специалистов существует около 7000 таких цехов. Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей цветных металлов и воды, достаточно дорогих химических реактивов. В процессе работы гальванических цехов образуется большое количество сточных вод, представляющих собой в основном промывные воды после ванн электролиза. По оценкам экспертов, промывке деталей в сточные воды выносятся до 70 % электролитов. Помимо промывных вод в гальваническом цехе существует еще два типа стоков: воды ванн улавливания и отработанные растворы электролитов. Различаются все типы стоков местом образования и концентрацией веществ. В состав электролитов входят многие высокотоксичные вещества, такие как ионы тяжелых металлов, хром, цианиды. Поэтому проблема сокращения количества промывных сточных вод и их эффективной очистки является очень актуальной.

Количество стоков на предприятии и возможностей изменения их составов достаточно велико. Так для каждой основной технологической операции может существовать несколько видов допустимых к применению технологических растворов. Ведутся разработки и новых более эффективных растворов, которые в ближайшем будущем расширят множество возможных альтернатив. Вспомогательные операции каждой стадии (улавливание и промывка) уже сейчас могут быть реализованы с использованием более двадцати различных схем, каждая из которых характеризуется разным водопотреблением и, соответственно, образованием разного количества сточных вод. Если учесть структуру действующего или проектируемого гальванического производства, количество

технологических линий, число стадий каждой из них и возможные способы реализации такой стадии, то станет очевидным, что множество вариантов модернизации или создания нового производства будет весьма значительным.

В зависимости от выбора структуры технологических линий, состав и объем сточных вод для каждого производства варьируется в широких пределах, а также существует достаточно много методов очистки для определенного вида стоков. Ввиду высокой токсичности образующихся при нанесении гальванических покрытий сточных вод, перед технологом такого производства помимо задачи проектирования производственного цеха стоит задача самостоятельного проектирования эффективной технологической схемы очистки. Решая задачу проектирования систем очистки сточных вод совместно с проектированием производственного цеха можно добиться более высоких показателей эффективности. Системы очистки сточных вод гальванического производства характеризуются высокими стоимостными показателями, поэтому при их проектировании необходимо иметь возможность доступа к технологической системе, а не решать проблему экстенсивным методом «на конце трубы». На состав оборудования технологической схемы влияет множество факторов, а именно: объемы производства, требования к наносимым покрытиям и готовой продукции, виды стоков, качественный состав каждого вида стоков, объем сточных вод, требования, предъявляемые к их качественному и количественному составу, финансовые возможности. Поэтому технолог не всегда может спроектировать технологическую схему гальванического производства и систем очистки сточных вод оптимальную как с точки зрения технологических и экологических требований, так и с точки зрения наибольшей экономической эффективности такой схемы очистки. Именно с

этим связана актуальность применения математических моделей и электронно-вычислительной техники для синтеза технологических схем производства.

В рамках задачи проектирования «экологически безопасного» гальванического производства не стоит забывать и о значениях комплексных показателей экологической безопасности (опасности) строящегося или реконструируемого объекта. Опасность для окружающей среды представляют не только вредные компоненты сбросов загрязненных сточных вод в водные объекты и размещаемые на полигонах токсичные отходы гальванического производства, но и попадающие в атмосферу загрязняющие вещества, испаряющиеся из технологических растворов с зеркала ванн.

Высокая потенциальная опасность проектируемого объекта для окружающей среды является основанием для концентрации усилий на создании с использованием системного подхода, по возможности, «экологически безопасного» гальванического производства. При таком подходе производственно-хозяйственная система гальванического производства рассматривается как совокупность взаимосвязанных подсистем с различными функциями, но единой целью функционирования.

С учетом изложенного выше, **основную задачу системного эколого-экономического проектирования** такого производства можно сформулировать следующим образом:

«На основе выбора технологии основных и вспомогательных операций нанесения гальванических покрытий, методов и оборудования очистки промывных сточных вод и утилизации образующихся отходов сформировать производственно-хозяйственную систему гальванического производства, которая с учетом имеющихся финансовых, ресурсных, экологических, санитарно-гигиенических и других ограничений обеспечили бы выпуск необходимого количества продукции требуемого ассортимента и качества с максимальным экономическим эффектом, минимальным уровнем негативного воздействия на окружающую среду и максимумом сбережения используемых ресурсов».

Для формирования укрупненной структурной схемы процессно-поточковой организации «экологически безопасного» гальванического производства выделяются следующие ее элементы:

Используемые сырьевые и энергетические ресурсы: химикаты для формирования технологических растворов; аноды из металла, соответствующего типу основной технологической операции; вода для формирования технологических растворов, применяемая в ваннах улавливания и промывки

для подготовки изделий к следующей основной операции или к использованию; электрическая энергия для ведения основных и вспомогательных технологических процессов.

Технологические (производственные) процессы: основные технологические процессы, связанные с предварительной подготовкой изделий и с нанесением гальванических покрытий; вспомогательные процессы улавливания загрязняющих веществ с поверхности обрабатываемых изделий; вспомогательные процессы промывки изделий для подготовки их к следующей основной операции или к использованию.

Технологические растворы: исходный технологический раствор, используемый в основных технологических операциях; технологический раствор, выносимый деталями (изделиями) из основных технологических ванн (унос).

Потоки, поступающие на очистку: промывные сточные воды, образующиеся в процессе промывки изделий; газовоздушные смеси, образующиеся при испарении технологических растворов в производственной подсистеме.

Процессы очистки (средозащитные процессы): процессы водоочистки; процессы газоочистки.

Потоки, образующиеся после очистки: очищенные сточные воды; очищенные газовоздушные смеси; осадки очистных сооружений.

Образовавшиеся отходы: отработанный технологический раствор (наиболее концентрированный сток); уловленный технологический раствор (менее концентрированный сток); осадки очистных сооружений.

Процессы ресурсосбережения: рекуперация химикатов из образующихся пригодных к регенерации отходов; регенерация технически чистой воды из очищенных сточных вод и вод после обезвоживания отходов.

Потоки, образующиеся в результате функционирования систем ресурсосбережения: химикаты; технически чистая вода.

Потоки, поступающие в окружающую среду: очищенные сточные воды; очищенные газовоздушные смеси; отходы, не подлежащие регенерации (шлам).

Разрабатываемое математическое описание проектирования гальванического производства имеет трехуровневую блочную структуру. В нем (рис. 1) с учетом проблемной ориентации выделяется шесть взаимосвязанных блоков первого уровня, отражающих состав производственно-хозяйственной системы проектируемого объекта.

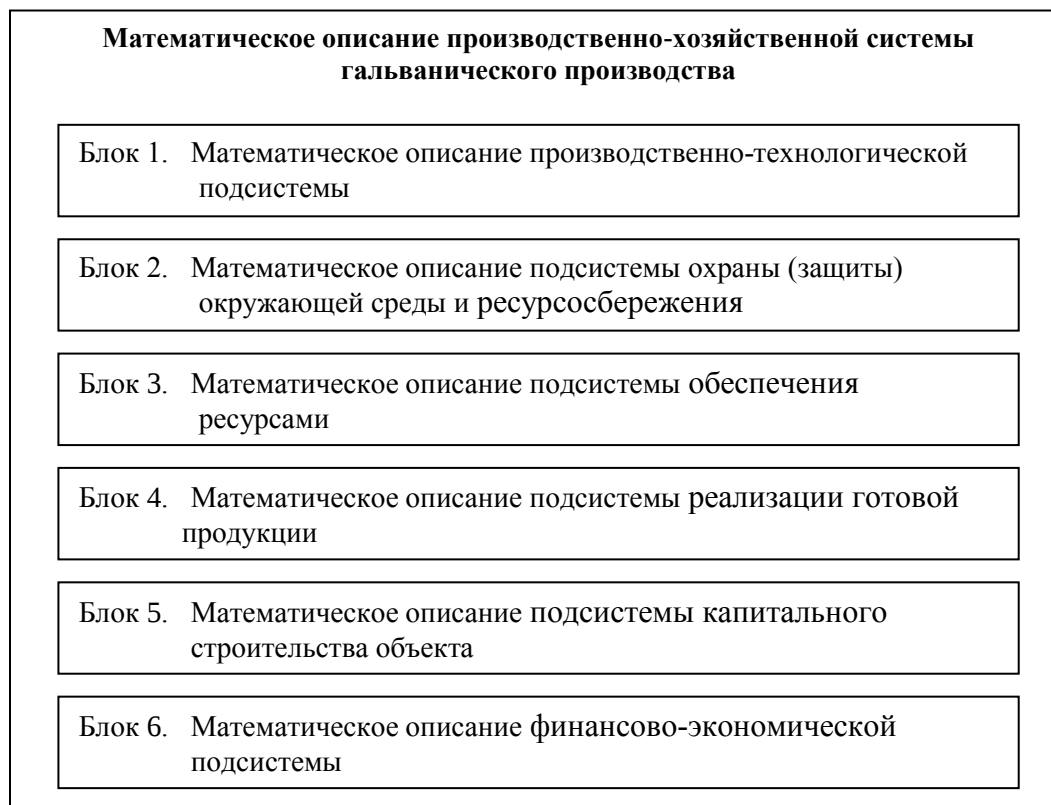


Рис. 1. Блочная структура математического описания производственно-хозяйственной системы гальванического производства – блоки первого уровня

Для деятельности, связанной с основным производством, характерным является наличие трех последовательных этапов. На первом осуществляется предварительная подготовка деталей к последующему нанесению гальванических покрытий (обезжиривание и др.), на втором реализуются целевые электрохимические процессы нанесения покрытий, а третий завершает процесс подготовки изделия к дальнейшему использованию (сушка и др.). Следует отметить, что на первом и третьем этапах принято ориентироваться на применение совмещенного технологического оборудования, а на втором – индивидуальных технологических схем.

Защита окружающей среды и обеспечение максимального уровня ресурсосбережения - одна из важнейших задач проектирования «экологически безопасного» гальванического производства. Особенно важным и сложным в процессе принятия проектных решений является выбор экономически и экологически эффективных средозащитных технологий. Следует отметить, что эффективность этого выбора будет существенным образом зависеть от решений, принятых в производственно-технологической подсистеме. Математическое описание подсистемы охраны (защиты) окружающей среды и ресурсосбережения (блок 2) структурируется с учетом ее основных функций:

Блок 2. Математическое описание подсистемы охраны (защиты) окружающей среды и ресурсосбережения.

Блок 2.1. Математическое описание системы отчистки отходящих газов.

Блок 2.2. Математическое описание системы очистки производственных сточных вод.

Блок 2.3. Математическое описание системы обращения с отходами гальванического производства.

Блок 2.4. Математическое описание системы ресурсосбережения.

Блок 2.5. Математическое описание значений показателей «экологической чистоты» проектируемого гальванического производства.

Первые четыре блока математического описания подсистемы охраны (защиты) окружающей среды и ресурсосбережения мало, чем отличаются между собой по структуре. В каждом из них необходимо обратить особое внимание на потоки веществ, поступающих на целевую обработку в соответствующую природоохранную систему, и выбор наиболее эффективного варианта объединения потоков. Различные альтернативы объединения оказывают существенное влияние на выбор технологического оборудования для осуществления эффективной природоохранной деятельности, на технологические режимы, расход ресурсов, а, следовательно, и на величину инвестиционных и текущих затрат. Экологическая эффективность

такого выбора оценивается по степени соответствия параметров выходного потока установленным требованиям, а, в конечном итоге, по значениям комплексных показателей экологической опасности (безопасности) и ресурсосбережения.

Таким образом, была сформирована математическая модель, представляющая собой систему линейных уравнений и неравенств, описывающих процесс проектирования гальванического производства. Данную модель можно использовать для синтеза эффективной

технологической схемы с использованием стандартного пакета целочисленного программирования. Также полученную модель можно применять для анализа уже спроектированных технологических схем.

Решение поставленных задач оптимизации, используя методы линейного и частично-целочисленного программирования, можно осуществить с помощью программного продукта Xpress Optimizer компании Dash Optimization, предназначенного для решения задач математического моделирования и оптимизации.

Лиманская Елена, студентка 1 курса магистратуры факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование./Под ред. В.Н.Кудрявцева; «Глобус». М., 2002.-208 с.
2. Ермоленко Б.В. Управленческое проектирование: оптимизация выборов инвестиционных стратегий с помощью математического моделирования / Б.В. Ермоленко // Менеджмент в России и за рубежом. – 2003. – № 5. – С. 124–143
3. B.V. Ermolenko, Ya.P.Bykova . Economic–Mathematical Models for Designing a Wastewater Purification System for Electroplating Plants. Theoretical Foundation of Chemical Engineering, 2010, Vol. 44, No.5, pp. 905-912. Pleiades Publishing, Ltd.

E.S. Limanskaya, B. V. Ermolenko*

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, Moscow, Russia

*e-mail: lena-limanskaja@rambler.ru

SOME APPROACHES TO SYSTEM DESIGN OF ENVIRONMENTALLY "SAFE" ELECTROPLATING

Abstract.

The analysis of galvanic production as object of ecological and economic optimization is carried out. The problem of optimal ecological and economic design of "safe" galvanic production with use of methods of the system analysis and optimizing mathematical models is formulated. The problem is stated as a problem of partially-integer linear programming. The integrated block structure of the mathematical description of object of optimization is given. The special attention is paid to a subsystem protection of environment and resource-saving. It is specified existence of the effective software product allowing to solve an objective.

Keywords: electroplating; environmentally "safe"; ecological-economic design; optimization; the structure of the mathematical description; environmental protection; resource-saving; software product.

УДК:665.6:502.17

Н. Д. Филимонова*, Б.В. Ермоленко

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* natasha-filimon@yandex.ru

ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ НЕФТЕПЕРЕКАЧИВАЮЩИХ СТАНЦИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

Обоснована целесообразность замены традиционной системы энергоснабжения нефтеперекачивающих станций (НПС) магистральных нефтепроводов и нефтепродуктопроводов страны на энергоснабжение, ориентированное на использование возобновляемых источников энергии. На примере одной из НПС магистрального нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан проведен расчет потребности НПС в электрической и тепловой энергии. Оценены топливный и нефтяной потенциалы ветровой энергии по месяцам года в точке строительства объекта. Выбраны тип, мощность и количество ветроустановок проектируемой системы энергоснабжения. Определены тип и количество аккумуляторов, необходимых для обеспечения надежности энергоснабжения. Предложена схема гибридной системы энергоснабжения НПС.

Ключевые слова: магистральный нефтепровод; нефтеперекачивающая станция; гибридная система энергоснабжения; ветроэнергетические установки; аккумуляция энергии; сбережение нефти; снижение воздействия на окружающую среду

В 2015 году в Российской Федерации было добыто 533 млн. т нефти (включая газовый конденсат), которую необходимо было доставить на нефтеперерабатывающие заводы и другим потребителям сырой нефти. Одними из наиболее эффективных средств транспортировки нефти и нефтепродуктов по территории России являются магистральные трубопроводы. Магистральные нефтепроводы и нефтепродуктопроводы (МНП) – инженерные сооружения, состоящие из подземных, подводных, наземных и надземных трубопроводов протяженностью свыше 50 км диаметром от 219 до 1220 мм включительно и связанных с ними нефтеперекачивающих станций (НПС), хранилищ нефти (нефтепродуктов) и других технологических объектов, обеспечивающих транспортировку, приемку, сдачу этих видов продукции потребителям или перевалку ее на другой вид транспорта. Экономические преимущества использования трубопроводного транспорта внутри страны определили структуру системы транспортировки нефти в Российской Федерации, где 90% ее транспортируется по трубопроводам. Подсчитано, что на доставку каждой тонны нефти по трубам требуется в десять с лишним раз меньше затрат, чем для ее перевозки по железным дорогам. По данным Федеральной службы государственной статистики на конец 2015 года протяженность магистральных нефтепроводов в России составила 55 тыс. км, а нефтепродуктопроводов – 19 тыс. км при средней их длине около 1000 км.

Транспортировку нефти (нефтепродуктов) по трубопроводам осуществляют нефтеперекачивающие станции, которые по результатам гидравлических расчетов располагаются, в основном, на расстоянии 50 – 150 км друг от друга. Несколько крупных нефтепроводов с межстанционным расстоянием, превышающим 200 км, являются достаточно редким исключением из общего правила. С учетом общей

протяженности нефтепроводов и нефтепродуктопроводов, средней длины одного магистрального трубопровода и среднего расстояния между нефтеперекачивающими станциями (100 км) суммарное ориентировочное количество МНП и НПС в стране для проведения дальнейших чисто оценочных расчетов энергопотребления может быть принято равным 70 и 700 соответственно. По справочным данным [1], число часов использования максимальной нагрузки магистральных трубопроводов составляет 7650–8400 час/год, а значения ориентировочных удельных показателей электропотребления на 1 км магистральных трубопроводов и одну и НПС с пересчетом на 100 километровое расстояние между ними и $\tilde{\mathcal{E}}_{км} = 1$ млн. кВт·час/км и $\tilde{\mathcal{E}}_{НПС} = 100$ млн. кВт·час/НПС. Отсюда следует, что годовая потребность в электроэнергии на перекачку нефти и нефтепродуктов может быть оценена примерно в 70 млрд. кВт·час/год, что эквивалентно расходу около 24 млн. тонн условного топлива в год или 17 млн. т нефти.

Значительные расстояния транспортировки и длительные периоды низких температур на наибольшей части территории страны, загустение нефти и мазута уже при плюсовых температурах, склонность к парафинизации даже летнего дизельного топлива при температуре ниже +3 °С – все это приводит к необходимости подогрева большей части транспортируемой по трубопроводам нефти и нефтепродуктов. Если ориентироваться на технические решения швейцарской производственно-инжиниринговой компания ENCE GmbH [2], работающей в этой области, то на нефтеподогревающей станции НПС магистрального трубопровода средней пропускной способности (мощности) можно установить одну печь конвекционного типа мощностью около 12 мВт и КПД=90%, использующую в качестве топлива

нефть, мазут или дизельное топливо. При коэффициенте использования мощности печи равном $k_{\text{им}}=0,7$ суммарная годовая потребность в топливе на подогрев нефти и нефтепродуктов может быть оценена в 15,6 млн.т/год или в 11,0 млн. т/год нефти.

С учетом этого суммарное потребление нефти для обеспечения работы насосных станций и систем подогрева на нефтеперекачивающих станциях может достигать до 28 млн.т/год, что составляет около 5,3 % от всей добываемой в стране нефти. Выработка электрической и тепловой энергии путем сжигания 28 млн.т нефти и нефтепродуктов сопровождается значительным негативным воздействием на окружающую природную среду. В атмосферу в течение года попадает около 35 млн.т/год загрязняющих веществ в СО- эквиваленте и 84 млн.т/год в СО₂-эквиваленте.

На насосных установках НПС используется электрический привод. В большинстве случаев электродвигатели работают на электричестве, поступающем с тепловых электрических станций по двум воздушным линиям электропередачи напряжением 35 – 220 кВ, размещенным на отдельных опорах [1]. НПС, относящиеся к потребителям 1-й категории, питаются от двух независимых источников питания. Предполагается полное резервирование подачи энергии с помощью дизельных генераторов. Затраты на строительство и эксплуатацию линий электропередачи достаточно велики, зависят от длины ЛЭП, напряжения, материала опор, количества цепей на опоре, особенностей территории строительства и ряда других факторов. Протяженность линий электропередачи при длине трубопроводов около 70 тыс. км и прохождении многих участков трассы по слабо освоенным территориям, может быть весьма велика. Без учета затрат на сооружение подстанций на каждой из НПС и других электротехнических сооружений базовые показатели стоимости 1 км одноцепной ЛЭП напряжение 35 кВ на стальных опорах на начало 2016 года с учетом инфляции примерно составит около 1,3 млн. руб./км, напряжением 110 кВ – 1,65 млн. руб./км и 220 кВ – 2,1 млн. руб./км. При оценке затрат следует также учитывать стоимость отторгаемых для строительства ЛЭП земель и ущербы, наносимые растительности и животному миру. Кроме того, при передаче энергии по ЛЭП с напряжением от 10 до 50 кВ теряется около 2,5%, от 50 до 500 кВ – около 1,5% электроэнергии. При производстве электрической энергии для перекачки нефти и нефтепродуктов используются традиционные источники энергии с суммарной мощностью не менее 10 тыс. мВт. При стоимости 1 мВт установленной мощности порядка 100 млн.руб. суммарная стоимость основных фондов тепловых электростанций составляет на сегодняшний день не менее 1 триллиона рублей.

Проведенный анализ свидетельствует об эколого-экономической целесообразности проектирования новых магистральных

трубопроводов с системами энергообеспечения нефтеперекачивающих станций, построенных с использованием возобновляемых источников энергии. Кроме того, для экономии нефти, являющейся ценным химическим сырьем для полимерной и многих других отраслей химической промышленности, и предотвращения локального и глобального негативного воздействия на окружающую среду имеет смысл проектировать и внедрять на действующих НПС гибридные системы энергообеспечения, неориентированные на использование органических топлив для получения электрической и тепловой энергии.

В статье рассматривается возможность создания такой системы на примере одной из НПС магистрального нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан. Протяженность нефтепровода – 4740 км, рабочее давление – 10 МПа; производительность – 70 млн.т. в год; количество нефтеперекачивающих станций – 21; диаметр труб – 1067 - 1200 мм; вязкость перекачиваемой нефти - $22 \cdot 10^{-6}$ м³/с; удален от населенных пунктов; отсутствует развитая инфраструктура; координаты места размещения НПС, для которой проектируется система энергообеспечения – 44° с.ш. и 133° в.д.

В качестве основных источников энергии гибридной системы энергообеспечения предлагается использовать ветроэнергетические установки. Для увеличения коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) предусмотрена установка аккумуляторных батарей, способных обеспечить энергоснабжение НПС в периоды штилей. В случае возможных аварийных ситуаций в действие вступают резервные дизельные генераторы, которые являются обязательным оборудованием систем энергообеспечения нефтеперекачивающих станций. Электрическая энергия, вырабатываемая ВЭУ, будет подаваться на электродвигатели, обеспечивающие работу насосов по перекачке нефти, и на конвекционные электрические печи подогрева, в которых нефть нагревается горячим водяным паром.

С учетом параметров нефтепровода выбраны количество, мощность и тип электродвигателей и печей подогрева, определены нагрузки и потребность в электрической энергии в каждом месяце года для этих потребителей с учетом имеющихся тепловых потерь, температуры окружающей среды и требований эффективности перекачки нефти. Колебания нагрузки достаточно малы и находятся в интервале 42748 - 42752 кВт.

В качестве потенциальных источников энергии рассмотрены два типа ветроустановок, изготавливаемых компанией ENERCON: (1) ветроустановка E-82E2 установленной мощности 2 мВт с высотой мачты 80 метра, диаметром ветроколеса 82 м, установленной мощностью 2 мВт; (2) ветроустановка E-115 с высотой мачты 100 метров, диаметром ветроколеса 115 м, установленной мощностью 3 мВт. Для выбора типа и мощности ВЭУ в качестве исходной информации использовались: кривые мощности ветрогенераторов

$N_1(u)$ и $N_2(u)$ параметры K_q (параметр формы кривой) и $A_{h_{0a3},q}$ (масштабный параметр скорости)

функции Вейбулла плотности распределения вероятностей скоростей ветра на базовой высоте $h_{0a3,q}=50$ м по месяцам года в точке q расположения НПС, рассчитанные по результатам оценки в 2014 году; α – показатель уровня шероховатости поверхности земли, зависящий от типа подстилающей поверхности.

При постоянном значении параметра K_q в рассматриваемой q -й точке строительства объекта для выбранных ветроэнергетических установок параметр $A_{h,q}$ функции распределения вероятностей скоростей ветра на высотах $h_q=80$ м и $h_q=100$ м определялись с использованием следующего соотношения:

$$A_{h,q} = \left(\frac{h_q}{h_{0a3,q}} \right)^{\alpha} \cdot A_{h_{0a3},q}$$

Рассчитанные значения параметров K_q и $A_{h,q}$ позволили сформировать функции Вейбулла плотностей вероятностей скоростей ветра в рассматриваемой местности для заданных высот от поверхности земли и каждого m -го месяца года

$$f_{h,q,m}(u) = \frac{K_{q,m}}{A_{h,q,m}} \cdot \left(\frac{u}{A_{h,q,m}} \right)^{K_{q,m}-1} \cdot e^{-\left(\frac{u}{A_{h,q,m}} \right)^{K_{q,m}}}$$

и оценить доступные мощности соответствующих ВЭУ ($i=1$ и $i=2$) для этих периодов и высот в виде интеграла

$$N_{i,h,q,m}^{don.} = \int_{u=0}^{+\infty} N_i(u) \cdot f_{h,q,m}(u) du.$$

В таблице 2 представлены результаты расчета доступных мощностей двух видов ВЭУ и значения их коэффициентов использования установленной мощности.

Анализ необходимой нагрузки НПС и возможностей ветроэнергетических установок по месяцам показал, что для надежного энергообеспечения систем перекачки и подогрева нефти потребуется 111 ВЭУ мощностью 2 мВт или 55 ВЭУ мощностью 3 мВт каждая. С учетом стоимости ветроустановок и площади отторгаемых земель экономически более выгодным является второй вариант, т.е. строительство ветроэнергетической станции (ВЭС) общей установленной мощности 165 мВт, состоящей из 55 ветроустановок Е-115. Избыток электрической энергии, вырабатываемой ВЭС в осенние, зимние и весенние месяцы, может быть использован на собственные нужды НПС и для энергоснабжения расположенного рядом населенного пункта.

Для выбора количества, типа и схемы соединения аккумуляторов использовалась информация о вероятности штилей $p_{шт.m}$ и нагрузке НПС в дни штиля в различные месяцы года (табл. 3).

Таблица 1. Значения параметра А для разных высот

Месяц	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
А(при h=80м)	6,73	6,59	5,879	6,13	5,35	4,77	4,74	4,68	5,13	6,33	6,68	6,88
А(при h=100 м)	7,16	7,05	6,32	6,63	5,79	5,16	5,05	5,06	5,55	6,82	7,16	7,34

Таблица 2. Значения доступных мощностей и КИУМ ВЭУ

Месяц		Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
ВЭУ ₁ Е-82Е2 N _{1 уст} =2 мВт, h ₁ =80 м	N _{1 доп} , кВт	0,697	0,675	0,557	0,601	0,486	0,403	0,389	0,388	0,454	0,633	0,688	0,723
	КИУМ	0,35	0,34	0,28	0,3	0,25	0,2	0,2	0,2	0,23	0,32	0,35	0,37
ВЭУ ₂ Е-115 N _{2 уст} =3 мВт, h ₂ =100 м	N _{2 доп} , кВт	1,293	1,261	1,079	1,156	0,952	0,803	0,779	0,778	0,895	1,203	1,296	1,341
	КИУМ	0,45	0,45	0,39	0,41	0,34	0,29	0,28	0,28	0,32	0,43	0,46	0,47

Таблица 3. Количество запасаемой энергии

Месяц	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
$p_{шт.m}$	2,48	2,81	4,65	3,74	6,41	8,78	9,21	9,02	7,18	3,29	2,33	2,15
$t_{час шт.m}$	18,5	18,9	34,6	26,9	47,7	63,2	68,5	67,1	51,7	24,5	16,8	16,0
$\mathcal{E}_{зап.m}$, мВт·час	788,8	807,3	1479,0	1151,2	2038,8	2702,5	2929,3	2868,9	2210,0	1046,4	717,2	683,8

С ориентацией на максимальный необходимый запас энергии (2929,3 мВт·час) выбраны литий-ионные аккумуляторы модели WB-LYP10000AHA номинальной емкости 10000 А·час и рабочим напряжением разряда 2,80 В в количестве 102 тыс. штук (1275 параллельных секций по 80 последовательно соединенных аккумуляторов).

Инверторы выбирались с учетом напряжения электродвигателей и максимальной нагрузки нефтеперекачивающей станции.

Предложена схема гибридной ветро-дизельной системы энергоснабжения нефтеперекачивающей станции с аккумуляцией энергии с использованием мощных литий-ионных аккумуляторных батарей, что позволяет сберечь значительное количество нефти и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

Филимонова Наталья Дмитриевна, студентка IV курса бакалавриата факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Справочник по проектированию электрических сетей /под ред. Д. Л. Файбисовича. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : ЭНАС, 2012. – 376 с.
2. Оборудование компании ENCE GmbH для нефтегазовой и химической промышленности http://www.gas-burners.ru/oil_heaters.php (дата обращения 29.05.2016)
3. <http://en.winston-battery.com/index.php/products/power-battery/item/wb-lyp10000aha> (дата обращения 02.06.2016)

N. D. Filimonova, B. V. Ermolenko*

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* natasha-filimon@yandex.ru

POWER SUPPLY HYBRID SYSTEMS OF OIL PUMPING STATIONS OF MAIN PIPELINES

Abstract

The expediency of replacement of the traditional system of power supply of oil pumping stations (OPS) of main oil and oil product pipelines of the country for energy supply based on renewable energy is proved. On the example of one of OPS of the main oil pipeline Eastern Siberia-Pacific Ocean is carried out calculation of its need for electric and thermal energy. Fuel and oil potentials of wind energy on months of year in a point of building of object are estimated. The type, power and the number of wind turbines of the designed system of power supply are chosen. The type and the number of the accumulators necessary for ensuring reliability of power supply are defined. The scheme of hybrid system of power supply of OPS is offered.

Keywords: main oil pipeline; oil pumping station; hybrid system of power supply; wind turbines; energy accumulation; oil saving; reducing the impact on the environment.

УДК 661.6.183

Е. В. Зенькова*, В. Н. Клушин, А. В. Осипова.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

e-mail: zenkova-elena@yandex.ru

РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ Н-БУТАНОЛА ИЗ ЕГО ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Приведено сравнение поглотительной способности активных углей марок БАУ и АР-В и активного угля ДПУ, полученного из компонентов ТБО – фрагментов ДСП и ППУ, растворенного в серной кислоте, при очистке воздуха от паров ЛОР на примере бутанола. Показана высокая конкурентоспособность активного угля ДПУ в этом процессе, обусловленная спецификой его пористой структуры.

Ключевые слова: отходы фрагментов древесностружечных плит и мягкого пенополиуретана, активные угли, пары летучих органических растворителей, равновесие сорбции.

Насыщенность и разнообразие мебельного рынка, обусловливаемые растущими потребностями населения, непрерывно увеличиваются [1]. Объем производства мебели в России в период 2012-2014 гг. возрос в 1,7 раза [2]. Пропорционально растет в составе ТБО и количество фрагментов утильной мебели в виде, в частности, ДСП и ППУ. Отходы ППУ наряду с другими отходами на базе синтетических полимеров представляют серьезную проблему во всем мире в виду их значительной массы: только в России ежегодно образуется около 750 тыс. т полимерных отходов, из которых находят использование лишь 10 % [3]. В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработана технология активного угля марки ДПУ на базе названных фрагментов вышедшей из эксплуатации бытовой и офисной мебели [4, 5]. Ее реализация, как представляется, является важной задачей. В условиях значительного спроса на подобную продукцию она обещает способствовать, в частности, эффективному решению проблемы ТБО в названной ее части.

Практически важным является изучение эксплуатационных свойств адсорбента, получаемого в соответствии с этой технологией, и их сопоставление с таковыми активных углей отечественного заводского производства. В настоящей работе такое сопоставление выполнено применительно к процессу очистки воздуха от паров летучих органических растворителей (ЛОР) на примере бутанола с привлечением промышленных адсорбентов марок БАУ и АР-В. Характеристики их пористой структуры наряду с таковыми угля ДПУ согласно [5, 6] характеризуют данные таблицы 1.

Таблица 1. Характеристика пористой структуры активных углей

Марка угля	Суммарный объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объем, $\text{см}^3/\text{г}$		Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	
ДПУ	0,80	0,40	0,38	810-966
АР-В	0,55	0,25	0,04	730-800
БАУ-А	1,71	0,24	0,09	400-500

Данные таблицы 1 позволяют заключить, что уголь ДПУ имеет удельную поверхность по БЭТ, сравнимую с таковой угля АР-В, предназначенного для рекуперации паров ЛОР, и превышающую этот показатель активного угля марки БАУ на древесной основе. Объемы его микро- и переходных пор также превосходят аналогичные характеристики указанных коммерчески доступных углеродных адсорбентов.

Результаты выполненного при комнатной температуре (20 °С) исследования равновесия адсорбции паров н-бутилового спирта из его паровоздушных смесей названными активными углями представлены на рисунке 1. Изотермы этого рисунка построены по предельным величинам насыщения этих адсорбентов парами бутанола при изучении кинетики их адсорбции при указанной температуре при различных величинах относительного давления P/P_s , выполненном на проточной установке с пружинными весами при удельном расходе паровоздушных смесей, исключавшем внешнEDIффузионное торможение и составлявшем $2,1 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Анализ данных рисунка 1 указывает, что максимальные величины адсорбции паров н-бутанола активными углями БАУ, АР-В и ДПУ образуют восходящую последовательность $0,12 > 0,31 > 0,39 \text{ г/г}$. Представленные изотермы удовлетворительно описывает уравнение Дубинина-Радускевича

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{BT^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^2 \quad [7]. \text{ Отношение } \frac{BT^2}{\beta^2}$$

представляет тангенс угла наклона изотермы, выраженной в координатах этого уравнения. Эти величины составили для угля БАУ – 0,6526, для АР-В – 0,3266, для ДПУ – 0,1684.

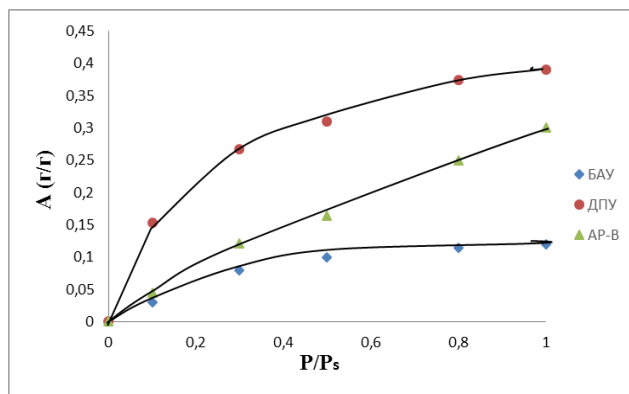


Рис. 1. Равновесие адсорбции паров н-бутанола из его ПВС активными углями

Таким образом, охарактеризованные результаты свидетельствуют об очевидных преимуществах гранулированного активного угля ДПУ по сравнению с гранулированным углем АР-В и зерненым углем БАУ в решении задач очистки воздуха от паров ЛОР. Естественно, что данное заключение нуждается в более детальном обосновании, связанном с анализом вопросов регенерации насыщенных адсорбентов и их циклического использования в названных процессах, являющихся предметом текущих исследований авторов.

Зенькова Елена Васильевна, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Клушин Виталий Николаевич, профессор, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им.Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Осипова Анастасия Сергеевна, студентка факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Рынок мебели 2014: итоги года и прогноз развития до 2018 с учетом вступления России в ВТО. <http://marketing.rbc.ru/research/562949994315397.shtml> (дата обращения 25.11.2015).
2. Вокруг нуля. // Мебельный бизнес, № 6 (131), август 2014 г. <http://www.promebel.com/ru/headings/?articleID=12696> (дата обращения 25.11.2015).
3. Денисов В.В. Экология города: Учебное пособие // Ростов н/Д: Издательский центр "МарТ", 2008, 832 с.
4. Зенькова Е.В., Рыжкова О.Д., Егорова Н.А. // XVI международной экологической конференции «Экология России и сопредельных территорий». Новосибирский гос. ун-т. - Новосибирск, 2011, - С. 191-192.
5. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Осипова А.С. // Химическая промышленность сегодня. - 2016. № 2.- С. 26-29.
6. Мухин В.М. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог. -М.: Руда и металлы, 2003.- 280 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М., Химия, 1984.-С.592.

Zenkova Elena Vasilevna, Klushin Vitali Nikolaevich, Osipova Anastasija Sergeevna*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*e-mail: zenkova-elena@yandex.ru

BALANCE OF SORPTION OF N-BUTANOL FROM ITS STEAM-AIR MIXES BY ACTIVE COALS OF VARIOUS BRANDS

Abstract

Comparison of absorbing ability of active coals of the BAU and AR-V brands and the DPU active coal received from the MSW components – fragments of the chipboard and PPU dissolved in sulfuric acid is given at purification of air of vapors of flying organic solvents on the example of a butanol. The high competitiveness of the DPU active coal in this process caused by specifics of its porous structure is shown.

Key words: waste of fragments of wood chipboards and soft polyurethane foam, active coals, vapors of flying organic solvents, balance of sorption.

УДК 665.6:661.183.2

Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, В. Н. Клушин*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., 9

* e-mail: klouch@muctr.ru

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ КОНСЕРВИРОВАНИЯ ПЛОДОВ МАНГО

Обсуждены термограммы отходов консервирования плодов манго, полученные при их нагревании в токе азота и в воздушной атмосфере. Выявлены особенности процессов термической деструкции и термического окисления этих материалов. Приведены предложения по величине целесообразной температурной области пиролитического воздействия на такие отходы с позиций возможного получения карбонизата для производства активных углей. Дана количественная оценка последствий случайного кратковременного контакта подвергаемого термической деструкции материала с атмосферным воздухом.

Ключевые слова: отходы консервирования плодов манго; пиролиз; термическое окисление; термогравиметрия; дифференциальный термический анализ.

При разделывании плодов манго в процессах их консервирования в пищевых производствах республики Союз Мьянма образуются значительные массы не находящих полезного использования и по этой причине обременительных отходов, требующих затрат на их удаление и обезвреживание. Наряду с этим имеются сведения о возможности использования подобных отходов для получения активных углей, ориентированных на очистку производственных сточных вод [1, 2]. Это обстоятельство предопределяет рациональность оценки пригодности для названного производства указанных отходов республики Союз Мьянма. Важную исходную информацию для этого обеспечивает использование термографического анализа. Полученные нами термограммы растертого до состояния порошка воздушно-сухого отхода переработки (разделывания) плодов манго перед их консервированием представлены на рис. 1.

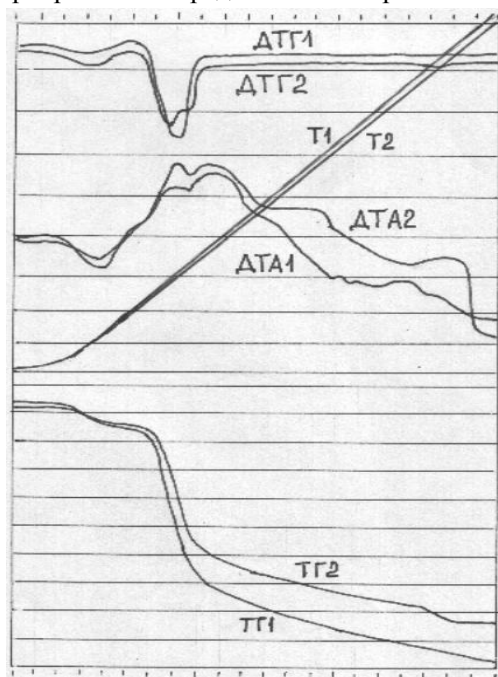


Рис. 1. Термограммы отхода

Нагрев осуществлен до 900 °C в течение 100 минут в токе азота (1, навеска 458,8 мг) и воздуха (2, навеска 377,2 мг), на шкале ТГ цена каждого деления составляет 50мг.

Кривая термогравиметрии ТГ1 в нижней части термограммы, цена деления которой составляет 50 мг, свидетельствует, что в защитной атмосфере испытуемый образец начинает терять массу (согласно температурной кривой Т1 в верхней части термограммы, каждая горизонталь которой соответствует 100 °C) при ~30 °C. Эта потеря вначале прогрессивно ускоряется (в интервале ~30-70 °C), а затем еще более (но практически равномерно) увеличивается до ~125 °C. В районе этой температуры интенсивность сокращения массы образца резко замедляется, а при ~240 °C вновь резко увеличивается, приобретая на участке ~260-350 °C практически обрывной линейный характер. На отрезке ~350-640 °C масса образца сокращается существенно более медленно, но прогрессивно, трансформируясь выше ~640 °C практически в прямолинейную вплоть до ~900 °C.

Суммарная потеря образцом массы за весь период нагревания в соответствии с кривой ТГ1 составляет ~455 мг, обуславливая остаток в раскаленном тигле равным ~3,8 мг и степень деструкции испытуемого материала 99,17 %. Наряду с этим в остывшем в воздушной атмосфере тигле масса остатка составила 9,6 мг, что указывает на окисление раскаленного материала при его остывании до комнатной температуры.

Кривая ДТГ1 имеет два отклонения вниз от основной линии в области, соответствующей прогрессивно увеличивающейся потере образцом массы. Минимум первого из них соответствует ~100 °C. Форма второго более сложна: ее характеризуют перегибы при ~250, 305 и 325 °C и минимум, соответствующий ~295 °C. Выше ~370 °C эта кривая следует основной линии.

Кривую дифференциального термического анализа ДТА1 в низкотемпературной области нагревания образца характеризуют два

эндотермических отклонения. Первое из них весьма слабое. Его плавный выгиб имеет место при практически комнатной температуре. Второе существенно более глубоко и имеет четко выраженный минимум при ~ 110 °С. Это эндотермическое отклонение перекрывает в районе ~ 180 °С гораздо больший по величине экзотермический эффект сложной формы. Этот эффект характеризует целый ряд перегибов кривой ДТА1 (при $\sim 230, 335, 530, 620, 660, 695, 730, 780, 810, 860$ и 890 °С) и два абсолютных максимума при ~ 300 и 365 °С. Многочисленность этих проявлений указывает на комплексный характер термической деструкции анализируемого материала

Зависимость от температуры и времени кривой ТГ2 весьма схожа с таковой для кривой ТГ1. Наиболее существенные ее отличия заключаются в некотором смещении ряда перечисленных выше характеристик кривой ТГ1 в сторону увеличения температуры и длительности процесса, а также в различии форм кривых ТГ1 и ТГ2 в высокотемпературной области термограмм. Кривая ТГ2 здесь последовательно демонстрирует прогрессивно замедляющееся сокращение массы образца (в интервале $\sim 360-580$ °С), ее равномерное падение (в области $\sim 580-715$ °С), а также три завершающих отрезка прогрессивно затухающей интенсивности (в области $\sim 715-770, \sim 770-790$ и $\sim 790-900$ °С соответственно). Убыль массы образца при его испытании составляет согласно кривой ТГ2 $\sim 382,5$ мг, что очевидно связано с определенным ее приростом вследствие окисления содержащихся в нем элементов. Остаток в остывшем тигле составил 7 мг.

Вид кривой ДТГ2 также весьма схож по форме с кривой ДТГ1. Однако минимум первого отклонения вниз от основной линии для кривой ДТГ2 на $\sim 3-4$ °С сдвинут вправо, форму второго отклонения характеризуют перегибы при ~ 260 и 310 °С и минимум, соответствующий ~ 290 °С. Выше ~ 365 °С эта кривая следует основной линии, претерпевая очередное слабое и довольно размытое (в области $\sim 780-970$ °С) отклонение вниз с нечетко выраженным минимумом при ~ 795 °С.

Существенные отличия от кривой ДТА1 характеризуют и кривую ДТА2, особенно

проявляющиеся в высокотемпературной области обеих термограмм. В основном они сводятся к некоторым смещениям на кривой ДТА2 в сторону более высоких температур минимумов первых двух эндотермических эффектов, соответствующих потере испытуемым образцом влаги, и абсолютных максимумов нисходящей ветви кривой ДТА2, размеру проявляемого экзотермического эффекта и форме его нисходящей ветви с отличными от кривой ДТА1 перегибами при $\sim 340, 460, 520, 580, 620, 685, 785, 800, 810, 840, 865$ и 880 °С. В сопоставлении с отмеченными выше особенностями кривой ДТА1 эти факты указывают на существенные различия в механизмах термической и термоокислительной деструкции характеризующихся отходов.

Более четкое представление о сопоставляемых зависимостях ТГ от температуры обеспечивают данные табл. 1.

Охарактеризованные данные позволяют констатировать, что, во-первых, содержание влаги в испытуемом воздушно сухом порошке близко $7,2$ %, во-вторых, его зольность достаточно низка и близка 2 % и, в-третьих, испытуемый материал весьма легко окисляем, так как даже в защитной атмосфере баллонного азота, содержащего до $0,5$ % кислорода, потери им массы сопоставимы с таковыми при его термическом окислении. Весьма скромные по массе остатки последнего – серо-белые сыпучие крупинки, для защитной атмосферы их цвет светло-серый. Эти же данные указывают на необходимость жесткого контроля герметичности пиролитического реактора при экспериментальном изучении термической переработки характеризующегося отхода в атмосфере паров и газов, обусловленных собственной деструкцией. При этом наиболее целесообразно проведение исследований пиролитического разложения характеризующегося сырья при температурах не ниже 400 °С и, вероятно, в области выше ~ 500 °С с ожидаемым выходом целевого продукта, не превышающим ~ 23 % по массе. Следует подчеркнуть, что область температур в интервале $300-600$ °С и достаточно близких к нему весьма характерна для пиролиза с указанной целью широкого круга растительных отходов сельскохозяйственного происхождения, а также разнообразных древесных отходов [3-5].

Таблица 1. Выраженные в процентах величины потери массы испытуемым образцом в зависимости от температуры и атмосферы нагревания

Атмосфера испытания	Деструкция образца (% масс.) при температуре (°С):									
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Азот	0	4,14	7,95	34,11	68,98	77,05	85,11	87,51	91,87	99,20
Воздух	0	4,24	7,82	33,40	68,27	77,54	83,51	88,02	93,72	+1,40

Зин Мое, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Наинг Линн Сое, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Sience and Technology, 2011, vol. 4, No. 8, pp. 890-894.
2. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Adsorption characteristics of mango seed shell activated carbon for removing phenol from wastewater // Journal of applied science and technology, 2014, vol, 19, No. 1-2, pp. 43-48.
3. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_1147.html (дата обращения 18.04.14).
4. Хоанг К.Б., Тимофеев В.С., Темкин О.Н., Шафаров И.Г. Патент РФ № 2237013 Способ приготовления активированного угля из растительного сырья. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bankpatenttov.ru/node/96409>. <http://www.findpatent.ru/patent/223/2237013.html> (дата обращения 20.05.16).
5. Голубев В.П., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. и др. Патент РФ № 2111923 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/pftent/211/2111923.html> (дата обращения 27.11.15).

*Zin Moe, Naing Linn Soe, Saw Win Myint, V.N Khluchin**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

124047, Moscow, Miusskaya Square, 9

*e-mail: klouch@muctr.ru

ANALYSIS OF PROCESS OF THERMAL AND THERMO-OXIDATION DEGRADATION OF CANNING OF MANGO FRUITS' WASTE

Abstract

Discussion about thermogram of waste canning mango fruits obtained by heating in a stream of nitrogen and in air. Special detection for the process of thermal degradation and thermal oxidation of these materials. Offers on the value of the temperature range suitable pyrolytic effects on the waste from the point of receipt carbonizate possible for the production of activated carbons. A quantitative assessment of the consequences of inadvertent short-term contact subjected to thermal degradation of the material with the ambient air.

Key words: waste canning mango fruits; pyrolysis; thermal oxidation; thermogravimetry; differential thermal analysis.

УДК 665.6:661.183.2

Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, В. Н. Клушин*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., 9

* e-mail: klouch@muctr.ru

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕБЕЛИ

Выявлены особенности процессов термической деструкции и термического окисления отходов древесины железного дерева, образующихся в мебельных производствах республики Союз Мьянма. Сформулированы рекомендации относительно рационального уровня термического воздействия на отходы при пиролизе с целью получения сырья для производства активных углей. Оценено влияние на процесс несанкционированного доступа воздуха.

Ключевые слова: отходы древесины; пуинкадо; пиролиз; термическое окисление; термогравиметрия; дифференциальный термический анализ.

Получение активных углей из отходов мебельного производства представляет существенно более перспективную альтернативу их топливному использованию. В этой связи практический интерес для экономики республики Союз Мьянма представляет оценка условий пиролитического воздействия на отходы ее мебельных производств, использующих древесину железного дерева [1]. На рис. 1 представлены термограммы порошка фракции 200-400 мкм, полученного дроблением с последующими измельчением и рассевом щепы этого отхода. Каждая из десяти горизонталей верхней шкалы рис.1 соответствует изменению температуры на 100 °С, а таковая нижней шкалы – изменению массы образца на 50 мг. Испытание выполнено нагревом материала до 900 °С в течение 100 минут в атмосферах азота (1, навеска 354,4 мг) и воздуха (2, навеска 388 мг).

Термогравиметрическая кривая ТГ1 образца, прокаленного в атмосфере азота, свидетельствует, что в соответствии с температурной кривой Т1 от комнатной температуры до ~30 °С изменения массы отсутствуют. Выше ~30 °С сокращение массы прогрессивно ускоряется до ~65 °С, переходя в равномерное изменение (снижение) в области ~65-125 °С, а затем со схожей (но обратного знака) интенсивностью плавно замедляется и вновь ускоряется при ~190 °С. На участке ~250-330 °С падение массы носит линейный характер, который несколько меняется (ускоряется) при ~320 °С, оставаясь, тем не менее, далее равномерным. В районе ~390 °С потеря массы достаточно резко замедляется, а, начиная с ~400 °С, убыль массы становится менее интенсивной, прогрессивно и сравнительно слабо замедляющейся до завершения нагревания образца. В целом кривую ТГ1 характеризуют область температур от комнатной до ~370 °С, которой свойствен прогрессивно ускоряющийся распад образца, и интервал ~370-900 °С, где имеет место практически равномерное и менее быстрое, но, грубо говоря, вдвое меньшее сокращение его массы.

Зависимость дифференциальной термогравиметрии ДТГ1 (первая производная по кривой ТГ1) от температуры и времени прокаливания четко подтверждает фиксируемую кривой ТГ1 трехступенчатую и прогрессивно возрастающую потерю массы в области температур от комнатной до ~390 °С в виде отклонений вниз от основной линии с минимумами, соответствующими ~90 и ~300 °С и перегибом при ~250 °С.

Дальнейший (выше ~370 °С) ход кривой ДТГ1 демонстрирует ее следование основной линии вплоть до ~900 °С.

Кривая дифференциального термического анализа ДТА1 испытуемого образца, начиная практически с комнатной температуры, демонстрирует прогрессивно увеличивающееся (особенно при температуре порядка 70 °С) эндотермическое отклонение, перекрываемое в температурной области обезвоживания материала экзотермическим эффектом с образованием

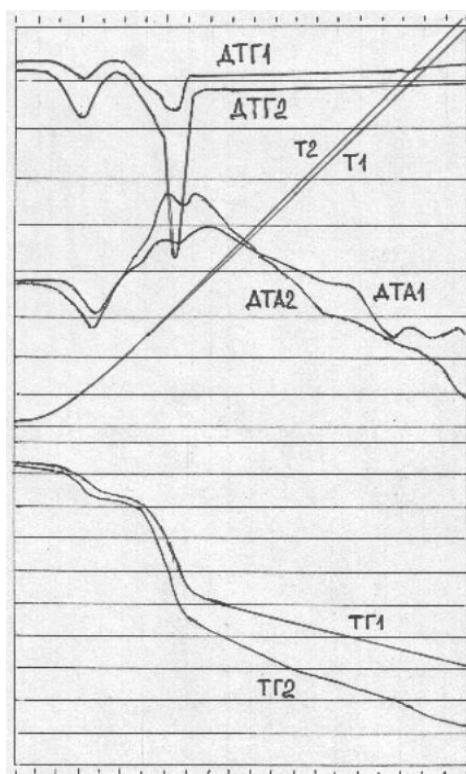


Рис. 1. Термограммы отхода

минимума, соответствующего ~ 120 °С. Возрастающую экзотермику термической деструкции образца характеризует ряд перегибов (при $\sim 180, 215, 330, 590, 660, 760, 800, 840$ и 870 °С) и два плавных максимума при ~ 300 и ~ 370 °С. Эти тепловые проявления обоих знаков свидетельствуют о сложности реализуемого механизма термической деструкции исследуемого материала. Следует отметить также, что наиболее значимые по величине эндо- и экзотермические эффекты ограничены областью температур от комнатной до $\sim 530-540$ °С.

Степень термического разложения образца составляет ~ 84 %, из которых $\sim 9,2$ % связаны с потерей образцом влаги. Зольный остаток в тигле (массой около 22 мг) после его остывания в воздушной атмосфере в печи прибора до комнатной температуры представляет собой крупницы тонкодисперсного порошка белого цвета.

Кривая ТГ2 образца, нагретого в воздушной атмосфере, по форме весьма схожа с кривой ТГ1, однако ее характерные особенности демонстрируют определенные смещения как по изменениям массы, так и по температуре и времени испытания. Во-первых, падение массы образца в этих условиях связано с самым началом нагревания. Во-вторых, перегиб на участке кривой ТГ2, связанном с потерей образцом влаги, смещен по отношению к таковому кривой ТГ1 на ~ 20 °С в сторону увеличения температуры, перегиб, относящийся к завершению удаления влаги, - на $\sim 5-7$ °С, перегиб, соответствующий началу интенсивного разложения образца, - на ~ 10 °С и перегиб, обуславливающий завершение стадии наиболее быстрого разложения, - на ~ 20 °С. В-третьих, на кривой ТГ2 в районе ~ 770 °С имеется перегиб, связанный с некоторой акселерацией распада образца, окисляемого в области более высоких температур, и отсутствующий на кривой ТГ1. В-четвертых, сокращение массы образца в области высоких температур вплоть до ~ 900 °С указывает на незавершенность процесса образования зольного остатка в условиях эксперимента. Суммарная потеря образцом массы за весь период его термоокислительной деструкции составляет ~ 94 %, что существенно превышает таковую образца, нагретого в защитной атмосфере (разница около 8 %). Содержание влаги в образце согласно кривой ТГ2 близко 9,5 %.

Наряду с этим масса раскаленного остатка, фиксируемая кривой ТГ2 термограммы ($\sim 9,5$ мг или

$\sim 2,45$ % от навески), существенно выше таковой, определенной взвешиванием остывшего тигля на аналитических весах ($\sim 2,3$ мг или $\sim 0,59$ %), что указывает на продолжающееся в остатке разложение материала за счет процесса окисления при остывании тигля в печи прибора. Сам остаток представлен отдельными пылинками белого цвета, легко высыпавшимися из опрокинутого тигля при его постукивании о твердую поверхность. Таким образом, испытуемый материал характеризует весьма низкая зольность.

Кривую ДТГ2 при относительно низких температурах, отвечающих кривой ТГ2 с наиболее интенсивной потерей массы, характеризуют идентичные кривой ДТГ1, но более глубокие и резкие отклонения вниз от основной линии, минимумы и перегиб которых несколько смещены по температуре в сторону ее увеличения по отношению к таковым кривой ДТГ1, приходясь на $\sim 100, \sim 340$ и ~ 280 °С соответственно. Эти отклонения завершаются при 400 °С. Иных отклонений вплоть до ~ 900 °С кривая ДТГ2 не фиксирует, следуя основной линии.

Наибольшие различия имеют кривые ДТА2 и ДТА1 сопоставляемых термограмм. Кривая ДТА2 в своем начале фиксирует более глубокое, чем у кривой ДТА1, эндотермическое отклонение, начинающееся практически с комнатной температуры и имеющее минимум при ~ 110 °С. Эту эндотермику, соответствующую обезвоживанию образца, перекрывает более обширное, чем в защитной атмосфере, экзотермическое превращение, характеризующее перегибами при $\sim 240, 335, 500, 620, 675, 790, 800, 885$ и 895 °С наряду с двумя абсолютными максимумами при ~ 305 и ~ 360 °С. В целом форма нисходящей ветви кривой ДТА2 позволяет утверждать, что тепловая картина термоокислительной деструкции испытуемого материала имеет сложный ступенчатый характер, существенно отличающийся от характера его пиролитического разложения.

Зависимости от температуры потерь массы исследуемым образцом при его нагревании в защитной и окислительной атмосферах иллюстрируют представленные в табл. 1 величины, полученные пересчетом ряда значений рис. 1, фиксированных кривыми ТГ1 и ТГ2.

Таблица 1. Примерные абсолютные величины потери массы испытуемым образцом в зависимости от температуры и атмосферы испытания

Атмосфера испытания	Деструкция образца (% масс.) при температуре (°С):									
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Азот	0	7,90	14,50	25,11	58,69	64,33	72,23	77,31	81,83	83,52
Воздух	0	9,66	13,92	31,96	61,60	71,13	80,93	86,08	94,84	+2,45

Изложенные результаты указывают, что содержание влаги в испытуемом воздушно сухом порошке близко 9,4 %. Они свидетельствуют также о необходимости экспериментального изучения термической переработки характеризующего отхода в защитной атмосфере, обеспечивающей больший выход целевого продукта. При этом наиболее целесообразно выполнение исследований пиролитической деструкции характеризующего сырья при температурах не ниже 350 °С, а именно в области выше ~500 °С. Именно здесь очевидна максимальная возможность обеспечения наиболее рационального сочетания величин параметров, влияющих на показатели качества и выход целевого

продукта этой стадии производства активных углей из рассматриваемого отхода методом парогазовой активации.

Наряду с этим преимущественное внимание, как следует из литературных данных [2], следует обратить на область температур, близких 500-600 °С. Кроме того, полученные результаты позволяют констатировать, что случайные непродолжительные поступления воздуха в пиролитический реактор могут сократить ожидаемый выход карбонизата из древесины железного дерева при температурах порядка 600-700 °С на величины, не превышающие ~8,7-8,8 %.

Наинг Линн Сое, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Зин Мое, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Каталог. Виды древесины. Пуинкадо [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://krovteplo.ru/catalog/jzdeliya-iz-dereva-expreswood/vidi-drevesini.html> (дата обращения 18.11.15).
2. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Фадеев С.М. Теоретические основы термохимической активации технических лигнинов // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции: тезисы докл. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (Москва: ИФХ РАН, 24-28.04.01) - 2001. – С. 25.

*Naing Lin Soe, Zin Moe, Saw Win Myint, Khyluchin Vitaliy Nikolaevitch**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: klouch@muctr.ru

THERMOGRAPHIC STUDYING OF THE PYROLYSIS OF WASTE FURNITURE

Abstract

The characteristics of the processes of thermal degradation and thermal oxidation of waste wooden materials of iron wood from the furniture industry of the Republic of the Union of Myanmar. Formulation for the rational level of thermal impact of the waste by pyrolysis in order to obtain the raw material for the production of activated carbons. The effect of this process on the unauthorized access of air.

Key words: Wasted wood; Pyinkado; pyrolysis; thermal oxidation; thermogravimetry; thermal differential analysis.

УДК 661.183.2:665.6

Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, А.В. Нистратов, В. Н. Клушин*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., 9

* e-mail: klouch@muctr.ru

ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ ПОР КАРБОНИЗОВАННЫХ ОСТАТКОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ И ПРОДУКТОВ ИХ АКТИВАЦИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Низкотемпературной адсорбцией азота оценена пористая структура продукта пиролиза скорлупы кокосового ореха и активного угля, полученного из него активацией водяным паром. Констатируется, что первичная пористость карбонизата, характеризуемая преимущественно микропорами с максимумами распределения $\sim 0,75$ и $\sim 0,78$ нм, развивается в направлении увеличения размеров микропор, максимумы, распределения которых отвечают соответственно $\sim 0,82$ и $\sim 1,10$ нм, сопровождаясь образованием мезопор.

Ключевые слова: карбонизат; кокосовый орех; изотермы; адсорбция; десорбция; гистерезис; микропоры; объем сорбционного пространства.

Оценка целесообразной области использования активных углей, получаемых из отходов, обуславливает необходимость изучения наряду с ансамблем технических характеристик показателей их пористой структуры в виде, прежде всего, объема и размеров пор, а также распределения последних по размерам [1, 2]. К наиболее распространенным инструментам получения этих сведений в настоящее время принадлежат автоматизированные и компьютеризированные, весьма компактные установки низкотемпературной адсорбции азота. Посредством одной из них в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева получена исходная информация для охарактеризованной ниже оценки трансформации пористой структуры целевых продуктов переработки отходов пищевых производств республики Союз Мьянма (скорлупы кокосовых орехов и шелухи риса) на активные угли методом их пиролиза и активации его продуктов водяным паром.

Методология названной оценки иллюстрирована на примере использования продуктов пиролиза (нагрев с интенсивностью $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, выдержка при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 180 мин.) фрагментов размером 0,3-0,7 см не свободной от внешних волокон (койра) скорлупы кокосовых орехов (СКО) и активации полученного карбонизата (КСКО) водяным паром с удельным расходом 3 кг на 1 кг получаемого активного угля (в течение 60 минут при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Описание пористой структуры целевых материалов выполнено с привлечением обычно используемых с этой целью моделей Дубинина-Радужкевича (Д/Р) и Дубинина-Астахова (Д/А) [3-5], обеспечивающих расчетную оценку наряду с характеристической энергией адсорбции (E_a) таких параметров их пористой структуры, как объем микропор ($V_{\text{ми}}$), мезопор ($V_{\text{ме}}$) и сорбционного пространства (W). Для расчета распределения микропор по размерам использован метод Horvath-Kawazoe [5], а объема сорбционного пространства по бензолу (W_s) — эксикаторный метод [4].

Из сопоставленных на рис. 1 изотерм очевидно превосходство активного угля (АУ) над КСКО. Форма изотермы адсорбции азота последним отвечает по классификации БДТТ [6] первому структурному типу, соответствующему в основном микропористым поглотителям. Ее характеризует крутое восхождение при малых парциальных давлениях и плавный переход в фактически линейный горизонтальный участок в области средних и высоких значений относительных давлений при практическом отсутствии ветви, соответствующей капиллярному гистерезису.

Форма изотерм для АУ существенно отличается от таковой для КСКО в особенности в области средних и высоких величин P/P_0 , в первую очередь четко выраженным капиллярно-конденсационным гистерезисом. Физическая природа фиксации адсорбата обычно подразумевает его равномерное связывание на любых участках поверхности адсорбента вне зависимости от их химической природы [7]. Но в присутствии кислотных центров, способных взаимодействовать с молекулой азота [8], может происходить и хемосорбционное связывание, что, возможно, и обуславливает прочное связывание определенной части поглощенного КСКО азота. Названные центры, вероятно, дезактивированы продуктами активации у АУ, не проявляющего указанного свойства. Другое отличие — четкое изменение величины адсорбции на линейном участке изотермы в области средних и высоких значений P/P_0 . Третью особенность представляет более плавный изгиб изотермы адсорбции в более широком интервале P/P_0 . Эти обстоятельства говорят об изменении характера сорбционного процесса, обусловленном полимолекулярной адсорбцией в области средних заполнений, возможной лишь в мезопорах.

Приведенные на рис. 2 кривые распределения микропор по размерам наглядно подтверждают изменения пористой структуры карбонизата, представленной микропорами с максимумами при $\sim 0,75$ и $\sim 0,82$ нм, в процессе его активации.

При переходе от КСКО к АУ величина максимума первого пика возрастает почти в три раза. Кроме того, оба максимума несколько смещаются в сторону больших размеров: с $\sim 0,75$ до $\sim 0,78$ и с $\sim 0,82$ до $\sim 1,1$ нм соответственно, что может быть интерпретировано и как возникновение новых пор и как развитие в массе карбонизованного материала в процессе его активации уже существующих микропор.

Наряду с этим величина максимума второго пика АУ примерно на порядок превышает таковую для КСКО, что наряду с указанным его смещением свидетельствует о существенном возрастании количества микропор увеличенных размеров. Отмеченное выше наличие мезопор, отсутствующих в карбонизате, позволяет полагать вероятным имевшее место при активации выгорание стенок микропор в радиальном направлении с образованием мезопор. Вполне очевидно конечно, что информация рис.2 носит лишь оценочный характер, но вполне пригодна для характеристики имеющейся тенденции.

Представленные на рис. 1 изотермы для КСКО и АУ в координатах уравнения Д/Р имеют четко выраженный линейный характер: первая производная функциональной зависимости величины адсорбции от давления адсорбтива (P/P_0) практически постоянна на всем участке расчетного интервала модели Д/Р. Таким образом, использование модели Д/Р является вполне корректным для сопоставления параметров пористой структуры характеризующих углеродных материалов.

Наряду с этим обе изотермы (как для КСКО, так и для АУ) весьма хорошо линеаризуются и в координатах эмпирического уравнения Д/А, то есть экспериментальные данные вполне удовлетворительно описываются в рамках и этой модели. Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 1.

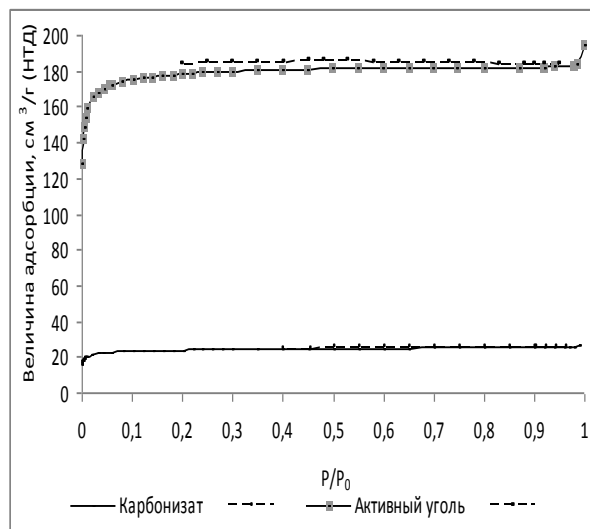


Рис. 1. Адсорбция азота при 77 К: (—x—) – КСКО адсорбция, (—x—) – КСКО десорбция; (—x—) – АУ адсорбция, (—x—) – АУ десорбция

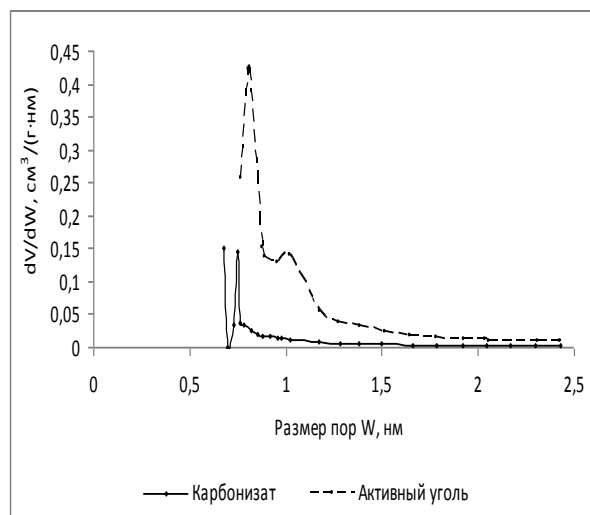


Рис. 2. Распределение пор по размерам

Таблица 1. Показатели пористой структуры КСКО и АУ

Образец (расчетная модель)	Объем пор (по N ₂), см ³ /г			E _a , кДж/моль	W _s , см ³ /г (по C ₆ H ₆)
	W (по N ₂)	V _{ми}	V _{ме}		
АУ (Д/Р)	0,376	0,307	0,069	24,496	0,304
АУ (Д/А)		0,318	0,058	23,922	
Карбонизат (Д/Р)	0,185	0,149	0,036	17,7	0,157
Карбонизат (Д/А)		0,157	0,026	17,4	

Данные табл. 1 свидетельствуют, что для КСКО/АУ параметры пористой структуры, рассчитанные по моделям Д/Р и Д/А, достаточно близки. Различие в величине объема микропор составляет 5,37/3,58 %, а в величине энергии адсорбции еще меньше – 1,69/2,34 %. При фактически идентичном возрастании сорбционного объема и объема микропор (в 2,03 и 2,04 раза соответственно) энергия адсорбции на АУ в 1,38 раза выше, чем на КСКО. По-видимому, это обстоятельство связано с малой упорядоченностью структуры КСКО, поскольку единая система сопряженных π -электронов создается кристаллитами только при высоких температурах на стадии активации [3].

Данные табл. 1 указывают также на существенное различие между величинами W и W_s

характеризуемых адсорбентов, что, вероятно, связано с малым размером молекулы азота и обусловленной этим фактом возможностью его проникновения в поры субмолекулярных размеров, куда более крупные молекулы бензола проникнуть не могут. Естественно, что такое пояснение является в значительной степени условным, так как значительная разница в энергии адсорбции и возможность различного расположения молекул бензола в мезопорах могут внести в него существенные коррективы.

Закономерности аналогичного порядка выявлены и при низкотемпературной адсорбции азота карбонизатом, полученным из рисовой шелухи, и активным углем на его основе.

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Си Тху Аунг, аспирант кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Нистратов Алексей Викторович, доцент кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России // М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
2. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2012. – 308 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 215 с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
5. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова – 2011. – 65 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир. 1984. 306 с.
7. Брукхофф Й.К.П., Линсен Б.Г. Глава 1. Исследования текстуры адсорбентов и катализаторов // В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов – М.: Мир, 1973, с. 23-81.
8. Фенелонов В.Б. Пармон В.Н. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006, с.77-119.

Saw Win Myint, Si Thu Aung, Nistratov Alexey Viktorovich, Khluhin Vitaliy Nikolaevitch

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia

124047, Moscow, Miuskaya Square, 9

EVALUATION OF THE PORE STRUCTURE OF CARBONIZED RESIDUE OF THE PYROLYSIS PLANT WASTE PRODUCTS AND THEIR ACTIVATION BY WATER VAPOUR

Abstract

Low-temperature absorption of nitrogen estimated pore structure of the products of pyrolysis of coconut husk and activated carbon, getting from their activation by water vapour. Ascertained, that the primary porosity of carbon, characterized by advantaged micro-porosity with maximum pore distribution $\sim 0,75$ and $\sim 0,78$ nm, developed in the direction of increasing of the sizes of macro-pore, maximum distribution is accordingly $\sim 0,82$ and $\sim 1,10$ nm, accompanied the formation of meso-pore.

Key words: carbonizate; coconut husk; isotherm; adsorption; desorption; hysteresis; micro-pore; sorption space volume.

УДК 661.183.2:678.744

А. В. Нистратов*, Е.С. Махорина, В. Н. Клушин

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: alvinist@yandex.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА АКТИВАЦИИ АКРИЛОВЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Изучено влияние условий паровой активации карбонизатов акриловых тканей на показатели обгара и развития пор активатов. Методом планирования эксперимента получены математические модели названных показателей, с помощью которых выбран режим активации, оптимальный по объёму сорбирующих пор активата.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, отходы, активация водяным паром.

Переработка акриловых текстильных отходов (обрезков тканей из полиакрилонитрила ПАН), которые представляют ценное вторичное сырьё для производства углеродных адсорбентов [1], включает их измельчение, карбонизацию и активацию. Карбонизация этих отходов, направленная на создание первичных микропор материала, проведена согласно [1] при скорости нагрева 7,5 °С/мин до 700 °С с выдержкой 1 час. Рекомендуемые [2-4] условия активации карбонизатов ПАН водяным паром: расход 0,2-2 г/мин, температура 600-1000 °С и время активации 1-40 мин. Из предварительных опытов с акриловой тканью известно, что наилучшие показатели активатов соответствуют степени обгара (потере массы при активации) 54 % и достигаются при 750 °С в течение 60 мин, однако при избыточном расходе пара 7,5 г/мин на 5 г карбонизата.

Изложенная информация и совместное влияние температуры T и времени τ активации на качество активатов дают основание применить метод планирования эксперимента [5] с целью оптимизации процесса. При этом низкий расход пара (0,5-1 г/мин на 2,5 г карбонизата) служит ограничением энергозатрат, а значимые факторы T и τ варьируются на уровнях 750, 800 °С и 60, 90 мин соответственно. Степень обгара (y_0) как косвенный показатель развития пористой структуры не может служить надёжным критерием оптимизации. Суммарный объём пор V_{Σ} (y_1) и объём сорбирующих пор по бензолу $V^S(y_2)$ более надёжны – они должны стремиться к максимумам.

В планировании эксперимента используются кодированные безразмерные значения факторов (табл. 1):

1) температура активации $x_1 = (T - 775)/25$;

2) время активации $x_2 = (\tau - 75)/15$.

В ходе активации степень обгара образцов контролировали с помощью пружинных весов, что позволило изучить кинетику процесса (рис. 1).

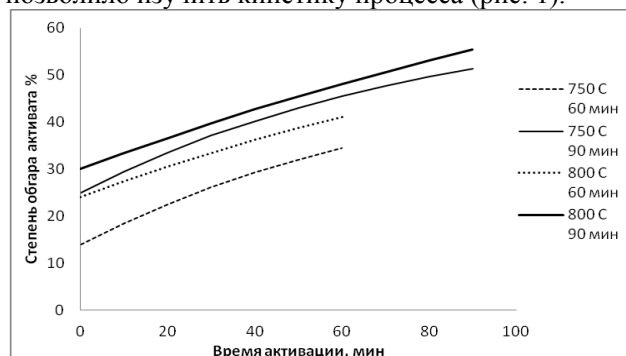


Рис. 1. Зависимости степени обгара активатов ПАН от условий активации

Кинетические кривые активации (зависимости степени обгара CO от времени активации τ) описываются экспоненциальными уравнениями:

$$1 \text{ опыт } CO = 40 \cdot (1 - e^{-0,012\tau}) + 14$$

$$2 \text{ опыт } CO = 40 \cdot (1 - e^{-0,012\tau}) + 25$$

$$3 \text{ опыт } CO = 50 \cdot (1 - e^{-0,007\tau}) + 24$$

$$4 \text{ опыт } CO = 50 \cdot (1 - e^{-0,007\tau}) + 30$$

Анализ их выявляет следующие особенности: у всех образцов потеря массы начинается до достижения фиксированной температуры (начальный скачок), однако предельные значения CO (константы перед экспонентой) и константы скорости активации (показатели экспоненты) близки, т.е. решающее значение имеет продолжительность активации.

Результаты определения степени обгара и показателей пористой структуры активатов представлены в т.н. расчётной матрице (табл. 2).

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента по активации карбонизата ПАН

№ опыта	Факторы					
	натуральные		кодированные			
	Температура активации, °С	Время активации, мин	x_0 – фиктивная переменная	x_1	x_2	x_1x_2 – взаимодействие факторов
1	750	60	+1	-1	-1	+1
2	750	90	+1	-1	+1	-1
3	800	60	+1	+1	-1	-1
4	800	90	+1	+1	+1	+1

$N=4$ – число опытов; $n=2$ – число параллельных определений для опыта № 1

Таблица 2. Расчётная матрица эксперимента по активации карбонизата ПАН

№ опыта	Факторы (по табл. 1)				Выходные переменные		
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	Степень обгара y_0 , %	Сумм. объём пор, y_1 , см ³ /г	Объём сорб. пор y_2 , см ³ /г
1	+1	-1	-1	+1	42	0,45	0,02
2	+1	-1	+1	-1	67	0,57	0,14
3	+1	+1	-1	-1	41	0,45	0,036
4	+1	+1	+1	+1	60	0,54	0,07

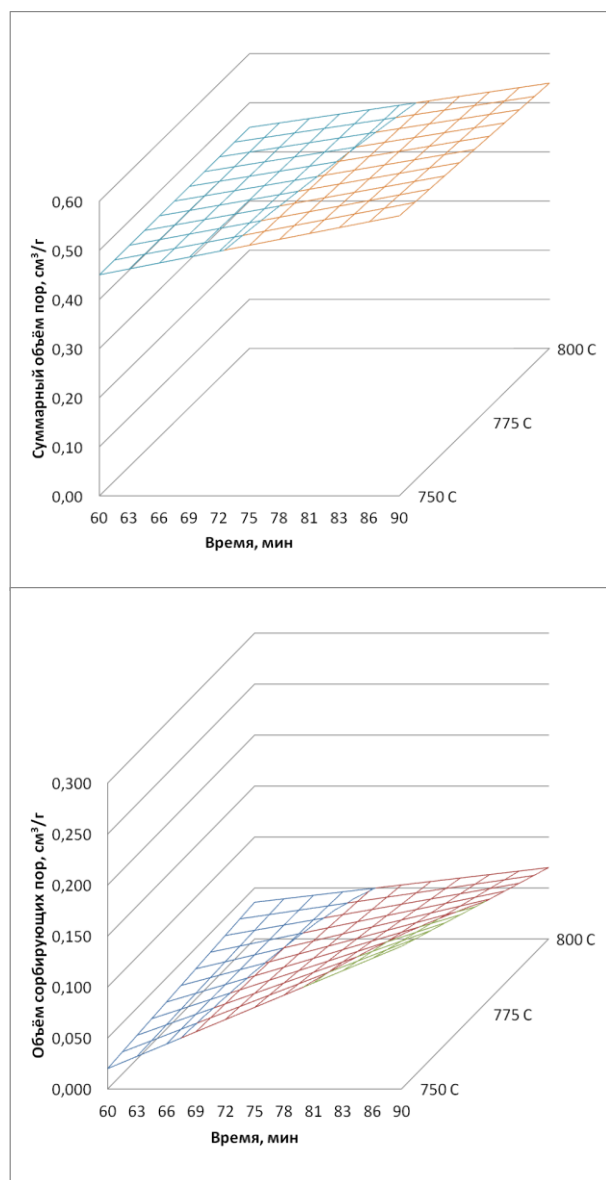


Рис. 2. Зависимости показателей пористой структуры активаторов ПАН от условий активации

Обработка этих данных показала, что зависимости показателей пористой структуры от условий активации имеют вид:

суммарный объём пор

$$y_1 = 0,5025 - 0,0075x_1 + 0,0525x_2 - 0,0075x_1x_2,$$

объём сорбирующих пор

$$y_2 = 0,0665 - 0,0135x_1 + 0,0385x_2 - 0,0215x_1x_2,$$

где оба фактора $x_{1,2}$ влияют на параметры оптимизации $y_{1,2}$ (в графическом виде – рис. 2).

Для их повышения необходима меньшая температура ($x_1 = -1$) и большее время активации ($x_2 = +1$), причём указанное совместное изменение этих факторов (произведение x_1x_2) увеличивает их суммарный эффект. Сопоставление модулей коэффициентов показывает, что большее влияние оказывает время активации, необходимое для протекания реакции по объёму зёрен материала. Повышенная температура, наоборот, неблагоприятна в связи с формированием более крупных пор и т.н. поверхностным обгаром. В таких условиях (опыт 2) в области эксперимента получается наиболее микропористый образец.

Надо отметить, что выбранная температура 750 °С ниже, чем для традиционного сырья в производстве активных углей, что снижает энергозатраты на активацию, однако «мягкие» условия требуют термообработки в течение 90 мин. Показатели пористой структуры активного угля из ПАН уступают таковым большинства промышленных марок (0,2-0,4 см³/г микропор), однако зольность их не превышает 1 %. Возможность дальнейшего развития пор ограничена высокой степенью обгара (низким выходом – табл. 2) активаторов.

Таким образом, при активации водяным паром с расходом 0,5-1 г/мин на 2,5 г образца температуру 750 °С и время 90 мин можно считать оптимальными условиями, обеспечивающими получение из карбонизованных акриловых отходов активного угля с наилучшими показателями.

Нистратов Алексей Викторович к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Махорина Елена Сергеевна, студент 4 курса кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Клушин Виталий Николаевич д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. А.В. Нистратов, С.А. Алексеев, В.Н. Клушин. Оптимизация режима карбонизации акриловых текстильных отходов. Успехи в химии и химической технологии. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. Т. XXIX. № 8. С. 99-101.
2. Yen-Ju Su, Tes-Hao Ko, Jui-Hsiang Lin Preparation of Ultra-Thin PAN-Based Activated Carbon Fibers with Physical Activation // Journal of Applied Polymer Science 2008. 108, N 6, с. 3610-3617
3. Junfen Sun, Qingrui Wang Effects of Activation Temperature on the Properties and Structure of PAN-Based Activated Carbon Hollow Fiber // Journal of Applied Polymer Science 2006. 100, N 5, с. 3778-3783
4. P. H. WANG, Z. R. YUE, and J. LIU Conversion of Polyacrylonitrile Fibers to Activated Carbon Fibers: Effect of Activation // Journal of Applied Polymer Science 1996. 60, N 7, с. 923-929.
5. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.

Nistratov Alexey Viktorovich, Mahorina Elena Sergeevna, Klushin Vitaly Nikolaevich*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: alvinist@yandex.ru

OPTIMIZATION OF ACTIVATION MODE OF THE ACRYLIC TEXTILE WASTE

Abstract

The influence of conditions of steam activation of acrylic fabrics carbonizates on the indexes of burn-off and pore development of activates is studied. Mathematical models of these indexes are derived by the method of experiment planning, and by means of the models optimal activation mode for maximal volume of sorbing pores of activate is selected.

Key words: polyacrylonitrile, waste, steam activation.

УДК 544.421.42:536.755

А.Р. Салимгареева, И.О. Тихонова*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: iriti-may@yandex.ru

РАМОЧНЫЙ ЛАНДШАФТНЫЙ ПЛАН ВОДООХРАННОГО ЗОНИРОВАНИЯ РЕКИ ЧЕРМЯНКА

Представлены результаты инвентаризационного и оценочного этапов для построения рамочного ландшафтного плана бассейна малой реки Чермянка, протекающей в г. Москве. Территория бассейна реки была разделена на три основные функциональные зоны, определены основные элементы, входящие в эти зоны. Большую часть бассейна реки Чермянка занимают селитебные территории, которые могут быть отнесены одновременно к двум зонам – интенсивного развития и сохранения существующего состояния с элементами улучшения.

Ключевые слова: Рамочный ландшафтный план, малая река, зонирование бассейна реки.

Рамочный ландшафтный план включает в себя характеристики природно-ресурсного потенциала и реального использования территории, при его составлении появляется возможность:

1. Определить территории, для которых существует высокая вероятность быстрого попадания загрязняющих веществ в русло.
2. Установить временные диапазоны реагирования экстренных служб на угрозу попадания загрязняющих веществ в реку.
3. Определить стоимость затрат на ликвидацию мероприятий от загрязнения территории и стоимость превентивных мероприятий в случае такой угрозы.

Построение рамочного ландшафтного плана делится на два этапа: инвентаризации и оценочный этапы.

Инвентаризационный этап проводится с целью сбора и обобщения всей доступной информации о природной среде территории, ее социально-экономических условиях, структуре и особенностях землепользования, а также выявления основных конфликтов в системе «социальная среда – природопользование» в контексте анализа экологических проблем территории. Кроме того, на этом же этапе анализируются социально-

экономическая среда и реальное использование территории [1]. Основным результатом этого этапа являются инвентаризационные карты и перечень основных проблем и конфликтов на территории планирования.

Оценочный этап проводится с целью получения оценки состояния существующих природных условий территории планирования.

В соответствии с методикой ландшафтного планирования в результате ландшафтно-экологического анализа состояния бассейновой геосистемы малой реки Чермянка, протекающей на севере г. Москвы, были определены 3 основных вида функциональных зон (Рис. 1).

К зонам охраны отнесены геосистемы, входящие в водоохранный каркас, а также главные ядра сохранения, к которым относились территории, занятые геосистемами с максимальными средообразующими и водоохранными свойствами (с высокими показателями эстетической ценности, способностями эффективного задержания поверхностных стоков на участках с коротким временем добегания) [2].



Рис. 1. Функциональные зоны бассейновой геосистемы р. Чермянка

В бассейне р. Чермянки к таким участкам относится большинство геосистем, занятых лесными сообществами - комплексный заказник Алтуфьево, Этнографическая деревня Бибирево, Народный парк «Чермянка».



ЗОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Зоны охраны

Водоохранный каркас

Главные ядра сохранения

Зоны сохранения сущ-го состояния с эл-ми

Городская застройка, жилые районы

Промышленные районы

Рис. 2. Зоны сохранения бассейновой геосистемы р. Чермянка

Зоны сохранения существующего использования с элементами улучшения охватывают территории городского и промышленно-хозяйственного освоения, расположенные на территориях речного бассейна. Кроме того, к данным зонам были отнесены участки, расположенные в непосредственной близости от хозяйственно освоенных территорий, участвующие в водообмене с ними и потенциально подверженные поступлению загрязняющих веществ как с поверхностными, так и с подземными стоками. К таким территориям отнесены долины реки между ул. Широкая и ул. Молодцова, железнодорожным мостом и проездом Дежнева, а также зоны жилых микрорайонов Бибирево, Алтуфьевский, Отрадное, Северное и Южное Медведково.

К **зоне реабилитации** относятся геосистемы, на которых в данный момент расположены пустыри, свалки, заброшенные территории. На таких участках необходимо проведение санации (мер по «выздоровлению» ландшафта) либо рекультивации (придание исходных качеств почвенному покрову) территории [2]. Небольшие свалки мусора в долине Чермянки встречаются часто, но больших площадей не занимают. На карте отмечены 3 наиболее крупные свалки отходов, расположенные на территориях между ул. Широкая и ул. Молодцова, железнодорожным мостом и проездом Дежнева. Также отмечен пустырь и заброшенные территории вдоль ул. Плещеева.



ЗОНЫ РЕАБИЛИТАЦИИ

Свалки мусора

Заброшенные пустыри

Рис. 3. Зоны реабилитации бассейновой геосистемы р. Чермянка

Зоны развития включают в себя категории зон экстенсивного и интенсивного развития, отличие которых проводится по двум критериям - времени добегания поверхностных стоков и степени уязвимости геосистем к склоновой эрозии.

Зоны экстенсивного развития занимают территории с прогнозируемым временем добегания поверхностных стоков до 3-х часов. В данном случае использовался чисто эмпирический подход, заключающийся в сравнительном анализе повсеместно застроенной территории бассейна реки Чермянки. Также к данному виду зон были отнесены территории с более высокими показателями времени добегания при наличии уязвимых и особо уязвимых геосистем, для которых необходимо установление запрета на прямой сброс загрязнённых вод. Данная зона простирается после железнодорожного моста вдоль долины реки Чермянки и Ясного проезда и далее вдоль проезда Дежнева. Вторая зона тянется вдоль улицы Мусоргского. Распространение данных зон может объясняться наличием оползневых процессов и карстово-суффозионных процессов и подтопления [3].

К зонам интенсивного развития (наиболее безопасным) относятся территории с прогнозируемым временем добегания более 3-х часов, низкими показателями уязвимости и отсутствием эстетически ценных геосистем. Приведённые критерии обеспечивают необходимое сочетание условий для минимального поступления загрязняющих веществ в речное русло. На обследованной территории данная зона не выявлена.



ЗОНЫ РАЗВИТИЯ
Экстенсивного развития
Уязвимые геосистемы

Рис. 4. Зоны развития бассейновой геосистемы р. Чермянка

Большую часть бассейна реки Чермянка занимают селитебные территории, которые требуют как улучшения тех или иных качеств, так и постоянного развития (строительства новых городских районов, расширения транспортной инфраструктуры и т.д.). В таком случае компромиссным вариантом планирования может быть отнесение данных территорий одновременно к двум зонам – интенсивного развития и сохранения существующего состояния с элементами улучшения.

Салимгареева Альфия Рафаэлевна, магистрант 1 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тихонова Ирина Олеговна, к.т.н. доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Исаченко А.Г. Ландшафтоведение и физико-географическое районирование / А.Г. Исаченко. - М: Высшая школа. 1991. 336 с.
2. Ерофеев А.А. Ландшафтно-экологический анализ бассейнов малых рек на основы геоинформационного моделирования (на примере малых рек Томска и его окрестностей): дис... канд. геогр. наук. – Томск, 2012. – 175с.
3. Генеральный план развития Москвы до 2025 года. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.mos.ru/city/about/plan/> (дата обращения: 17.05.2016).

*Salimgareeva Alfiya Rafaelevna, Tihonova Irina Olegovna**

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: iriti-may@yandex.ru

LANDSCAPE FRAMEWORK PLAN OF WATER PROTECTION ZONING OF CHERMYANKA RIVER

Abstract

The result of investigation is inventory and evaluation stages for design a framework landscape plan. In work process Chermianka Basin was divided into three functional areas, also the key elements of these zones were recounted. The result of investigation is inventory and evaluation stages for design a framework landscape plan. In work process Chermianka Basin was divided into three functional areas, also the key elements of these zones were recounted.

Key words: landscape framework plan, small river, the zoning of the river basin.

УДК 556.04, 911.53

Н.В. Федосеева, Э.Э. Новогорная, И.О. Тихонова*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

* e-mail: iriti-may@yandex.ru

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ МАЛОЙ Р. СХОДНЯ

Проведено обследование малой реки Сходня в период весеннего половодья. Особое внимание уделялось полевому обследованию реки и гидрохимическим исследованиям речной воды с целью определения качества воды в реке, выявления приоритетных загрязняющих веществ и возможных путей их поступления в реку. Рассчитаны индекс загрязненности воды (ИЗВ) и интегральный индекс экологического состояния (ИИЭС). Основными загрязняющими веществами являются органические соединения и железо.

Ключевые слова: мониторинг водных объектов; малые реки.

Актуальной экологической проблемой является загрязнение бассейнов малых рек, приводящее к их истощению и полному уничтожению. Оживление городских рек способствует высокому качеству окружающей среды, а также способствует улучшению качества жизни [1].

Река Сходня, берущая начало в Солнечногорском районе Московской области и протекающая по территории Москвы вплоть до впадения в Москва-реку (левый приток), является одной из самых чистых рек мегаполиса. Длина реки составляет 47 км, площадь водосборного бассейна 259 км². Большая часть реки находится за пределами МКАД, в черте города в границах МКАД находится лишь 5 км. Крупными притоками являются река Ржавка, Горетовка, Голеневский и Черногряжский ручьи [2]. Территория, на которой расположена часть р. Сходни в границах города, достаточно плотно застроена. Помимо жилой застройки, в которой присутствуют спортивные площадки и сооружения культурно-оздоровительного назначения, вдоль реки располагаются автомастерские, автомобильные стоянки, гаражный комплекс.

Объектом исследования являлась р. Сходня на выходе после особо охраняемой территории

«Сходненская чаша» до пересечения с Походным проездом (вдоль территории филиала МОЭК), а также территории, прилегающие к реке и объединенные согласованными механизмами функционирования, взаимодействия и привлечения природных ресурсов в контексте сложившейся планировочной структуры и экологической ситуации города. Полевое обследование р. Сходня проводили в апреле 2016 г. Цель исследований – определение качества воды в реке, выявление приоритетных загрязняющих веществ и возможных путей их поступления в реку.

Полученные результаты количественного химического анализа (КХА) представлены в табл. 1.

Качество воды в реках оценивали по величине комплексного гидрохимического показателя - индекса загрязненности воды (ИЗВ), рассчитанного на основании результатов КХА по формуле:

$$\text{ИЗВ} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{\text{ПДК}_i} \quad (1)$$

где C_i — среднее значение определяемого показателя за время наблюдений; ПДК — предельно допустимая концентрация данного загрязняющего вещества; n — количество показателей, берущихся для расчета [3].

Таблица 1. Содержание загрязняющих веществ в р. Сходня, мг/дм³

Показатели	Номер створа пробоотбора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Активная реакция (рН), ед.рН	8,4	8,0	8,2	8,3	8,3	8,3	8,2	8,4
Температура, °С	9,8	11,1	12,0	9,6	10,7	10,8	11,8	11,1
Электропроводность, мСм/см	530	530	541	528	539	528	529	528
ХПК, мгО/л	56,6	56,6	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	75,5
О ₂ растворенный	10,6	10,4	10,2	10,4	10,7	10,4	10,0	10,3
Fe общее	0,37	0,44	0,47	0,42	0,47	0,68	0,48	0,46
Mn	0,07	0,06	0,14	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06
Zn	0,06	0,06	0,38	0,10	0,016	0,10	0,16	0,19
Cu	0,07	0,04	0,21	0,07	0,08	0,23	0,03	0,04
Нитраты	47,4	52,2	52,5	54,0	56,0	56,1	56,5	56,7

Таблица 2. ИЗВ и класс качества воды в реке Сходня

№ створа	ИЗВ р.х.	Качественное состояние воды	Класс качества воды	ИЗВ в.	Качественное состояние воды	Класс качества воды
1	17,22	Чрезвычайно грязные	7	1,09	Умеренно загрязненные	3
2	11,85	Чрезвычайно грязные	7	1,12	Умеренно загрязненные	3
3	53,80	Чрезвычайно грязные	7	1,36	Умеренно загрязненные	3
4	19,39	Чрезвычайно грязные	7	1,17	Умеренно загрязненные	3
5	22,43	Чрезвычайно грязные	7	1,23	Умеренно загрязненные	3
6	50,98	Чрезвычайно грязные	7	1,32	Умеренно загрязненные	3
7	11,42	Чрезвычайно грязные	7	1,20	Умеренно загрязненные	3
8	14,32	Чрезвычайно грязные	7	1,25	Умеренно загрязненные	3

Также была выполнена оценка качества воды согласно интегральному индексу экологического состояния (ИИЭС):

$$ИИЭС = \frac{1}{n_b} \cdot \sum_{i=1}^{n_b} b_i \quad (2)$$

где n_b – количество показателей, используемых для расчета индекса; b_i – весовые баллы (от 1 до 4) в зависимости от значения ПДКв и рассчитанного значения ИЗВ [3]. Для всех створов обследованного участка р. Сходня ИИЭС был равен 3,33, класс качества водного объекта – IV.

В результате анализа ИЗВ проб по створам было выявлено, что наиболее загрязненными являются 3 и 6 створы, вблизи которых располагаются шиномонтаж, автомастерская, автомобильная

стоянка. В анализе ИИЭС был получен IV класс качества водного объекта, что соответствует допустимой экологической нагрузке. Приоритетными загрязняющими веществами являются органические вещества (по показателю ХПК) и железо. Значительные превышения ПДК по нитратам можно объяснить смывом загрязнений с поверхности земли в результате снеготаяния и весеннего половодья. Полученные результаты планируется в дальнейшем использовать для получения интегральной оценки устойчивости и экологического благополучия р. Сходня и оптимизации приречной территории.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.552.11.7046.

Федосеева Наталья Васильевна, студентка I курса магистратуры кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Новогорная Элеонора Эдуардовна, студентка I курса магистратуры кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тихонова Ирина Олеговна, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

- Ткачев Б.П., Булатов В.И. Малые реки: современное состояние и экологические проблемы = Small rivers: state-of-the-art and ecological problems: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, 2002. 114 с. (Сер. Экология. Вып. 64).
- Река Сходня [Электронный ресурс]: офиц. сайт Малые реки Москвы, 2010. URL: <http://rivers.msk.ru> (дата обращения: 27.05.2016.12.13)
- Шитиков В. К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В. К. Шитиков, Г. С. Розенберг, Т. Д. Зинченко. Тольятти: ИЗМБ РАП, 2003. 463 с.

*Fedoseeva Natalya Vasil'evna, Novogornaya Eleonora Eduardovna, Tikhonova Irina Olegovna**

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: iriti-may@yandex.ru

EVALUATION OF THE ECOLOGICAL STATE OF SMALL RIVER SKHODNYA

Abstract

The research of the Shodnya river was made during the spring flood. Particular attention was paid to the hydrochemical investigation of river water. The purpose of research is the definition of the quality of water in the river and the identification of priority pollutants and possible ways of their arrival to the river. The main pollutants are organic compounds and iron.

Key words: monitoring of water objects; small river.

УДК 66.022

В.В. Кудрявцева*, Ю.А.Елеев, Н.Е. Кручинина, В.В. Афанасьев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Москва, Россия

111024, Москва, ул. Шоссе Энтузиастов, д. 23

*e-mail:valeriya.kudryavceva.v@gmail.com

ЛИКВИДАЦИЯ ПОЛИГОНА ЗАХОРОНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ «БОЛЬШИЕ ИЗБИЩИ» В ЛИПЕЦКОЙ ОБЛАСТИ

Проведено обследование территории полигона. Отобраны пробы. Проведен анализ проб загрязненного грунта. На основании полученных результатов разработана технология обезвреживания загрязненного грунта, с использованием принципов энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Ключевые слова: Загрязненный грунт; Термообезвреживание; Пестициды

В России, в результате проведенной первичной инвентаризации на начало 2003 года официально выявлено 24 тыс. тонн пестицидов с истекшим сроком годности. Порядка 60% складов и полигонов захоронения не отвечают санитарным нормам и требованиям безопасности [1]. Пестициды и агрохимикаты, хранящиеся ненадлежащим образом, оказывают пагубное влияние на состав почвы, воды и воздуха, а также на живые организмы обитающие вблизи территории захоронения, и представляют экологическую опасность.

Одним из таких опасных объектов в РФ является полигон захоронения пестицидов «Большие Избищи» в Липецкой области. Полигон расположен вдали от административных центров и большинства крупных сельских поселений, практически в центре Липецкой области на водоразделе двух крупных водных артерий – Дона и Воронежа.

В 2015 году в РФ была принята федеральная целевая программа «Национальная система химической и биологической безопасности РФ (2015-2020 годы)» (далее Программа), целью которой является укрепление и развитие системы химической и биологической безопасности для последовательного снижения до приемлемого уровня риска воздействия опасных факторов на население и окружающую среду.

В соответствии с Программой осенью 2015 года было проведено обследование территории полигона по разработанной методике.

По всей площади полигона были отобраны пробы грунта с глубины до 4 м. Загрязнение грунта на территории полигона носило очаговый характер. Пробы, отобранные из очагов загрязнения с глубины ~3-4 м, обладали резким специфичным запахом. Общая площадь очагов составила ~2500 м².

Проведенное химико-аналитическое исследование отобранных проб грунта выявило превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) гексахлорбензола (ГХБ). ГХБ является чрезвычайно устойчивым к воздействию биотических и абиотических факторов, а также практически не

подвергается гидролизу в почве. Кроме того, у ГХБ достаточно высокая проникающая способность в почву [2].

Также, в нескольких пробах грунта отмечено превышение ПДК по гексахлорциклогексану (ГХЦГ).

Наибольшая опасность как ГХБ, так и ГХЦГ заключается в их биоконцентрации и биоаккумуляции, что в конечном итоге может приводить к хроническим отравлениям при попадании в организм человека и оказывать пагубное влияние на живые организмы [3].

Общий объем загрязненного грунта составил около 960 м³.

Одним из наиболее распространенных способов уничтожения промышленных загрязненных грунтов является огневое обезвреживание [4]. Так, грунты, содержащие хлорорганические загрязнители, подвергаются нагреву во вращающихся барабанных печах, где органические соединения переходят в газовую фазу и далее направляются в камеру дожигания, где температура поддерживается на уровне 1200°C [5].

Нами был проведен анализ проб загрязненного грунта до и после термообработки при температурах 700°C и 800°C. Изначальное содержание ГХБ и ГХЦГ в пробах превышало ПДК более чем в 400 и 10 раз соответственно. После термообработки анализ показал, что содержание загрязнителей в грунте было ниже ПДК (Таблица 1).

На основании полученных результатов исследований была разработана технология термического обезвреживания загрязненного грунта, которая включает в себя следующие этапы (рис. 1):

Термическое обезвреживание загрязненного грунта в барабанной печи при температуре 700°C÷800°C.

Дожигание несгоревших органических веществ в камерах дожигания и выдержки при температуре 1200°C в течение 2-3 секунд.

Таблица 1. Результаты анализа проб грунта

№ п/п	Наименование пробы	Определяемый компонент	Единица измерения	Результаты измерений	Класс опасности *
1	Загрязненный грунт	ГХБ	мг/кг	18,29	II
		ГХЦГ		4,26	
2	Обожженный грунт (700 °С)	ГХБ	мг/кг	0,010	IV
		ГХЦГ		0,004	
3	Обожженный грунт (800 °С)	ГХБ	мг/кг	0,010	IV
		ГХЦГ		<0,001	

*- по результатам токсикологического анализа методами биотестирования на гидробионтах

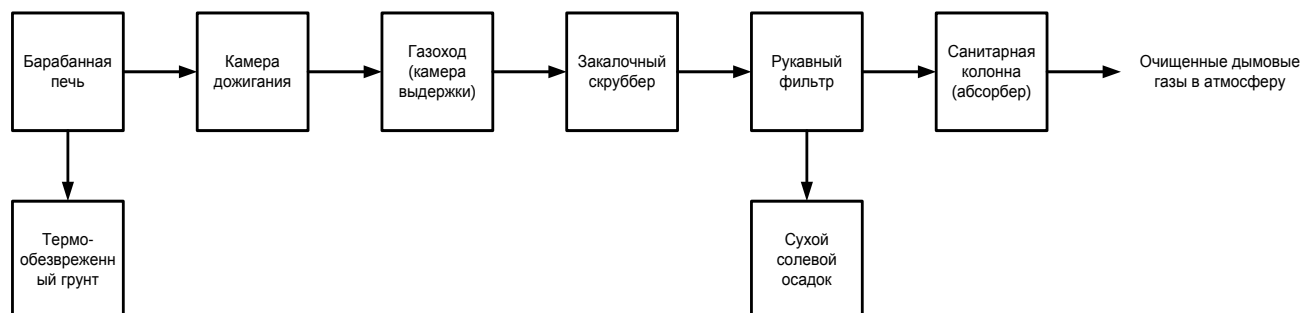


Рис. 1. Блок-схема установки термообезвреживания загрязненного грунта

Последовательная очистка дымовых газов до принятых экологических норм в закалочном скруббере, рукавном фильтре и санитарной колонне (абсорбер).

Данная технология термообезвреживания загрязненного грунта полностью отвечает стандартам экологичности и энергоэффективности, принятым в Российской Федерации, за счет следующего комплекса мер:

Использование камеры дожигания, в которой при 1200°C, избытке кислорода не менее 6% и времени пребывания в камере более 2 с., позволяет осуществить практически полную термическую деструкцию органических соединений, в т.ч. диоксинов, образующихся в процессе сжигания хлорорганических отходов (рис. 2)

Применение закалки дымовых газов позволяет избежать образования вторичных диоксинов при охлаждении дымовых газов. Закалку проводят резким охлаждением дымовых газов до температуры 200°C с 1200°C при сжигании хлорорганических соединений. Для этих целей в качестве охлаждающего агента применяется слабый водно-солевой раствор щелочи.

Осаждение пыли, которая относится к загрязнителям с локальным характером распространения и воздействия [7], последовательно осуществляется на рукавном фильтре (частицы размером до 1 мкм) и абсорбировании в санитарной насадочной колонне (частицы размером до 10 мкм).

Для снижения выбросов кислых газов в атмосферу, в качестве абсорбента используется раствор щелочи. Кроме того, использование раствора щелочи позволяет снизить эмиссию диоксинов за счет их дегидрохлорирования [8].

Для улавливания возможных количеств диоксинов предусмотрено распыление измельченного активированного угля в газовый

поток перед рукавным фильтром. Также, активированный уголь способствует структурированию солевого осадка на рукавном фильтре, что, в конечном итоге, облегчает его выгрузку.

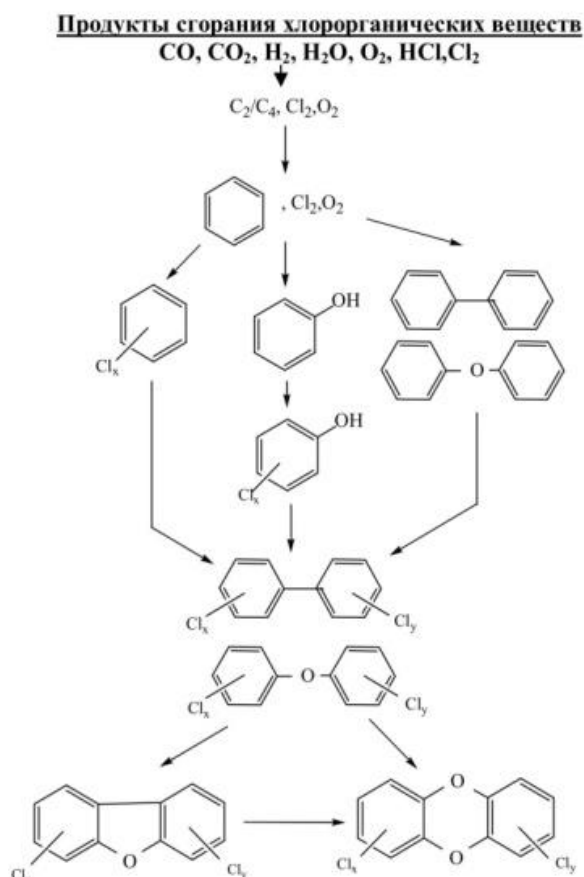


Рис.2. Схема образования диоксинов и диоксиноподобных веществ в продуктах сгорания хлорорганических отходов [6]

Установка термообезвреживания работает под разрежением. Данная мера исключает попадание пыли и продуктов горения в атмосферу через зазоры в местах соединения технологического оборудования.

Отсутствие водных отходов производства, выбрасываемых в окружающую среду. Это достигается за счет организации замкнутого водяного контура «санитарная колонна-закалочный скруббер». Так, в закалочный скруббер, который работает в режиме распылительной сушилки,

подаётся водно-солевой раствор. Водяные пары вместе с дымовыми газами при температуре 200 °С выходят из закалочного скруббера проходят рукавный фильтр и попадают в абсорбционную колонну, где охлаждаются до температуры 70-80 °С. За счёт разницы между значениями влагонасыщения газовой смеси в санитарной колонне образуется конденсат, который повторно направляется в закалочный скруббер.

Кудрявцева Валерия Валерьевна, студентка I курса магистратуры Факультет биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва; Старший лаборант-исследователь ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Россия, Москва

Елеев Юрий Александрович, кандидат технических наук; Ведущий научный сотрудник ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Россия, Москва

Кручинина Наталья Евгеньевна, доктор технических наук; Декан факультета БПЭ, зав. кафедрой ПЭ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Афанасьев Владимир Васильевич, кандидат технических наук; Начальник отдела ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», Россия, Москва

Литература

1. Петров В.Г., Липанов А.М., Трубачев А.В., Чечина А.А. Обезвреживание опасных веществ на перепрофилированном объекте по уничтожению люизита // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, №1. С. 54-58.
2. Michael A. Kamrin, John H. Montgomery. Agrochemical and Pesticide Desk Reference / CRC Press. 1999 – 280 p.
3. Victor O. Sheftel. Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology / CRC Press. 2000 – 1320 p.
4. СНиП 2.01.28-85 Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию.
5. Stanley E. Manahan. Industrial Ecology: Environmental Chemistry and Hazardous Waste / CRC Press. 1999 – 334 p.
6. Ballschmiter K., Swerev M. Reaction pathways for the formation of polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) in combustion processes // Z. Anal. Chem. 1987. Vol. 328. P. 125-127.
7. Глухан Е.Н., Сметанин А.В., Казаков П.В., Хохлов Р.В., Баранов Ю.И., Кондратьев В.Б., Полков А.Б. Вероятностная оценка риска как показатель экологической безопасности на примере объекта по уничтожению химического оружия в поселке Горный // Российский химический журнал. 2007. Т. LI (2). С. 52-59.
8. Кунцевич А.Д., Головков В.Ф., Рембовский В.Р. Дибензо-*n*-диоксины. Методы синтеза, химические свойства и оценка опасности // Успехи химии. 1996. Т. 65 (1). С. 29-42.

*Kudryavtseva V.V *, Eleev Y.A, Kruchinina N.E, Afanasiev V.V*

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Federal State Unitary Enterprise "State Research Institute of Organic Chemistry and Technology"

* e-mail: valeriya.kudryavtseva.v@gmail.com

THE ELIMINATION OF PESTICIDES LANDFILL "BOLSHIE IZBISCHI" IN THE LIPETSK REGION

Abstract

Examination of the ground territory was conducted. Tests was selected. The test of polluted soil was made. On the basis of the received results the technology is developed neutralizations of the polluted soil, about use of the principles power – and resource-saving technologies.

Key words: The polluted soil; Thermoneutralization; Pesticides.

УДК 628.345.1

Н. Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, С. В. Азопков., Е.С. Панкова*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

e-mail: krutch@muctr.ru

ТИТАНОВЫЙ КОАГУЛЯНТ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ВОДООЧИСТКИ И ВОДОПОДГОТОВКИ

Проведены исследования по модификации титанового коагулянта сульфатным способом. Изучено химический и фазовый состав полученных образцов. Проведена пробная коагуляционная очистка воды, отобранной из источников питьевого водоснабжения г. Москвы. Установлено, что модифицированные формы титанового коагулянта обладают высокой коагуляционной эффективностью.

Ключевые слова: модификация, титановый коагулянт, сульфат алюминия, серная кислота.

Обязательной стадией процессов водоочистки и водоподготовки для нужд хозяйственного и питьевого водоснабжения является физико-химическая очистка. Производство традиционных коагулянтов достаточно дорого, поэтому актуальным остается вопрос разработки и производства дешевых и эффективных коагулянтов и флокулянтов, например, из отходов промышленности. В качестве примера подобной технологии представляется возможным переработка титаносодержащих отходов Ярегского нефтетитанового месторождения с получением титанового коагулянта (ТК) или его модификаций.

Титановый коагулянт – новый, инновационный и высокоэффективный химический реагент для подготовки воды питьевого качества, а также очистки промышленных и бытовых сточных вод. Повышенная эффективность титанового коагулянта является следствием высокой адсорбционной способностью титаносодержащих фаз в составе продукта [1].

В процессе гидролиза ТК образуются крупные хлопья, которые быстро оседают. Развитая поверхность хлопьев содержит многочисленные и разнообразные адсорбционные центры, способные сорбировать различные ионы и органические молекулы. Удаление крупных неионогенных молекул возможно за счет микрофильтрации и адсорбции в порах [2].

Технологии переработки флотоконцентрата Ярегского нефтетитанового месторождения включает в себя процесс хлорирования титаносодержащего отхода с получением тетрахлорида титана $TiCl_4$, водные растворы которого при взаимодействии с гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$ образует титановый коагулянт.

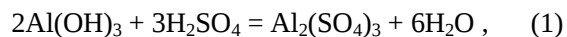
В настоящей работе рассматривается опытно-промышленная партия ТК, содержащая в своем составе (масс.%) : $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ – $50,6 \pm 0,9$, $Al(OH)_3$ – $38,0 \pm 0,9$, TiO_2 – $11,4 \pm 1,0$.

Диоксид титана, входящий в состав коагулянта, способствует более эффективному протеканию процесса коагуляции за счет образования дополнительных центров зародышеобразования и

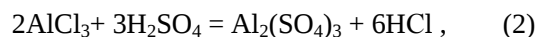
укрупнения хлопьевидных структур гидроксокомплексов алюминия [3, 4].

К недостаткам ТК следует отнести большое количество непрореагировавшего гидроксида алюминия, который снижает долю активного компонента в реагенте и значительно повышает себестоимость товарного продукта.

С целью повышения качества товарного ТК представляется перспективным получение модифицированной формы коагулянта с помощью серной кислоты путем превращения избыточного гидроксида алюминия в сульфат алюминия (СА) по реакции (1):



Согласно теории Бренстеда-Льюиса серная кислота более сильная кислота по сравнению с соляной, и поэтому, в результате добавления серной кислоты, наряду с синтезом сульфата алюминия, протекает реакция (2) частичного разрушения хлорида алюминия (основной компонент ТК):



Синтез модифицированных образцов титанового коагулянта.

Модификацию ТК проводили с использованием растворов серной кислоты различной концентрацией. Для этого в реактор помещали 10 г сухого порошка ТК. Затем готовили растворы серной кислоты заданной концентрации и, при постоянном перемешивании вносили их в реактор к ТК (соотношение Т : Ж = 1 : 1,3).

Нагрев реакционной смеси отсутствовал. Время процесса синтеза 10 минут.

При использовании раствора серной кислоты с концентрацией менее 40% реакционная смесь не затвердевала в связи с избыточным количеством воды, вносимой в реактор. В то же время использование раствора серной кислоты с концентрацией выше 50% было неэффективно ввиду недостатка жидкой фазы для образования кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

В качестве оптимальной концентрации серной кислоты для модификации ТК использовали 45%-ный раствор серной кислоты. Реакционная смесь, полученная по данной технологии, представляла собой пастообразную массу, которая в течение нескольких минут затвердевала. Выход модифицированного ТК составил 25,558 г из 10 г исходного продукта. Полученный образец носит маркировку «ТК-45».

По данным рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализов установлено, что основным компонентом ТК-45 является $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (около 80 % масс.). Также в продукте обнаружены незначительные количества (5-6% масс.) TiO_x ($x \cong 1,78$) и непрореагировавший гидроксид алюминия в количестве $\sim 14,5\%$ масс.

В составе ТК-45 отсутствовали соединения $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, что объясняется высокой

температурой протекания реакции сульфатизации ($t = 80-100^\circ\text{C}$), что приводит к разложению $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ [5]. Часть ГА полученного в результате разложения хлорида алюминия могла быть связана в сульфатную форму ввиду 10 %-ного избытка серной кислоты.

Исследование коагуляционной способности ТК-45

В качестве исследуемых образцов использовались воды Сходненского деривационного канала и р. Яуза.

Исследования по коагуляционной очистке природных вод (табл. 1,2) показали, что при использовании ТК-45 процесс хлопьеобразования, скорость седиментации, а также структура осадка были идентичны процессам с использованием базового варианта ТК, сульфата алюминия и Аква-Аурата.

Таблица 1. Коагуляционная очистка воды Сходненского деривационного канала

Коагулянт	Доза по Al ₂ O ₃ , мг/л	Показатели качества очищенной воды				
		pH	Взвешенные вещества, мг/л	Цветность, град	Al _{ост} , мг/л	Перманганатная окисляемость (ПО), мгО/л
Норматив по СанПин 2.1.4.1074-01		6-9	1,5	20	<0,5	<5,0
Исходнаявода	-	7,8	0,88	36	0,02	7,12
ТК	60	7,2	0,64	14	0,06	3,68
	90	7,0	0,53	11	0,06	2,80
	150	6,6	0,50	9	0,01	2,16
ТК-45	60	6,9	0,57	15	0,06	3,36
	90	6,6	0,58	12	0,04	2,72
	150	6,1	0,48	9	0,01	2,56
СА	60	6,8	0,56	16	0,05	3,90
	90	6,6	0,62	10	0,02	2,40
	150	6,1	0,47	9	0,02	2,90
Аква-аурат	60	6,9	0,54	17	0,05	3,78
	90	6,8	0,57	12	0,04	2,40
	150	6,3	0,59	9	0,01	2,50

Таблица 2. Коагуляционная очистка воды реки Яуза

Коагулянт	Доза по Al ₂ O ₃ , мг/л	Показатели качества очищенной воды			
		pH	Взвешенные вещества, мг/л	Цветность, град	Al _{ост} , мг/л
Норматив по СанПин 2.1.4.1074-01		6-9	1,5	20	<0,5
Исходная вода	-	7,5	1,55	56	0,02
ТК	60	7,2	0,48	18	0,08
	90	6,9	0,39	14	0,05
	150	6,9	0,57	13	0,06
ТК-45	60	6,8	0,52	15	0,05
	90	6,7	0,43	19	0,10
	150	6,6	0,43	13	0,04
СА	60	6,6	0,42	15	0,06
	90	6,7	0,44	15	0,05
	150	6,4	0,45	12	0,03
Аква-аурат 30	60	6,8	0,45	14	0,05
	90	6,7	0,40	13	0,03
	150	6,6	0,55	11	0,02

В результате серии экспериментов установлено, что коагуляционная очистка природной воды с использованием ТК-45 по своей эффективности не уступает традиционным коагулянтам. Использование в качестве исходного сырья нефтеконцентрата Ярегского нефтетитанового месторождения позволит значительно снизить себестоимость производимого коагулянта, и, как следствие, снизить и антропогенную нагрузку на регион.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что максимальный выход товарного продукта достигается при использовании 45%-ной серной кислоты в соотношении Т : Ж = 1:1,3. Также показано, что модификация ТК серноокислотным методом увеличивает выход (по массе) товарного продукта по сравнению с исходным сырьем (ТК) более чем в 2,5 раза, при этом полученный реагент сохраняет свои коагуляционные свойства.

Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Кручинина Наталья Евгеньевна, декан факультета БПЭ, заведующая кафедрой ПЭ, д.т.н., профессор

Азопков Сергей Валерьевич, аспирант, Инженер первой категории каф. Промышленной Экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Кузин Евгений Николаевич, заведующий лабораториями каф. Промышленной Экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Панкова Екатерина Сергеевна, студентка 4 курса факультета Биотехнологии и Промышленной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Литература

1. Стремиллова Н. Н. Применение титанового коагулянта для очистки природных и сточных вод от органических примесей, Тезисы докладов на IV Международном конгрессе «Экватек-2000», 05-06 2000, М., С. 421.
2. Титановый коагулянт. Высокоэффективный реагент для очистки воды: сайт. Республика Коми, г. Ухта, 2004. URL: [<http://www.titanfloc.com/ru/coagulant.shtml>]
3. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. — М.: "Наука", 1997. — С. 93. — 347 с.
4. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка: Учебное пособие для вузов. — М.: Издательство МГУ, 1996. — С. 260. — 678 с.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Реакции неорганических веществ: справочник / Под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2007. — С. 16. — 637 с.

*Krutchinina Natalia Evgenievna, Azopkov Sergey Valerievich, Kyzin Evgeniy Nikolaevich, Pankova Ekaterina Sergeevna**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

e-mail: krutch@muctr.ru

TITANIUM COAGULANT FOR WATER PURIFICATION AND WATER TREATMENT PROCESSES

Abstract

Investigated direction of modification of titanium coagulant by sulphate method. The structure and composition of the modified process were studied. Optimal conditions of the modification process were found. Proved coagulation properties of the resulting coagulant modification by the example of Moscow sources of drinking water intake. It was established that the modification of the sulphate method allows to obtain a product having a high coagulation efficiency and a reduced content of insoluble part.

Keywords: modification, titanium coagulant, aluminum sulfate, sulfuric acid.

УДК 54.05

В. В. Туманов*, А. Ю. Крюков, Д.С. Савельев, А.В. Колесников, А. В. Десятов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская пл., д.9

* e-mail: home2015@list.ru

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ И РЗЭ ИЗ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В результате работы было исследовано влияние природы выщелачивающего раствора на степень выделения скандия и РЗЭ из отходов алюминиевых производств. Наиболее рациональным является сернокислотный метод. В этом случае степень выхода скандия и суммы РЗЭ в раствор составили более 20%, а доля переходящего в раствор железа не превысила 0,5%

Ключевые слова: химическое обогащение, отходы алюминиевых производств, скандий, редкоземельные металлы, химическое извлечение.

В группе металлов – лантан, лантаноиды, иттрий и скандий – наиболее дефицитен и коммерчески привлекателен скандий. Применение скандия, прежде всего в алюминиевых сплавах, позволяет повысить механическую прочность, жаростойкость и сроки эксплуатации газотурбинных двигателей в авиа- и ракетостроении [1]. Инновационные научно-технические решения, основанные на применении скандия, стратегически значимы для аэрокосмической отрасли. Поэтому многочисленные усилия сосредоточены, прежде всего, на разработке эффективного метода извлечения именно скандия.

Основным сырьем для извлечения скандия являются отходы алюминиевой промышленности при переработке бокситов по методу Байера, в которых содержание скандия составляет 80 – 120 г на тонну. Количество накопившихся отходов на российских заводах составляет несколько сотен миллионов тонн, и это накопление продолжается и в настоящее время. Подобные накопления имеются и во всех зарубежных странах, где производится алюминий.

Известно, что в ряде организаций России проводятся исследования по разработке эффективных способов извлечения скандия из отходов производства алюминия, однако до промышленного внедрения технологии пока не дошли. Анализ всей совокупности имеющихся сведений [2,3] позволяет выделить основные технологические стадии процесса извлечения скандия из отходов:

- предварительное обогащение исходного сырья нехимическими методами (магнитная сепарация - сухая, или влажная, измельчение с последующей виброкавитационной классификацией и т.д);

- химическое выщелачивание (кислотное или щелочное) для извлечения скандия из твердой фазы в жидкую;

- экстракционное (или сорбционное) концентрирование скандия с получением черного концентрата,

- экстракционная очистка скандия от примесей железа, алюминия, кремния и других металлов, с одновременным концентрированием скандия в растворах,

- выделение скандия из раствора с получением продукта в виде оксида.

В данной работе представлены результаты экспериментов по химическому (кислотному) выделению скандия из отходов алюминиевого производства.

В таблице 1 приведен химический состав (основные компоненты) образцов исходного сырья, определенный методом ICP-MS.

Таблица 1. Химический состав исследуемого исходного сырья

Компонент	% мас.*	Элемент	% мас.*
Fe ₂ O ₃	42-46	Fe	30-33
Al ₂ O ₃	16-20	Al	8-11
SiO ₂	13-15	Si	5-7
CaO	7-8	Ca	5-6
Na ₂ O	6-7	Na	4-5
TiO ₂	4-5	Ti	2-3
MgO	0,7-0,8	Mg	0,4-0,5
CeO ₂	0,05-0,06	Ce	0,04-0,05
Nd ₂ O ₃	0,02-0,03	Nd	0,02,- 0,03
Y ₂ O ₃	0,02-0,03	Y	0,02-0,03
Sc ₂ O ₃	0,00012- 0,00014	Sc	0,00012- 0,00014

*приведен диапазон концентраций для различных образцов исходного сырья

Перед проведением выщелачивания образцы размалывались в ступке в течение 10-15 минут. По результатам гранулометрического анализа (рисунок 1), средний размер частиц после помола составил 3-4 мкм.

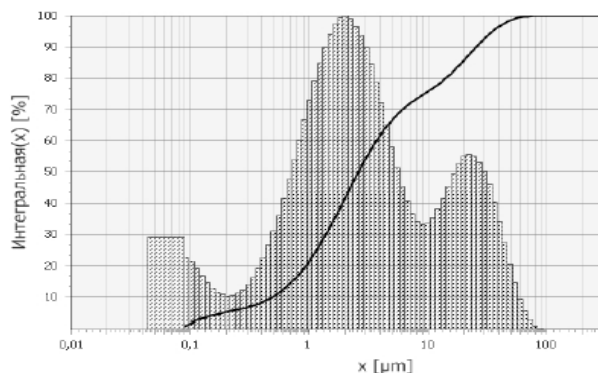


Рис. 1. Гранулометрический состав исследуемого исходного сырья

Методика проведения эксперимента. Навеску массой 90 г помещали в реакционную колбу, установленную в нагревателе, после чего прибавляли раствор выщелачивания до соотношения Т:Ж = 1:5 и интенсивно перемешивали течение 2,5 часов. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2. Полученную пульпу фильтровали. Жидкую фазу анализировали методом ICP – MS.

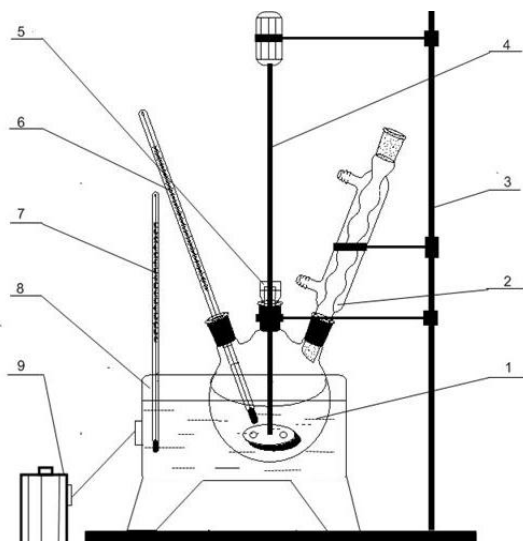


Рис. 1. Лабораторная установка для выщелачивания

1 - круглодонная колба, 2 - обратный холодильник, 3 - штатив, 4 - электропривод с мешалкой, 5 - крышка с подшипником, 6,7- термометры, 8 - нагреватель (песчаная баня), 9 - источник тока.

Составы растворов для кислотного выщелачивания, использованные в работе, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы растворов выщелачивания

№ опыта	Состав раствора для выщелачивания	Концентрация, г/л
1	H ₂ SO ₄	80
2	H ₂ SO ₄	50
3	HNO ₃	63
4	1 стадия H ₂ SO ₄ 2 стадия HNO ₃	80 63
5	1 стадия H ₂ SO ₄ 2 стадия HCl	80 50

Результаты анализов образцов растворов после выщелачивания представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, наиболее эффективным с точки зрения перевода скандия из твердой фазы в жидкую является последовательная обработка шлама серной, а затем азотной кислотой. Такой результат, вероятно, достигается тем, что предварительное вскрытие исходного сырья серной кислотой приводит к разрушению минеральных структур, а последующая обработка азотной кислотой более эффективно выделяет ценные компоненты непосредственно в раствор. Однако, при использовании азотной кислоты в раствор переходит так же большое количество примесей, что значительно усложняет дальнейшую его переработку. В качестве наиболее рационального метода, целесообразно выбрать процесс сернокислого выщелачивания ценных компонентов при концентрации кислоты 80 г/л. В этом случае в раствор переходит сравнительно большое количество скандия и суммы РЗЭ (более 20%). При этом нецелевых компонентов в растворе после выщелачивания оказывается значительно меньше (степень перехода железа в раствор составила менее 0,5%), что значительно упрощает дальнейшую переработку и выделение концентрата скандия и РЗЭ и снижает затраты на дальнейших стадиях. При использовании более концентрированных растворов серной кислоты (более 100 г/л) наблюдалось активное образование гипса, загустение пульпы и вспенивание, что существенно затрудняет переработку на дальнейших стадиях. Согласно литературным данным [3] полученный в результате проведенной работы технологический раствор с концентрацией скандия 6,5 мг/л вполне пригоден для дальнейшей переработки и получения чернового концентрата скандия.

Таблица 3. Результаты анализов образцов растворов после выщелачивания

№ образца	Концентрация компонента, мг/л								
	Fe	Al	Si	Ca	Mg	Ce	Nd	Y	Sc
1	410	5860	116	468	105	18,50	9,55	17,8	6,55
2	229	1060	94,7	298	51,3	20	10	14	2,4
3	129	751	78	2040	36,1	2,8	2,02	1,0	0,017
4	3330	11700	7330	592	422	32,8	17,9	20,7	9,85
5	12200	6550	2910	332	698	4,6	2,1	1,6	5,1

Туманов Владислав Викторович, аспирант 2 курса факультета Технологии Неорганических Веществ и Высокотемпературных Материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Крюков Александр Юрьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Савельев Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер технопарка «экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Колесников Артем Владимирович, к.т.н., старший научный сотрудник технопарка «экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Скандий: получение и применение // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. N 3(15). с. 32.
2. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.
3. Линников О.Д., Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Способ переработки красного шлама // Патент России № 2140998. 10.11.1999.

Tumanov Vladislav Viktorovich^{}, Krukov Alexandr Yurievich, Saveliev Dmitry Sergeevich, Kolesnikov Artem Vladimirovich, Desyatov Andrey Viktorovich^{*}*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

^{*} e-mail: home2015@list.ru

CHEMICAL RECOVERY OF SCANDIUM AND RARE EARTH ELEMENTS FROM ALUMINIUM INDUSTRY WASTE PRODUCTS

Abstract

As a result of work has been investigated the influence of the nature of the leach solution on the degree of separation of scandium and rare-earth elements from the red mud. The most rational method is the sulfuric acid method. In this case, the yield rate of scandium and REE sum in the solution were more than 20%, and yield rate of iron in the solution did not exceed 0.5%

Key words: chemical enrichment, red mud, scandium, rare earth metals, chemical extraction.

УДК 544.33; 544.34

Ж.С. Ахметкаримова, М.З. Мулдахметов, М.Г. Мейрамов, А.Т Ордабаева, Ж.Х. Мулдахметов, А.М. Дюсекенов*

*Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан

10000, Караганда, ул. Алиханова, д.1

*e-mail: zhanamf@mail.ru

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ СМЕСИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Модельные соединения (антрацен, фенантрен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу первичной каменноугольной смолы и ее фракции. В работе представлены результаты гидрогенизации модельной смеси антрацен-бензотиофен, установлено влияние железосодержащих добавок.

Ключевые слова: гидрогенизация, катализаторы, антрацен, бензотиофен, температура.

Химические процессы, в которых под давлением водорода осуществляются преобразования полиароматических углеводородов, составляющие фрагменты органической массы угля и тяжелых углеводородов, играют важнейшую роль не только в нефтехимической, углехимической промышленности, но по масштабам использования будут занимать одно из ведущих мест среди каталитических химических процессов. Особый интерес для решения ряда технических задач переработки топлива представляют полиароматические углеводороды.

Выбор условий проведения процесса гидрогенизации смеси антрацен-бензотиофен, в присутствии катализаторов, был сделан на основе экспериментальных данных, полученных ранее в работах [1-6].

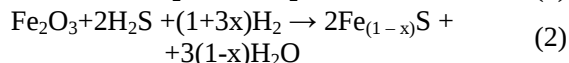
Гидрогенизацию смеси полиароматических углеводородов проводили в реакторе высокого давления (автоклав) емкостью 0,02 л при начальном давлении газа 3,0 МПа, температуре 380-420°C, и продолжительностью 60 мин. Началом реакции считали момент достижения автоклава соответствующей температуры 380-420°C.

Для исследования влияния нанокатализаторов на выход продуктов гидрогенизации модельного соединения нами были проведены опыты, условия которых приведены в таблице 1.

Результаты процесса гидрогенизации модельной смеси приведенные в таблице 2 демонстрируют, что в процессе гидрогенизации модельных соединений без катализатора образовались продукты

расщепления и продукты гидрирования практически 1:1. В незначительном количестве превалируют продукты гидрирования. При этом осталось более 23% непрореагировавшего вещества (бензотиофена – 10,5%, антрацена – 12,7%).

При добавлении в систему, состоящую из антрацена и бензотиофена, катализатора оксида железа и элементарной серы основными продуктами реакции являются продукты расщепления. Повышение каталитической активности оксида железа с добавкой элементарной серы связано с генерацией активного катализатора – пирротина, схему превращения которого можно представить следующим образом [7]:



Возможно, что образующийся сероводород участвует в переносе водорода и в разрыве С–С связи, а также активации свободно-радикальных реакций с генерацией радикала $\text{HS}^\bullet$, так как это связано с тем, что энергия диссоциации молекулы сероводорода значительно ниже энергии диссоциации молекулы водорода. Кроме того, сероводород способен сульфидировать соли и оксиды некоторых переходных металлов (железо, кобальт, никель и т.д.).

Таблица 1. Условия гидрогенизации антрацена (объем реактора 0,02 л)

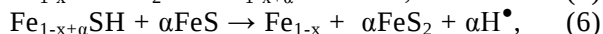
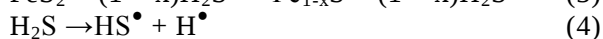
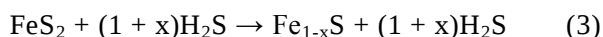
Номер опыта	Количество каталитической добавки, %						Т, °C	Р, МПа	τ, мин
	Fe ₂ O ₃	FeS ₂	S	ОЦМ	Shenhua	NiSO ₄			
1	–	–	–	–	–	–	400	6,0	30
2	2,38	–	0,95	–	–	–	400	6,0	30
3	–	–	2,29	5,87	–	–	400	6,0	30
4	–	3,21	–	–	–	–	400	6,0	30
5	–	–	–	–	3	–	400	6,0	30
6	2,38	–	0,95	–	–	0,67	400	6,0	30

Таблица 2. Выход продуктов реакции в условиях гидрогенизации модельной смеси антрацена и бензотиофена

Продукты реакции	Выход продуктов реакции, %					
	Без кат-ра	Fe ₂ O ₃ +S	ОЦМ+S	FeS ₂	Shenhua	Fe ₂ O ₃ + S + NiSO ₄
Антрацен	12,7	8,7	12,9	17,5	10,0	11,0
Бензотиофен	10,5	3,3	10,6	13,0	10,9	10,6
1,2,3,4-тетрагидроантрацен	23,2	6,9	20,2	25,2	23,6	21,4
2,2'-диметилбифенил	11,6	7,9	13,7	12,7	12,0	11,7
9,10-дигидроантрацен	12,5	6,7	14,1	–	13,9	16,3
Толуол	13,4	16,2	8,4	6,9	10,1	10,8
2,3-дигидробензотиофен	4,1	0,8	4,1	5,4	4,6	3,9
1-бензил-2-метилбензол	3,1	7,2	5,2	6,3	4,2	4,6
2-этилнафталин	1,8	7,1	3,3	3,3	2,8	3,2
2-метилбифенил	1,6	7,9	3,4	2,9	2,4	2,8
2-метилнафталин	1,4	6,0	2,5	2,2	2,2	2,1
2-бутилнафталин	2,0	–	1,7	2,3	2,2	1,6
1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен	0,9	–	–	0,9	1,1	–
Гептан	1,3	1,3	–	–	–	–
Бензол	–	16,9	–	–	–	–
Нафталин	–	1,9	–	–	–	–
2,3-диметилбензотиол	–	–	–	1,2	–	–

Содержание в продуктах реакции непрореагировавшего антрацена составляет 8,7 %, бензотиофена – 3,3 % (таблица 2). полученные результаты в процессе гидрогенизации модельных соединений в присутствии смеси из элементарной серы и отхода цветной металлургии показывают, что соотношение концентрации продуктов гидрогенолиза к продуктам гидрирования составляет 1:1 (таблица 2). В этой реакции остатки бензотиофена и антрацена соответственно равны 10,6 % и 13,0 %.

Высокий каталитический эффект сульфидов железа, по-видимому, связан с диссоциацией сероводорода на поверхности пирротина по следующей схеме [8]:



где $0 < X \leq 0,2$; образующиеся радикалы типа $\text{HS}^\bullet$ и $\text{H}^\bullet$ являются гидрирующими агентами.

Однако полученные результаты показали, что в гидрогените продукты крекинга составляют почти 38 %, а продукты гидрирования – 32 % (таблица 2). Непрореагировавшие продукты также составляют немаленькую часть – почти 31 % (из них бензотиофен – 13 %, антрацен – 17,5 %).

Катализатор, разработанный фирмой «Shenhua» является нанокатализатором. В настоящее время он проходит промышленные испытания во Внутренней Монголии (КНР), на заводе производительностью 6 млн. тонн в год жидких продуктов из угля [3].

Результаты опыта гидрогенизации смеси антрацена и бензотиофена с использованием

нанокатализатора показали, что концентрация продуктов гидрирования составила 43 %, а продуктов расщепления 36 % (таблица 2). Следует отметить, что нанокатализатор показал высокую селективность по отношению к продуктам гидрирования антрацена. Отношение непрореагировавшего бензотиофена к антрацену практически 1:1 (10,9 % и 10,0 % соответственно).

С целью повышения выхода целевых продуктов в гидрогените (продукты гидрирования) был проведен эксперимент с использованием в качестве каталитической добавки, кроме оксида железа и элементарной серы, сульфат никеля. Результаты эксперимента гидрогенизации антрацено-бензотиофеновой смеси в присутствии оксида железа, элементарной серы и сульфата никеля свидетельствуют о том, что в гидрогените продуктов гидрирования больше, чем продуктов гидрогенолиза (таблица 1).

При рассмотрении с позиции выхода продуктов гидрогенолиза, то из всех использованных каталитических добавок наиболее эффективной является смесь сульфида железа и элементарной серой (опыт 2). Если рассматривать с позиции количества непрореагировавших веществ, то наиболее эффективной каталитической добавкой также является смесь сульфида железа и элементарной серой (опыт 2). Если рассматривать с позиции выхода продуктов гидрирования, то наиболее эффективным является катализатор фирмы Shenhua.

Полученные результаты гидрогенизации смеси в присутствии сульфида железа не подтвердили

прогнозы об увеличении соотношения продуктов гидрирования к продуктам гидрогенолиза.

Таким образом, изучено влияние железосодержащих добавок на процесс гидрогенизации полициклических ароматических соединений. Установлено, что в процессе гидрогенизации смеси антрацена и бензотиофена оксид железа принимает сульфидную форму, образующийся сероводород участвует в переносе

водорода и в разрыве С–С связи, а также в активации свободно-радикальных реакций с генерацией радикала $HS^\bullet$. И выбранные каталитические системы обладают крекирующей и гидрирующей активностью.

Работа выполнена при поддержке КН МОН РК, научный проект 100 «Программно-целевое финансирование».

Ахметкаримова Жанар Саматовна, доктор PhD, заведующий лабораторией Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Мулдахметов Марат Зейнуллович, д.х.н., г.н.с. лаборатории Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Мейрамов Мажит Габдуллович, к.х.н., г.н.с. лаборатории Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Ордабаева Айгуль Танирбергеновна, к.х.н., в.н.с. лаборатории Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Мулдахметов Жаслан Халелович, м.н.с. лаборатории Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Дюсекенов Арман Муратович, инженер лаборатории Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Литература

1. Akhmetkarimova Zh. S., Baikenov M. I., Gudun K.A.. Catalytic hydrogenation of anthracene – benzothiophene model blend in the presence donor of hydrogen // Journal of International Scientific Publication: Materials, Methods & Technologies. – Volume 6, Part 1. – 2012. – P.314-320.
2. Akhmetkarimova Zh. S., Baikenov M. I., Feng-yun Ma. Hydrogenation of model objects and the fraction of primary coal tar. // European Applied Sciences. – 2013. – №3. – P.71-73.
3. Ахметкаримова Ж.С., Ма Фэн Юнь, Байкенов М.И. Гидрогенизация модельных объектов и фракции первичной каменноугольной смолы // Вестник Карагандинского университета. – Серия «Химия». – 2013. – №1(69). – С.44-48.
4. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 128 с.
5. Малолетнев А. С. Разработка в России процесса гидрогенизации углей под невысоким давлением водорода // Химия твердого топлива. – 2011. – № 1. – С. 27-35.
6. Малолетнев А. С., Наумов К. И., Шведов И. М., Мазнева О. А. Гидрогенизация сланца // Химия твердого топлива. – 2011. – № 5. – С. 80-85.
7. Татеева А.Б., Ма Фэн-юнь, Байкенов М.И. и др. Влияние различных каталитических добавок и донора водорода на гидрогенизацию угля. – Вестник Карагандинского университета. – 2008. – №2. – С. 82-87.

*Akhmetkarmova Zhanar Samatovna, Muldakhmetov Marat Zeinollovich, Meiramov Mazhit Gabdullovch, Ordabaeva Agul Tanrbergenovna, Muldakhmetov Zhaslan Halelovich, Dyusekenov Arman Muratovich**

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan

*e-mail: zhanarnf@mail.ru

HYDROGENATION OF MIXTURE OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS

Abstract

Model compounds (anthracene, phenanthrene, pyrene, naphthalene, and others.) facilitate the process of learning, depending on the reactivity of the chemical structure of substances as the organic fragments may represent a primary weight of coal tar and its fractions. The results of the hydrogenation model mixture (anthracene-benzothiophene), as well as set the effect of iron supplementation

Key words: hydrogenation catalysts, anthracene, benzothiophene, temperature.

УДК 622:788

А.Ж. Исаева, А.Б. Мукашев, С.Д. Фазылов*, М.А. Абдыкалыков, А.Н. Жакупова

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г. Караганда, Казахстан

100008, г. Караганда, ул. Алиханова, д. 1

* e-mail: iosu8990@mail.ru**БРИКЕТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИЗ УГОЛЬНЫХ ОТСЕВОВ И ШЛАМА**

Проведены исследования по изучению оптимальных параметров составления шихты на основе твердых углеродсодержащих отходов – отсевов двух угольных разрезов и углешлама обогатительной фабрики. Определены качественные показатели угольного шлама. Установлены закономерности изменения водопоглощения композиционных углебрикетов от содержания гидрофобизатора и связующего. Изучены зависимости прочности топливных брикетов от влажности шихты, показано, что с увеличением расхода связующего прочность брикета растет по экспоненте до определенного максимума.

Ключевые слова: утилизация угольных отходов, технология брикетирования, угольный шлам, угольный отсев, угольно-топливные брикеты, прочность брикетов.

Брикетирование углей – одно из направлений превращения мелких классов углей в бытовое и энергетическое топливо для слоевого сжигания. Брикеты могут использоваться в угольной, коксохимической, металлургической, химической и других отраслях промышленности, а также как бытовое топливо. Способность углей окусковаться в брикеты и качество получаемой продукции зависит от свойств углей – твердости, хрупкости, упругости, пластичности, структуры, степени углефикации, зольности, содержания смолистых веществ. Поэтому значительную роль в процессе брикетирования играет подготовка состава шихты [1, 2].

Существующие в настоящее время подходы к оценке изменения физико-механических и физико-химических свойств ископаемых углей при решении проблем их переработки основываются преимущественно на данных об их петрографическом и химическом составе, а также стадии метаморфизма. При подготовке брикетной шихты по зерновому составу необходимо в технологии предусмотреть дробление и классификацию угольных отсевов-мелочи. В результате проведенных исследований установлено, что оптимальный гранулометрический состав шихты для брикетирования должен иметь следующий ситовый состав, (%): 0-1 мм – 35-45%, 1-2 мм – 25-40%, 2-3 мм – 6-10%. Для повышения пластичности и улучшения зернового состава угольной шихты для

брикетирования вводили углесодержащий компонент – угольный шлам. Ситовый анализ угольных шламов Центральной обогатительной фабрики ЦОФ-7 показал, что в зерновом составе угольного шлама крупностью 0-3 мм содержание фракций 1-2 мм и 0-1 мм – по 45-60%, частиц свыше 3 мм – не более 8-10%.

Опыты по брикетированию проводили с мелочью углей Шахтинского, Кузнецкого разреза и с угольным шламом обогатительной фабрики ЦОФ-7 (Караганда, Казахстан) со следующими характеристиками: зольность 33-35%, массовая доля общей влаги 10-11%. Давление прессования во всех опытах было равно 25 МПа. Брикеты изготавливали массой по 100 г цилиндрической формы диаметром 25 мм, длиной 100-120 мм.

Брикеты подвергали испытаниям на прочность методами: сжатием, сбрасыванием брикетов с 1,5 метровой высоты на металлическую плиту, влагостойкости. А также были определены технические характеристики брикетов опытной партии (таблица).

В результате исследований установлено, что прочность композиционных составов «угольный отсев-шлам», состоящих из зерен угля крупностью 2-3,5, примерно в 2,5-3 раза ниже прочности брикетов, полученных из углечастич, крупностью 0-1 мм при одинаковых параметрах брикетирования (рисунок 1).

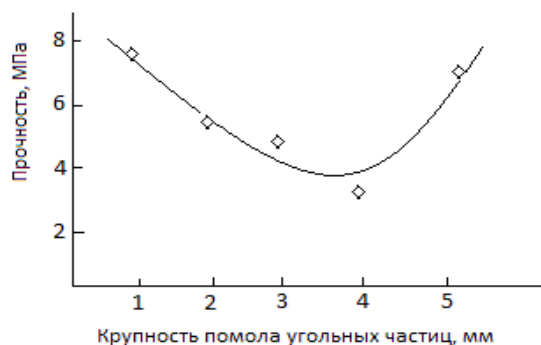
Таблица. Основные технические характеристики углебрикетов опытной партии

Шихта	Состав брикета, %		Показатель качества (%, ккал/кг)						
	А	Б	$R_{сбр}$	$R_{исм}$	A^d	W	V^{dav}	Q_i^r	Q_s^{daf}
1 ¹	60	35	82,7	74,7	32,4	3,62	39,2	4215	6750
	70	25	84,2	78,4	30,2	3,58	37,7	4750	8050
	80	15	86,4	77,1	34,6	3,44	36,5	4788	8141
2 ²	60	35	85,3	75,6	34,5	3,65	39,0	4750	6834
	70	25	86,4	80,4	37,2	3,53	36,4	4750	8243
	80	15	86,3	77,6	38,3	3,36	37,3	4750	8141

Примечания

1 Угольный отсев Кузнецкого разреза (А) + шлам (Б); 2 Угольный отсев Шахтинского разреза (А) + шлам (Б).

Это объясняется тем, что при прессовании происходит разрушение крупных угольных зерен и образование новых поверхностей, не смоченных связующим. Однако, несмотря на то, что образцы, изготовленные только из угольной пыли и их смеси со шламом дают высокие показатели прочности сжатия, их использования для брикетирования не рационально в связи с введением в технологических цикл трудоемких операций измельчения и отсева.



1 - крупность помола зерен угля 0-1 мм; 2- крупность помола зерен угля 0-2 мм; 3 - крупность помола зерен угля 1,5-2 мм; 4 - крупность помола зерен угля 2-3 мм; 5 - крупность помола зерен угля 0-1 мм (80%)+ 1-2 мм (20%). Давление прессования 50 МПа.

Рис. 1. Влияние крупности частиц угольной шихты на прочность брикетов (угольный отсев Шахтинского разреза класса К-12 и угольный шлам)

Сжигание полученных образцов брикетов показало, что брикетная композиция на основе угольного отсева Шахтинского угольного разреза класса марки К-12 и угольного шлама лучше возгорается, горение происходит постепенно, не выделяет дыма и долго сохраняет тепло, брикеты раскаленные, брикеты в процессе горения не рассыпаются. Брикетные композиции на основе угольного отсева Кузнецкого угольного разреза марки Б-3 уступает по этим показателям, они плохо воспламеняются, в процессе горения рассыпались, не сохраняя форму.

Таким образом, для изучаемых брикетных составов были определены следующие основные характеристики, как прочность при сжатии, зольность, выход летучих веществ, общее содержание серы, массовая доля влаги, низшая и высшая теплоты сгорания. Получаемые при оптимальных технологических параметрах и составах брикеты, по содержанию летучих веществ относятся к категории бездымных бытовых твердых брикетов.

Исаева Аяулым Жанабековна, магистрант 1 курса Карагандинского Государственного Университета имени Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда.

Фазылов Серик Драгметович, д.х.н., профессор, заместитель директора Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Абдыкалыков Мейрам Ахметжанович, к.б.н., в.н.с. Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Мукашев Алибек Болатович, м.н.с. Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Жакупова Айнура Ныгматулловна, м.н.с. Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда.

Литература

1. Серегин А.И. Переработка угольных шламов в товарные продукты нетрадиционным физико-химическим воздействием: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Москва, 2009. – 261 с.
2. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими. М.: Недра, 1972. – 162 с.

Issayeva Ayaulym Zhanabekovna, Mukashev Alibek Bolatovich, Fazylov Serik Drahmetovich,

Abdykalykov Meiram Akhmetzhanovich, Zhakupova Ainura Nygmatullovna

Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan.

* e-mail: iosu8990@mail.ru

BRIQUETTE COMPOSITION OF COAL SCREENINGS AND SLUDGE

Abstract

Conducted a study on the optimum parameters of drawing the charge on the basis of solid carbonaceous wastes - screenings of two coal mines and uglehlama concentrator. Quality indicators of coal slurry. The regularities of changes in water absorption composite uglebriquetov the content of water-repelling agent and a binder. The dependence of the strength of briquettes from the humidity of the charge, it is shown that an increase in consumption of the briquette binder strength grows exponentially up to a certain maximum.

Key words: recycling waste coal briquetting technology, coal sludge, carbon dropouts, charcoal briquettes, briquette strength.

УДК: 622.74: 662.75; 665.775

Г. Ж. Карипова¹, Ж. Б. Сатпаева², С. Д. Фазылов^{2*}, А. Б. Татеева¹, А. Б. Каримова¹¹Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан
Караганда, ул. Университетская, д. 28²Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
100008, Караганда, ул. Алиханова, д. 1*e-mail: iosu8990@mail.ru**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ВЫХОД БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ БУРОГО УГЛЯ**

Исследовано влияние предварительной модифицирующей обработки бурого угля на выход получаемых битуминозных веществ в системе различных растворителей. Изучена эффективность деминерализации бурого угля растворами муравьиной, щавелевой, янтарной кислот. Показано, что использование предварительной обработки образцов углей кислотами приводит к значительному увеличению выхода экстрактов изученными растворителями.

Ключевые слова: бурый уголь, алкилирование, экстракция

Исследование состава, структуры угля и усовершенствование традиционных технологий экстрактивной переработки углей является актуальной и требует решения. Такие задачи могут быть решены за счет модифицирующей обработки углей, способствующей повышению выхода и качества продуктов. Согласно литературе [1, 2], предварительная обработка углей некоторыми химическими реагентами или использование методов физического воздействия приводит к изменению их состава, структуры и увеличению выхода низкомолекулярных продуктов в ходе их переработки. Известен ряд различных физических методов активации углей, например: вальцевание, перетирание и другие воздействия с приложением сдвиговых усилий; дробление, измельчение и другие воздействия, как результат сравнительно высокочастотного механического удара; ультразвуковые колебания в жидких средах; фазовые превращения (криолиз), электрогидравлический удар в жидких средах, облучение (лазерное) и др. [1, 2].

Среди эффективных химических методов модифицирования, позволяющих повысить реакционную способность угля, является метод алкилирования угля, включающую обработку угля алифатическим спиртом C_1-C_4 в присутствии катализатора при температуре кипения реакционной массы, отделение спиртового раствора, последующую экстракционную обработку угля экстрагентом и выделение целевого продукта – воска. В полученном по этому способу воске значительно снижено содержание веществ, не растворимых в экстрагенте, а также смол, поскольку эти соединения извлечены из угля в процессе предварительной обработки. Введение алкильной группы в уголь существенно облегчает растворимость угля, повышает реакционную способность углей в процессах растворения, гидрогенизации, так как происходит частичная деструкция угольных образцов – расщепление метиленовых и эфирных связей и т.д. То есть в

результате алкилирования углей повышается выход и других ценных продуктов – смол (в 2-3 раза) и гуминовых веществ (на 20 %). Предварительное алкилирование может улучшать характеристики не только восков, но и целой гаммы продуктов, получаемых из смол, гуминовых веществ и остаточного материала [1, 2].

Объектом исследования была выбрана товарная проба бурого угля Сарыкольского разреза (Центральный Казахстан) со следующими характеристиками (% мас.): зольность (A^d) 23,47; содержание влаги (W^a) 9,41; содержание углерода (C^{daf}) 71,52; содержание водорода (H^{daf}) 7,95. Экспериментальные лабораторные исследования проводились в аппарате Сокслетта до полного обесцвечивания растворителя (смеси) [2].

В проводимых экспериментах образцы углей были подвергнуты предварительной модифицирующей кислотной обработке в жидкой фазе (кипение 3 ч) в присутствии бутанола. В качестве катализаторов процесса был испытан ряд кислот – муравьиная, щавелевая, янтарная (0,2 н), отличающиеся кислотностью. Роль спирта заключается, во-первых, в этерификации жирных карбоновых кислот и переэтерификации сложных эфиров большой молекулярной массы за счет чего повышается выход воска; во-вторых, в экстракции смол из жидкой фазы раствора воска в углеводородных растворителях. В ходе процесса смолы переходят в спиртовую фазу, а воск – в фазу углеводородного растворителя [3].

Эффективность катализатора оценивалась по количеству экстрагируемых продуктов, получаемых в процессе алкилирующей обработки, а также из модифицированной пробы экстракцией по Грефе последовательно гексаном и спирто-бензолом (1:1). Наблюдалось увеличение выхода экстрактов битуминозных веществ в зависимости от силы применяемой модифицирующей кислоты-катализатора.

В таблице 1 представлены выходы экстрагируемых веществ из алкилированного

Сарыкольского бурого угля в зависимости от применяемой кислоты-катализатора.

Таблица 1. Выходы экстрагируемых веществ из модифицированного Сарыкольского бурого угля в зависимости от применяемой кислоты-катализатора

Кислота-катализатор	Гексановый экстракт, %	Этанольно-бензольный (1:1) экстракт, %	2-Пропанольно-бензольный (1:1) экстракт, %
Муравьиная	0,8	0,9	1
Щавелевая	2,4	3,6	3,4
Янтарная	3	5	5,8

Как следует из данных таблицы, использование предварительной обработки образцов углей кислотами привело к повышению экстрагируемости восков изученными растворителями.

Максимальный выход (5,8%) характерен для пробы угля, обработанного янтарной кислотой. Выход экстрактов изменяется не только от природы растворителей обработки бурого угля, но и от применяемого модифицирующего катализатора. Использование янтарной кислоты в качестве катализатора значительно увеличивает выход экстрактов до 5,8 %, что может быть связано также от лучшей его растворимости в спиртово-бензольной среде, т.к. наибольшие выходы экстрагентных веществ наблюдаются при использовании смешанных растворителей. Изучение изменения зольности деминерализованных остатков проб показало, что обработка кислотами приводит к снижению этого показателя, что также может свидетельствовать о проходивших реакциях модифицирования в органической массе угольного материала.

Карипова Гульжанат Жумажанкызы, магистрант 1 курса химического факультета КарГУ им. Е. А. Букетова, Казахстан, Караганда, e-mail: gulja_1708@mail.ru

Сатпаева Жанаркуль Болсынбековна, магистр естественных наук, научный сотрудник Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда, e-mail: satpaeva_zh@mail.ru

Фазылов Серик Драхметович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник Института органического синтеза и углехимии РК, Казахстан, Караганда, e-mail: iosu8990@mail.ru

Татеева Алма Баймагамбетовна, к.х.н., доцент кафедры химической технологии и нефтехимии химического факультета КарГУ им. Е. А. Букетова, Казахстан, Караганда, e-mail: almatateeva@mail.ru

Каримова Алия Болатовна, к.х.н., старший преподаватель кафедры химической технологии и нефтехимии химического факультета КарГУ им. Е. А. Букетова, Казахстан, Караганда

Литература

- Олбрайт Л. Ф., Голдсби А. Р. Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. М.: Химия, 1982. 324 с.
- Zhang H., Mo Y., Sun M. // Proceed. Int. Conf Sci. & Technol. - Okinawa, 2005. - P. 102-104.
- Жеребцов С. И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом: дис.... канд. хим. наук. – К., 2002. - С. 171.
- Торгашин А. С. Влияние минеральных компонентов и модифицирующих обработок на надмолекулярную организацию и реакционную способность бурых углей: Автореф. дис. канд. хим. наук. - Красноярск, 2009. - 24 с.

Karipova Gulzhanat Zhumazhankyzy, Satpaeva Zhanarkul Bolsynbekovna, Fazylov Serik Drakhmetovich, Tateyeva Alma Baimagambetovna, Karimova Alyia Bolatovna*

¹Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan, Karaganda, Kazakhstan.

²Karaganda State University after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan.

*e-mail: iosu8990@mail.ru

STUDY OF INFLUENCE OF MODIFYING AFFECTING ON EXTRACTION EXIT OF BITUMINOUS SUBSTANCES OF BROWN COAL

Abstract

Influence of modifying rough-down of brown coal is investigational on the exit of the got bituminous substances in the system of different solvents. Efficiency of demineralization of brown coal solutions is studied by an ant, sorrel, succinic acids. It is shown that the use of rough-down of standards of coals results acids in the considerable increase of exit of extracts the studied solvents.

Keywords: brown coal, alkylation, extraction.

УДК 544.421.42:536.755

А.В.Десятов*, Н.Е.Кручинина, С.В.Новиков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*e-mail: avdesyatov@mail.ru

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ШАХТНЫХ ВОД С ПОЛУЧЕНИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Определены возможные методы глубокой переработки минерализованных шахтных вод. Рассмотрена возможность получения в процессе переработки химического сырья - кристаллического сульфата натрия. Предложена технологическая схема экспериментальной установки. Исследованы основные режимы кристаллизации десятиводного сульфата натрия при вымораживании из раствора сложного состава. Проанализированы методы получения безводного сульфата натрия.

Ключевые слова: глауберова соль, вымораживание, выпаривание, обезвоживание, кристаллизатор, кипящий слой.

Разработка месторождений полезных ископаемых, как правило, сопровождается откачкой больших объемов шахтных вод. Подземные воды, приуроченные к месторождениям полезных ископаемых, в большинстве случаев минерализованы и обогащены ионами тяжелых металлов и органическими примесями.

Для использования этих вод в хозяйственных целях необходима их очистка. Процессы очистки минерализованных вод содержащих тяжелые металлы сопровождается образованием концентрированных отходов, которые не могут быть сброшены в окружающую среду без ухудшения экологической обстановки

Усиление требований экологической безопасности привело к разработке ряда проектов, предусматривающих утилизацию образующихся при опреснении солоноватых вод солевых концентратов и обеспечивающих минимизацию объемов образующихся отходов. В ряде случаев при утилизации солевых концентратов удается получить некоторое количество товарных продуктов.

Известны проекты опреснительных комплексов с утилизацией концентратов, разработанные рядом фирм США, Германии и других стран. Все эти проекты, решая проблему утилизации солевых концентратов, как правило, имеют весьма высокие показатели капитальных затрат при относительно большом потреблении энергии и химических реагентов.

Целью технологии глубокой переработки минерализованных шахтных вод является получение максимального количества воды питьевого качества с одновременной минимизацией образующихся отходов. В разрабатываемой технологии наряду с выходом питьевой воды, соответствующей наиболее строгим мировым стандартам, обеспечивается

получение определенного количества химического сырья – кристаллического сульфата натрия для дальнейшей переработки. При этом, существенно снижается экологическая нагрузка от сбросов концентратов в окружающую среду и обеспечивается заметный рост экономической эффективности.

Разработанная технология апробирована в лабораторных условиях на конкретном составе шахтной воды, приведенном в таблице 1. Исходя из анализа состава исходной воды, предложенная технология предусматривает получение деминерализованной воды и кристаллического безводного сульфата натрия. Для реализации рассматриваемой технологии предусматривается использование электроэнергии и химических реагентов и образование некоторого количества сточных вод. Для апробации разработанной технологии разработана экспериментальная установка.

Исходная вода, состав которой приведен в таблице 1, предварительно отстаивается, умягчается химическим натрий-содовым способом и фильтруется на напорных фильтрах с плавающей загрузкой. После фильтров очищенная от взвешенных частиц вода под остаточным давлением фильтруется через микрофильтры. Далее вода подается на вход обратноосмотических мембран низкого давления типа BW. Для предотвращения образования осадков на поверхности мембран в воду дозируются ингибитор осадкообразования. Концентрата после мембран низкого давления с помощью специального насоса направляется на вход мембран высокого давления типа SW. Общая степень концентрирования составляет более 90%. Концентрат после мембран высокого давления направляется в блок кристаллизации.

Таблица 1

Параметр	Норматив	Исходная шахтная вода	Очищенная вода
Общее солесодержание, мг/л	<1000	3500-5500	150-200
РН	6-9	6-7	5,5-6,0
Взвешенные вещества, мг/л	<5	500	<0,5
Общая щелочность, мг/л	<160	300	20-30
Нитраты и нитриты, мг/л	<1,0	<0.3	<0.3
Кальций, мг/л	<200	350-500	2-4
Хлориды, мг/л	<400	100-400	5-10
Фтор, мг/л	<2,0	<0.5	<0.2
Магний, мг/л	<100	150-250	1-2
Калий, мг/л	<100	20	3-5
Натрий, мг/л	<400	250-400	50-70
Сульфаты, мг/л	<500	2000-3500	70-110
Алюминий, мг/л	<0,5	<1.0	<0,3
Железо, мг/л	<1,0	150-400	<0,5
Марганец, мг/л	<0,2	8	<0,03
Никель, мг/л	<1,0	<0,03	<0,03
Цинк, мг/л	<1,0	<0,1	<0,1

Блок кристаллизации предназначен для получения сульфата натрия после из концентрата после обратноосмотических мембран высокого давления.

Кристаллизация в виде глауберовой соли с последующим выводом безводного сульфата натрия позволяет повысить выход опресненной воды и снизить объем сбросов. Особенностью технологии является обработка концентрата после обратного осмоса с начальным содержанием сульфата натрия до 60 г/л. Из известных способов вывода сульфатов наибольший интерес представляет метод изогидрической кристаллизации при охлаждении растворов /1/, причем для обеспечения непрерывного процесса наиболее оптимальным оборудованием являются теплообменники типа «труба в трубе». При этом следует учитывать остаточную концентрацию сульфата натрия, теплоту кристаллизации глауберовой соли, кинетику образования и роста кристаллов. Распространенная в настоящее время технология получения безводного сульфата натрия /2/ имеет весьма высокие капитальные и производственные затраты.

Согласно политерме состояния тройной системы $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, область кристаллизации обрабатываемых растворов определяется начальной концентрацией сульфата натрия (до 6%) и температурой замерзания фильтрата (около 0°C). Наличие в концентрате хлорида натрия расширяет область кристаллизации и повышает выход глауберовой соли. С учетом возможности образования ледяных пробок в зоне кристаллизации, предельная температура охлаждения концентрата в теплообменнике не должна быть ниже 2-3°C. Остаточная концентрация сульфата натрия при этом не менее 42 г/л.

Зона кристаллизации в объеме теплообменника расположена между сечением, где температура раствора соответствует состоянию насыщения, и выходом раствора из теплообменника. Время пребывания раствора в зоне кристаллизации определяется ее объемом и объемным расходом раствора. Поскольку в зоне кристаллизации совмещены процессы отвода тепла и кристаллизации, время пребывания раствора в зоне должно превышать время, определяемое кинетикой образования и роста кристаллов. В работе /3/ показано, что в проточном теплообменнике типа «труба в трубе» данное условие соблюдается: совмещенный процесс кристаллизации глауберовой соли и охлаждения раствора с указанной выше начальной концентрацией сульфата натрия в теплообменнике типа «труба в трубе» лимитируется только теплопередачей от маточного раствора к хладоносителю.

Полученные данные были использованы при проектировании экспериментальной установки с повышенными природоохранными требованиями /4/. Для повышения устойчивости процесса и регулирования размера кристаллов предусмотрен возврат в зону кристаллизации части раствора из отстойника - сепаратора суспензии, установленного между теплообменником и центрифугой. Фильтрат после центрифуги используется для предварительного охлаждения поступающего концентрата, после чего часть фильтрата сбрасывается, а оставшаяся часть направляется на смешение с водой, подлежащей опреснению.

На рис. 1 изображена принципиальная технологическая схема вывода сульфата натрия из концентрата после обратноосмотических мембран высокого давления.

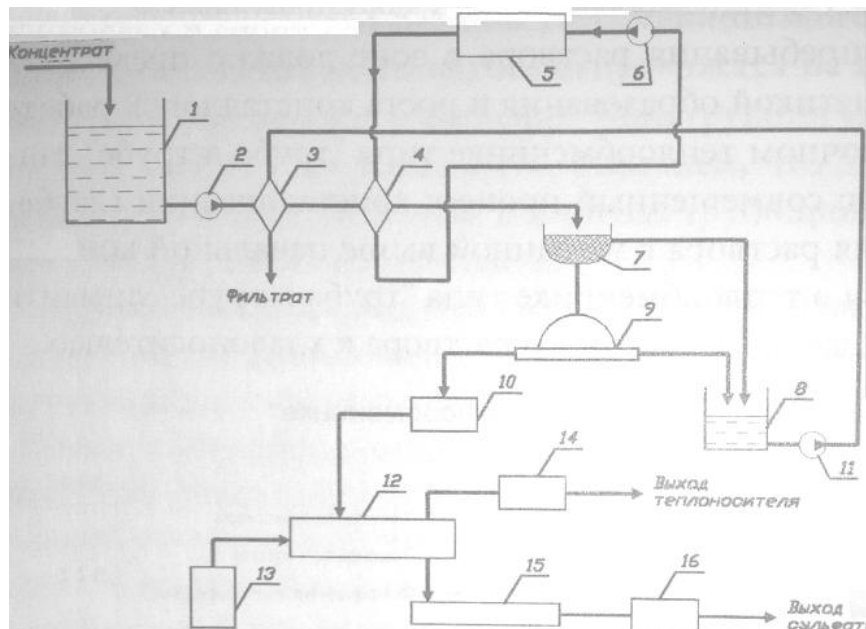


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема

1 - емкость-накопитель; 2 - насос; 3 - теплообменник-рекуператор; 4 - теплообменник-кристаллизатор; 5 - холодильная машина; 6 - насос; 7 - отстойник; 8 - емкость; 9 - центрифуга; 10 - отделитель; 11 - насос; 12 - сушилка кипящего слоя; 13 - узел подготовки теплоносителя; 14 - узел очистки теплоносителя; 15 - узел пневмотранспорта.

Процесс организован по принципу изогидрической кристаллизации при охлаждении концентрата с последующим обезвоживанием суспензии глауберовой соли в центрифуге и восстановлением сульфата сушилке кипящего слоя. Концентрат поступает в емкость-накопитель 1, откуда насосом 2 подается в трубное пространство теплообменника-рекуператора 3. Здесь концентрат предварительно охлаждается до 4-6°C потоком сбрасываемого маточного раствора и поступает далее в трубное пространство теплообменника-кристаллизатора 4. Хладоносителем в теплообменнике служит раствор этиленгликоля (тосола), поток которого организован по замкнутому контуру. Для производства холода служит холодильная машина 5, циркуляцию этиленгликоля обеспечивает насос 6. Раствор в теплообменнике охлаждается до пересыщенного состояния (температура на выходе 0-1°C) при этом выпадают кристаллы десятиводного сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль). Суспензия поступает в теплоизолированный отстойник 7. Часть маточного раствора сливается самотеком в емкость 8, а сгущенная суспензия – в центрифугу 9. После центрифуги кристаллическая глауберова соль поступает в отделитель 10, где осуществляется накопление и подготовка для подачи на сушку (включает дробление, классификацию, транспортные и дозирующие устройства). Фильтрат собирается в теплоизолированной емкости 8 и насосом 11 подается в теплообменник – рекуператор 3 и далее на сброс. Для сброса фильтрата целесообразно предусмотреть бассейн, где в зимнее время фильтрат дополнительно обессоливается. Концентрация сульфата натрия в сбросе 42-44 г/л, объем сброса составляет около 90% поступающего концентрата. Влагосодержание глауберовой соли после центрифуги составляет не более 7%,

содержание гипса 0,3%, содержание $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,7%, насыпная масса – около 1 кг/л.

По результатам проведенных экспериментов на основании измеренных температур и расходов маточного раствора и теплоносителя рассчитан коэффициент теплопередачи в теплообменнике-кристаллизаторе. Результаты расчета приведены на рис.2. Видно, что на установившемся режиме коэффициент теплопередачи превышает 1 кВт/м²/град, что является весьма высоким показателем для данного технологического процесса.

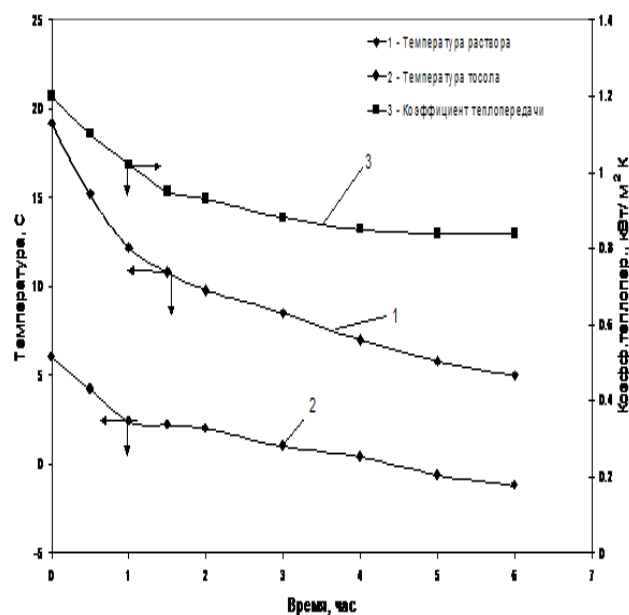


Рис. 2. Оценка коэффициента теплопередачи в теплообменнике-кристаллизаторе

Для обезвоживания глауберовой соли используется сушилка кипящего слоя 12, узел подготовки теплоносителя 13, узел очистки отработанного теплоносителя 14, узел пневмотранспорта 15. Топливом в узле подготовки теплоносителя может служить жидкое (мазут) или газообразное топливо, в частности, генераторный

газ. Охлаждение безводного сульфата осуществляется в узле пневмотранспорта 15. Товарный сульфат натрия должен быть упакован в герметичные мешки ввиду его гигроскопичности. В получаемом безводном сульфате натрия содержание MgSO_4 не превышает 0,9%, содержание гипса – не более 0,15%.

Десятов Андрей Викторович, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва.

Кручинина Наталья Евгеньевна, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой промышленной экологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва.

Новиков Станислав Валерьевич, аспирант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И.Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Шихеева Л.В., Зырянов В.В. Сульфат натрия. Свойства и производство. Химия, Л., 1978.
2. Буяков Д.В. и др. Исследование влияния концентрации водного раствора сульфата натрия на возникновение области ухудшенного теплообмена в испарителях и паропреобразователях. Теплоэнергетика, № 4, 2000, с. 4-7.
3. Мошкин В.И., Десятов А.В., Егоров А.В., Какуркин Н.П. Кристаллизация мирабилита из концентратов опреснительных установок. Сб. научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2002, с. 230-239.
4. Десятов А.В., Извольский И.М. Способ обратноосмотического выделения кристаллов из минерализованной воды. Патент РФ № 2142329. БИ, 1999, № 34.

Desyatov Andrey Viktorovich, Kruchinina Natalia Evgenyevna, Novikov Stanislav Valeryevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*e-mail: avdesyatov@mail.ru

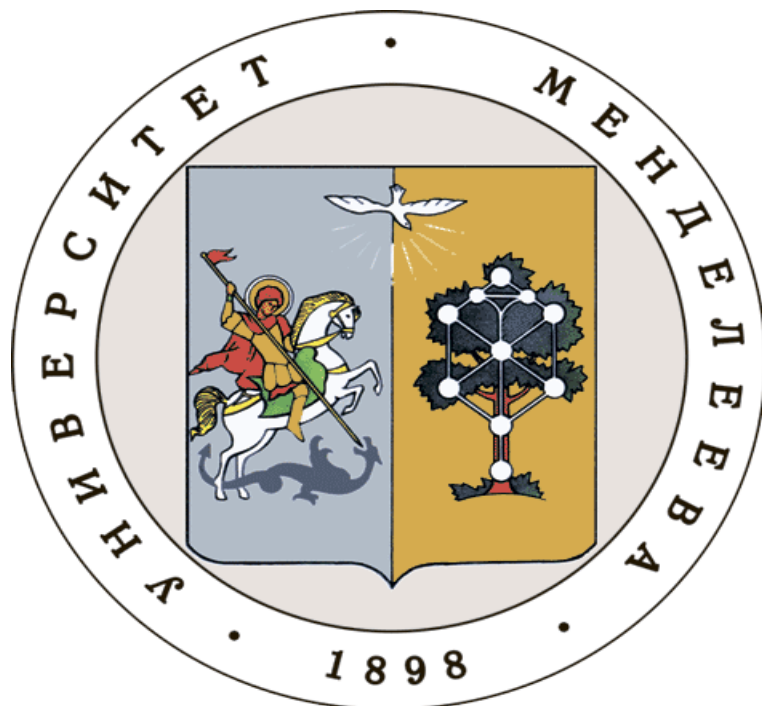
DEEP PROCESSING OF MINERALIZED MINE WATER WITH PRODUCTION OF CRYSTALLINE SODIUM SULPHATE

Abstract

The possible methods of advanced processing of mineralized mine water are identified. The possibility of obtaining of chemical raw materials - crystalline sodium sulfate is demonstrated in the processing. A flow diagram of the experimental stand is developed. The basic modes crystallization by freezing of ten aqueous sodium sulfate out of the complex composition of the solution are researched. The methods of obtaining of anhydrous sodium sulfate are learned.

Keywords: Glauber's salt, freezing, evaporation, dehydration, mold, fluidized bed.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 9 (178) 2016

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)
Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9