

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 9

Москва
2017

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXI,
У78 № 9 (190). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 87 с.

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

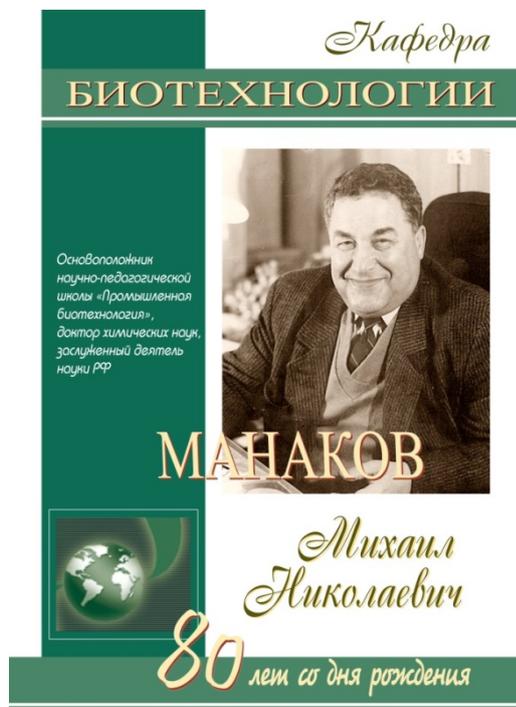
Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2017», XXXI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», ряде международных и российских конференций, симпозиумов 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, 2017



**Посвящается 40 - летию кафедры
биотехнологии и ее основателю
МАНАКОВУ Михаилу Николаевичу**

Манаков Михаил Николаевич – основной организатор и руководитель первой в СССР кафедры технологии микробиологических производств (в настоящее время – кафедра биотехнологии) в МХТИ им. Д.И. Менделеева, основоположник научно-педагогической школы «Промышленная биотехнология», организатор Института пищевых веществ РАН, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, родился 12 ноября 1937 года в г. Москве.

Благодаря личным качествам и организационным способностям М.Н. Манакова с первых дней существования кафедры учебный процесс и научные исследования проводились в тесном контакте и при использовании площадей и оборудования институтов и предприятий Главного управления микробиологической промышленности СССР: институтов – ВНИИСинтезбелок, ВНИИГенетика, ВНИИбакпрепаратов; Кстовского опытно-промышленного завода белково-витаминных концентратов (ОПЗ БВК), Ливанского, Киришского, Трипольского, Шебекинского биохимических заводов, Светлоярского и Новополоцкого заводов БВК, Ладыжинского завода ферментных препаратов и др. Сложившееся тесное сотрудничество кафедры с институтами и предприятиями микробиологической промышленности обеспечивало качественную подготовку специалистов биотехнологов с учетом требований отрасли, а также формирование высококвалифицированного преподавательского коллектива кафедры.

На сегодняшний день коллектив кафедры насчитывает 28 человек, в том числе 3 профессора (по одному доктору технических, биологических и химических наук), 9 доцентов (д.т.н. - 1, к.б.н. - 2, к.х.н. - 1, к.т.н. - 5). На условиях почасовой оплаты работают 3 профессора, читающие курсы по дисциплинам «Молекулярная генетика» и «Медицинская биотехнология».

Выпускные квалификационные работы бакалавры и магистры выполняют как по тематике научных работ кафедры, так и на базе лабораторий институтов Российской академии наук и профильных научно-исследовательских институтов, в числе которых ФГУ «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН; ФГБУН «Институт молекулярной генетики» РАН; ФГУП ГосНИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов; ФГБУН «Институт молекулярной биологии им. В. А. Энгельгардта» РАН; ФГУП «НИИ прикладной акустики»; Биологический научно-экспериментальный комплекс ОАО «ГосНИИСинтезбелок» и др.

Содержание

БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Смирнова А.О.

**МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ STREPTOCOCCUS PNEUMONIAE И
ХАРАКТЕРИСТИКА ЕГО СЕРОТИПОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ 8**

Галеева Ю.С., Шустов М.Д., Белодед А.В.

**ВЫДЕЛЕНИЕ И ПЕРВИЧНАЯ МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ, ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ И
БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ШТАММОВ ТЕРМОФИЛЬНЫХ
КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ 11**

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

**ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СРЕДЫ.
АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. 14**

Шагаев А.А., Зеленова Н.А., Дмитриева Е.Н., Белов А.А., Марквичёв Н.С.

**ПОВЕРХНОСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГРИБОВ РОДА *FUSARIUM* И
TRICHODERMA НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ НОСИТЕЛЕ В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ.. 17**

Пальчикова В.В., Кузнецова Т.И., Гордиенко М.Г., Каленов С.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ГУБОК, СОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА 20**

Валиева Л.В. Красноштанова А.А.

**РАЗРАБОТКА ПЕРОРАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ПРОЛОНГИРОВАННОГО
ИНСУЛИНА С ПОМОЩЬЮ ХИТОЗАН-АЛЬГИНАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ..... 23**

Толоконин П.С., Баурин Д.В.

**ПИВНАЯ ДРОБИНА: КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ И ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ
БИОКОНВЕРСИИ 26**

Тур А.В., Епишкина Ю.М., Баурин Д.В., Шакир И.В., Панфилов В.И.

**ПОЛНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ КОМПЛЕКСНОГО ГИДРОЛИЗА
ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА 29**

Панкратова Н.А., Табакова Д.А., Гусева Е.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ E-COLI В РЕАКТОРЕ
ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ 32**

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА
ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕЙЧИК..... 34**

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

ХАРАКТЕР ДЕСТРУКЦИИ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛЕЙВА ПРИ НАГРЕВАНИИ 37

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

ТЕРМОГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА И РАЦИОНАЛЬНОГО УРОВНЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОТХОДЫ И ИХ КАРБОНИЗАТЫ 39

Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ХАРАКТЕР ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ УРОЖАЯ СЛИВ И ВЫРАЩИВАНИЯ ХЛОПЧАТНИКА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ 42

Си Тху Аунг, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ – ОТХОДА ПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА И ЕЕ КАРБОНИЗАТА 45

Скарюкин А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Калинина Д.Д.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ 48

Бу Ким Лонг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ В УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ 51

Кузин Е. Н., Говорова А. П., Азопков С. В.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ 54

Кузин Е. Н., Визен Н. С., Чернышев П. И.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИЕВЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ PH..... 57

Емжина В.В

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИМЕРЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА 60

Багданас В.В., Тихонова И.О.

РАЗРАБОТКА ТРЕБОВАНИЙ К ПРОИЗВОДСТВУ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ПОЛИГОНАХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ..... 62

Афанасьева Д.А., Кузнецов О.Ю.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИМИ СИСТЕМАМИ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ 65

Маркелова С.А., Тихонова И.О.

ЗНАЧИМОСТЬ ЭКОСИСТЕМНЫХ УСЛУГ В УСТОЙЧИВОМ РАЗВИТИИ МЕГАПОЛИСОВ НА ПРИМЕРЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ..... 68

Глушкова Д.В., Ермоленко Б.В.

ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ АВТОНОМНЫХ АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ..... 71

Уханова А.А., Со Вин Мьинт, Градова Н.Б., Клушин В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВ КОКОСА, В ТЕХНОЛОГИИ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ 75

Павлищева Т.А., Градова Н.Б., Клушин В.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КАРБОНИЗАТА КОКОСОВОГО ОРЕХА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИОПРЕПАРАТА ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ 77

Перфильева А.В., Малькова Ю.О., Бродский В. А., Матвеева Е.В., Губин А.Ф.

ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ 80

Мухин В.М., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Алябышев С.В.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ФУРФУРОЛА ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ 83

БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 579.862.1

Смирнова А.О.

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ STREPTOCOCCUS PNEUMONIAE И ХАРАКТЕРИСТИКА ЕГО СЕРОТИПОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ

Смирнова Анастасия Олеговна*, студент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

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

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

*Email: liliumanstist@gmail.com

Были выращены на селективной среде актуальные для нашей местности серотипы Streptococcus pneumoniae. Проведены исследования и дана качественная характеристика его серотипических признаков и чувствительность к антибиотикам. Показаны высокая резистентность серотипов 19F, 9N и 3 к ряду антибиотиков. Подтверждена перекрестная агглютинация и различие внешнего вида образующихся агрегатов у ряда штаммов, находящихся в одной серогруппе.

Ключевые слова: пневмококк; Streptococcus pneumoniae; капсульный полисахарид; серотипы; перекрестная агглютинация; антибиотики.

IDENTIFICATION METHODS OF STREPTOCOCCUS PNEUMONIAE AND DESCRIPTION ITS SEROTYPE BELONGING

Smirnova A.O.,

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

The most actual for the local area serotypes of Streptococcus pneumoniae were cultivated on selective medium. The research was carried out and the qualitative characteristics of its serospecific features and antibiotics sensibility were given. The high resistance of serotypes 19F, 9N and 3 to several antibiotics was shown. Cross agglutination and difference in the look of running aggregates of the several strains was proven.

Keywords: pneumococcus; Streptococcus pneumoniae; capsular polysaccharide; serotypes; cross agglutination; antibiotics.

В последние годы во многих странах наблюдается рост числа случаев пневмококковой инфекции, которая является одной из основных причин заболеваемости и смертности. Показатель заболеваемости на 2016 год составлял в среднем по всем регионам России 44.25 на 100 тыс. человек [1]. Разнообразие клинических форм пневмококковых инфекций и высокая частота встречаемости в дошкольных учреждениях объясняется различными восприимчивостью к развитию генерализованных форм и способностью разных штаммов возбудителя колонизировать слизистые и инвазировать во внутреннюю среду организма. По данным исследователей 30 – 50% от всех случаев пневмонии ее причиной является *Streptococcus pneumoniae*, в связи с чем разработка вакцинных препаратов, защищающих от пневмококковой инфекции, заслуживает особого внимания [2].

S.pneumoniae – условно патогенный микроорганизм, населяющий слизистые оболочки носоглотки, попадая в них аэрогенным путем. Он характеризуется наличием мощной капсулы, полисахарид которой является главным патогенным фактором.

Важной проблемой лечения пневмонии является распространенность низкой чувствительности пневмококков к ряду наиболее широко применяемых антибиотиков [2]. Капсульный полисахарид (КПС) является главным фактором вирулентности и

патогенности микроорганизма. К настоящему моменту хорошо изучена структура КПС большинства серотипов пневмококка и предложены структурные модели. Для его молекул характерны β -1,3 связи между целлобиуроновыми единицами. В связи с различием строения капсулы, *S.pneumoniae* подразделяют на 94 серотипа. Поскольку по данным исследователей 23 серотипа пневмококка ассоциированы с более чем 80% инвазивных пневмококковых заболеваний, возможна разработка профилактических препаратов против пневмококковой инфекции. Наиболее широко используется датская система классификации. Так, полисахариды 6A и 6B серотипов различаются лишь по типу связи между рибитолом и рамнозой, поэтому их эпитопы мало различаются [4]. Такие серотипы объединяются в одну серогруппу, которая обозначается арабскими цифрами, а сам серотип – заглавной латинской буквой. Если серотип один, то он обозначается только числом (например, 3, 14).

Целью исследования являлась характеристика изучаемых штаммов по серотиповой принадлежности, где в качестве антигена рассматривали КПС, а также проверка их чувствительности к широко используемым антибиотикам.

В качестве объектов исследования были выбраны штаммы следующих серотипов *S.pneumoniae*:

- 19F: штаммы № 532 и 888;
- 9N: № 420 и 795;
- 3: № 3 и 196.

Все штаммы выделены в естественных условиях от больных детей в лаборатории микробиологии НЦЗД Минздрав РФ.

Выращивание пневмококка проводилось на среде с высоким содержанием аминного азота [3]. В

качестве источника углерода использовалась глюкоза. Посев проводился на агаре с добавлением 5% лошадиной крови. Выращивание проводилось при температуре 37°C в атмосфере с повышенным содержанием углекислого газа (5%) в течение 24 часов.

Чувствительность к антибиотикам исследовали с применением дисков с антибиотиками различных классов (ЗАО "НИЦФ", Санкт-Петербург, РФ). Результаты представлены в табл.1:

Таблица 1. Чувствительность к антибиотикам штаммов *S.pneumoniae*

Название антибиотика	Штаммы <i>S.pneumoniae</i>											
	Pn 19F 532		Pn 19F 888		Pn 9N 420		Pn 9N 795		Pn 3 3		Pn 3 196	
	диаметр, мм	чув.*	диаметр, мм	чув.								
Доксициклин	36	3	22	2	17	2	30	3	21	3	12	2
Эритромицин	30	3	7	1	34	3	31	3	36	3	31	3
Офлоксацин	19	2	24	2	35	3	13	2	36	3	29	3
Гентамицин	7	1	6	1	10.5	1	8	1	10	1	7.5	1
Цефатаксим	X		7	1	17	2	23	2	17	2	8	1

* где от 12 и более – чувствителен; от 0 до 12 – нечувствителен; X – не определяется [5]

Полученные результаты показывают, что чувствительность штаммов пневмококка к антибиотикам различна. Все исследованные штаммы не обладают чувствительностью к действию гентамицина. Эритромицин практически не действует на Pn 19F 888 несмотря на высокую эффективность против других штаммов. Также вышеуказанный штамм является наиболее устойчивым к антибиотикам из всех исследуемых штаммов. Исследованные штаммы проявляют чувствительность к действию офлоксацина и доксициклина. Полученные данные свидетельствуют о важности подбора антибактериальных препаратов

при назначении лечения. Другим следствием является то, что *Streptococcus pneumoniae* обладает множественную резистентность к антибиотикам различных классов, что было подтверждено в более ранних исследованиях.

Для изучения серотиповой принадлежности использовали набор серотиповых сывороток производства States serum Institut, Denmark. Результаты представлены в табл.2. Схожие результаты при перекрестной реакции с антителами объясняют, почему штаммы делят на серогруппы, обозначаемые числами.

Таблица 2. Результаты исследования серотиповой принадлежности исследуемых штаммов

Используемая сыворотка	Серотипы и штаммы S.pneumoniae					
	Pn 19F 888	Pn 19F 532	Pn 9N 795	Pn 9N 420	Pn 3 3	Pn 3 196
19F	XXX мелкие*	XXX крупные				
19A	XXX мелкие	XXX средние				
9N			XX мелкие	XXX очень мелкие		
9V			XX мелкие	XX мелкие		
3 (шт. 196)					XXXX крупные	XXXX крупные

Примечание: * x – агглютинации нет (суспензия осталась мутной); xx – агглютинация слабая (образование хлопьев), xxx – существенная агглютинация (множественные хлопья); xxxx – множественные хлопья и абсолютно жидкость прозрачная.

Таким образом, проведенное исследование показало необходимость исследования чувствительности к антибиотикам для назначения адекватного лечения пневмококковой инфекции. Определение серотипа исследуемых штаммов пневмококка необходимо при исследовании географии и динамики распространения штаммов и составления серотипового пейзажа местности. Это необходимо при решении вопроса о включении КПС во вновь разрабатываемую вакцину.

Список литературы

1. Главный государственный санитарный врач по городу Москве Постановление от 29 июля 2016 года № 8 «О проведении профилактических прививок отдельным группам граждан против пневмококковой инфекции в городе Москве по эпидемическим показаниям» // 2016.

2. Чучалин А.Г. [и др.]. Практические рекомендации Внебольничная пневмония у взрослых: практические рекомендации по диагностике, лечению и профилактике 2010. № 3 (12).

3. Железова Л., Кветная А.С. Современные подходы к повышению элективных свойств питательных сред для культивирования пневмококков. Санкт-Петербург, 2013.

4. Carbonhydrate Structure Database [Электронный ресурс]. URL: <http://csdb.glycoscience.ru/bacterial/> (дата обращения: 14.05.2017).

5. Кречикова О.И. [и др.]. Выделение, идентификация и определение чувствительности к антибиотикам Streptococcus pneumoniae // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2000. № 1 (2).

УДК 579.22

Галеева Ю.С., Шустов М.Д., Белодед А.В.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ПЕРВИЧНАЯ МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ, ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ И БИОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ШТАММОВ ТЕРМОФИЛЬНЫХ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ БАКТЕРИЙ

Галеева Юлия Сергеевна, студентка 3 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: galeevaiulia2016@yandex.ru;

Шустов Максим Дмитриевич студент 3 курса факультета Биотехнологии и промышленной экологии;

Белодед Андрей Васильевич, к.б.н., доцент кафедры биотехнологии;

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

125047, Москва, Миусская пл., д.9

Методом накопительных культур из растительных и почвенных образцов при температуре 50 °С выделены 11 чистых культур термофильных бактерий. Для полученных штаммов установлены морфологические характеристики, способность продуцировать органические кислоты, для трех штаммов определена возможность сбраживать различные углеводные субстраты и установлены амилолитическая, протеолитическая активности и отношение к молекулярному кислороду.

Ключевые слова: термофильные бактерии; факультативные анаэробы; молочная кислота.

ISOLATION, PRIMARY MORPHOLOGICAL, PHYSIOLOGICAL, AND BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THERMOPHILIC ACID-FORMING BACTERIA STRAINS

Galeeva J.S., Shustov M.D., Beloded A.V.

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

11 pure thermophile bacteria cultures were obtained from vegetable and soil samples with the method of cumulative cultures at the temperature 50 °C. For the obtained strains we determined morphological characteristics, organic acids production ability, for three strains we determined the capability of different carbohydrates fermentation, amylolytic and proteolytic activities and the attitude to molecular oxygen.

Key words: thermophilic bacteria; facultative anaerobes; lactic acid.

Термофильные бактерии представляют собой экологически обособленную группу микроорганизмов, отличительной особенностью которой является рост при повышенных температурах (от 50 °С и выше). Данная группа микроорганизмов является перспективной для использования в биотехнологиях, поскольку имеет ряд преимуществ в сравнении мезофильными культурами. Использование термофилов в качестве продуцентов различных метаболитов имеет ряд технологических преимуществ: облегчается экстракция летучих продуктов метаболизма и поддержание анаэробных условий из-за меньшей растворимости кислорода, кроме того, с повышением температуры культивирования снижается вероятности контаминации посторонней микрофлорой [1]. Также термофильные штаммы бактерий имеют ускоренный метаболизм, что определяет их быстрый рост и высокую продуктивность в оптимальных условиях культивирования [2].

Термофильные микроорганизмы могут использоваться в качестве продуцентов органических кислот и других первичных и

вторичных метаболитов. Кроме того, ферменты термофильных микроорганизмов термостабильны. Помимо активности в условиях повышенных температур такие ферменты, как правило, устойчивы к действию растворителей, кислых или щелочных рН, некоторых протеиназ и могут применяться с высокой эффективностью в разнообразных биотехнологических процессах [3].

Целью данной работы являлось выделение из растительных и почвенных образцов чистых культур термофильных бактерий, способных развиваться при температурах не ниже 50 °С, описание их морфологии и скрининг штаммов на рост в анаэробных условиях, сбраживание углеводов, образование органических кислот и амилолитическую и протеолитическую активности.

Накопительные культуры термофильных бактерий получены по методу С.Н. Виноградского путем внесения 1 г образца природного происхождения в элективные питательные среды и дальнейшего культивирования при 50 °С в течение 24 часов с несколькими пересевами в жидкую питательную среду и последующим высевом по методу Коха на агаризованную питательную среду

состава (г/л): глюкоза – 20, дрожжевой экстракт – 15, K_2HPO_4 – 2, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,1, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ – 0,05, $CaCO_3$ – 10. В селективных питательных средах использовалась минеральная основа постоянного состава (г/л): K_2HPO_4 – 2, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,1, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ – 0,05; и варьировались следующие компоненты (г/л): глюкоза – 100-150, крахмал – 10, сахара – 100, дрожжевой экстракт – 5-15, молочная кислота (в виде лактата аммония) – 0-75.

Образование кислот при анаэробном культивировании на среде состава (г/л): глюкоза – 10 (20), дрожжевой экстракт – 5, K_2HPO_4 – 2, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,1, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ – 0,05; с начальным рН 7,2 фиксировали при помощи внесенного в питательную среду индикатора бромкрезолового пурпурного в количестве 0,01% или, измеряя конечный рН ферментационной среды при помощи рН-метра. Количественно органические кислоты, в том числе молочную кислоту, определяли методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1220 Infinity LC, оснащенный колонкой Eclipse Plus C18 4,6x150 мм. Образование газа при анаэробном культивировании, амилолитическая и протеолитическая активности штаммов, отношение культур к молекулярному кислороду определялись стандартными микробиологическими методами [4].

В качестве растительных и почвенных образцов для получения накопительных культур термофильных бактерий были использованы:

1. Компост (Московская обл., Серпуховской р-н, с. Молоди, май 2016 года);
2. Сено с животноводческой фермы (Московская обл., Серпуховской р-н, с. Молоди, июнь 2016 года);
3. Частично перегнившая трава (Московская обл., Клинский р-н, с. Ивановское, ноябрь 2016 года);
4. Торфяной горизонт почвы (восточное Подмосковье, апрель 2017 года).

Всего методом накопительных культур на селективных питательных средах при 50 °С выделено 11 штаммов термофильных бактерий, отличающихся размерами, формой и цветом колоний. Морфология клеток выделенных штаммов представлена кокковидной и палочковидной формой.

По закислению ферментационной среды в анаэробных условиях культивирования и методом ВЭЖХ определена способность штаммов термофильных бактерий продуцировать органические кислоты. Результаты исследования представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Органические кислоты, продуцируемые термофильными бактериальными штаммами на питательной среде с начальным содержанием глюкозы 20 г/л.

№	Штамм	рН после 24 часов культивирования	Концентрация молочной кислоты, г/л	Концентрация пропионовой кислоты, г/л	Концентрация масляной кислоты, г/л
1	КБ.1.7.1	4,60	10,186	0,946	9,36
2	КБ.3.3.2	4,06	12,507	0,0	9,06
3	КБ.3.3.3	4,30	14,259	0,0	7,55
4	КБ.3.3.4	4,27	0,0	0,0	8,51
5	КБ.1.7.5	4,69	10,161	1,780	8,816
6	КБ.2.7.6	4,50	13,645	0,0	6,892
7	КБ.3.9.7	5,02	8,9	0,0	8,730
8	КБ.1.7.8	4,76	0,0	1,815	8,741
9	КБ.1.7.9	4,86	0,0	1,005	8,611
10	КБ.1.3.10	4,09	16,154	0,0	7,386
11	КБ.4.3.11	4,80	12,324	0,0	8,647

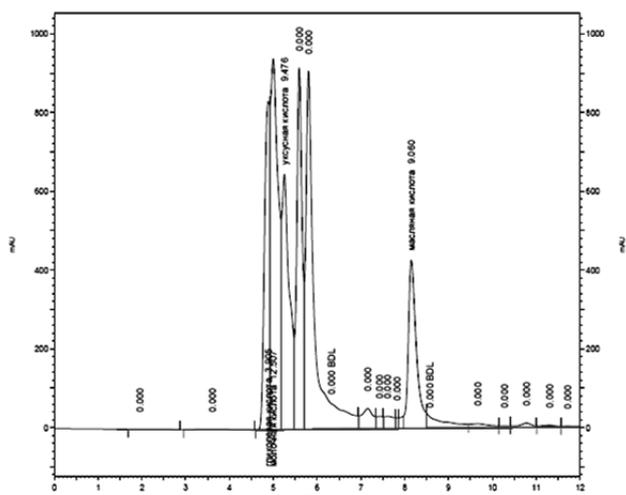


Рис. 1. Хроматограмма ферментационной среды штамма КБ.3.3.2 на 24 час культивирования.

В результате исследования установлено, что 8 из 11 выделенных штаммов продуцируют молочную кислоту, 4 из 11 в небольших количествах образуют пропионовую кислоту (менее 2 г/л).

Для трех перспективных штаммов термофильных бактерий определена способность сбрасывать в анаэробных условиях различные углеводные субстраты, а также выявлены амилолитическая и протеолитическая активности и отношение культуры к кислороду. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Сбраживание углеводов термофильными штаммами КБ.3.9.7, КБ.2.7.6, КБ.1.7.8.

№	Углеводный субстрат	Штамм бактерии	Окраска индикатора после 24 часов культивирования	Окраска индикатора после 48 часов культивирования	Образование биомассы на дне пробирки	Образование газа
1	глюкоза	КБ.3.9.7	желтая	желтая	+	-
		КБ.2.7.6	желтая	желтая	+	-
		КБ.1.7.8	желтая	желтая	+	-
2	сахароза	КБ.3.9.7	желтая	желтая	+	-
		КБ.2.7.6	желтая	желтая	+	-
		КБ.1.7.8	желтая	желтая	+	-
3	арабиноза	КБ.3.9.7	желтая	желтая	+	-
		КБ.2.7.6	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.1.7.8	желтая	желтая	+	-
4	ксилоза	КБ.3.9.7	переходная окраска индикатора	желтая	+	-
		КБ.2.7.6	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.1.7.8	фиолетовая	фиолетовая	-	-
5	мальтоза	КБ.3.9.7	желтая	желтая	+	-
		КБ.2.7.6	переходная окраска индикатора	желтая	+	-
		КБ.1.7.8	желтая	желтая	+	-
6	лактоза	КБ.3.9.7	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.2.7.6	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.1.7.8	фиолетовая	фиолетовая	-	-
7	целлюлоза	КБ.3.9.7	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.2.7.6	фиолетовая	фиолетовая	-	-
		КБ.1.7.8	фиолетовая	фиолетовая	-	-

Все три исследуемых штамма по результатам эксперимента продемонстрировали способность использовать в качестве источника углерода глюкозу, сахарозу, мальтозу, закисляя при этом ферментационную среду. Пентозы оказались способны сбраживать штаммы КБ.3.9.7 (использует арабинозу и ксилозу) и КБ.1.7.8 (использует только арабинозу). Ни один из представленных штаммов бактерий не проявил признаков роста и брожения на питательной среде с лактозой и целлюлозой в качестве единственного источника углерода. Газообразования в ходе брожения для исследуемых штаммов на всех типах субстратов не выявлено. Все три штамма являются факультативными анаэробами, проявляют амилолитическую активность и осуществляют протеолиз желатина.

В результате проведенных исследований получены и изучены чистые культуры термофильных бактерий. Некоторые штаммы по способности синтезировать кислоты, утилизировать углеводные субстраты и хорошо расти в анаэробных условиях при высоких температурах признаны

перспективными кандидатами-продуцентами молочной кислоты и термостабильных ферментов.

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

Список литературы

- Herring C. D. et al. Strain and bioprocess improvement of a thermophilic anaerobe for the production of ethanol from wood // *Biotechnology for Biofuels*. – 2016. – Т. 9. – №. 1. – С. 125.
- Lacis L. S., Lawford H. G. Ethanol production from xylose by *Thermoanaerobacter ethanolicus* in batch and continuous culture // *Archives of Microbiology*. – 1988. – Т. 150. – №. 1. – С. 48-55.
- Asgher M. et al. A thermostable α -amylase from a moderately thermophilic *Bacillus subtilis* strain for starch processing // *Journal of Food Engineering*. – 2007. – Т. 79. – №. 3. – С. 950-955.
- Егорова М. А., Нетрусов А. И. Практикум по микробиологии. Учеб. пособие для студ. ВУЗов // М.: Изд. Центр «Академия». – 2005.

УДК 577.15.08+606.61

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

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСАХАРИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СРЕДЫ. АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Савельева Елизавета Евгеньевна, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
 Досадина Элина Эльдаровна, магистр 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
 Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., доцент кафедры биотехнологии, *E-mail: ABelov2004@yandex.ru
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Предложена схема работы аппликаций на основе окисленной целлюлозы и различных терапевтических агентов в модельных условиях раны (рН 6,2, 37°C). Выбран метод определения антиоксидантной активности (АОА). Была исследована АОА некоторых антиоксидантов и использованных целлюлозных перевязочных материалов. Была обнаружена антиоксидантная активность окисленных целлюлозных носителей, а также установлена прямая зависимость значения антиоксидантной активности от степени окисления матрицы.

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

DESTRUCTION OF POLYSACCHARID CARRIERS UNDER THE ACTION OF THE ENVIRONMENT. ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE PRODUCTS OF DESTRUCTION OF CELLULOSE

Savelyeva E.E., Dosadina E.E., Belov A.A.*
 D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
 *e-mail: abelov2004@yandex.ru

The scheme of work of applications based on oxidized cellulose and various therapeutic agents in the model wound conditions (pH 6.2, 37 ° C) is proposed. A method for determining antioxidant activity (AOA) was chosen. AOA of some antioxidants and used cellulose dressings were examined. Antioxidant activity of oxidized cellulose carriers was detected, and the value of antioxidant activity was directly related to the degree of oxidation of the matrix.

Key words: antioxidants, cellulose, dialdehyde cellulose, hydrolytic degradation, dressings.

В настоящее время широкий интерес вызывает разработка медицинских композиций, включающих ферментные комплексы, антиоксиданты и другие терапевтические агенты, позволяющие существенно сократить сроки заживления ожоговых, гнойно-некротических ран и трофических язв.

Процесс заживления ран, особенно стадия воспаления, идет в условиях активации свободно радикальных реакций [1]. Образующиеся в клетке свободные радикалы могут вступать во взаимодействие с различными клеточными компонентами: белками, нуклеиновыми кислотами и липидами, нарушая образование новой ткани. Антиоксиданты способны связываться со свободными радикалами, предупреждая развитие цепных радикальных реакций в месте воспаления и способствуя скорейшему заживлению ран. Дегградация целлюлозы и ее производных как носителей в лекарственных композициях вызывает большой интерес исследователей [2-4]. Было показано, что препараты на основе окисленной периодатом целлюлозы не обладают антиоксидантной активностью, однако продукты их гидролитической деструкции проявляют антирадикальные свойства [5]. Дегградация рассматриваемых в работе препаратов протекает под действием среды (рН, температура) и ферментов

человеческого организма (декстраназ и лизоцимов)[6], а также в результате химического гидролиза [6,7]. Нами была изучена кинетика гидролитической деструкции различных целлюлозных материалов. Для этого навеска препарата (при гидромодуле 50) помещалась в 1/15М фосфатный буферный раствор (ФБ) рН 6,2 при 37 °С. Через определенное время определяли редуцирующие вещества по методу [8], либо АОА по методу [9], либо снимали УФ-вид спектры.

Выделяют большое количество методов измерения АОА препаратов в жидких модельных средах. Все методы основаны на обрыве реакционных цепей, при взаимодействии антиоксиданта с активным радикалом и образовании неактивного радикала [9,11]. В нашей работе для измерения АОА мы использовали взаимодействие раствора со стабильным свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [9]. Молекула ДФПГ представлена на рисунке 1.

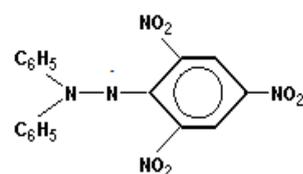


Рис.1. 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (свободный радикал)

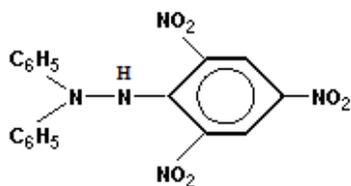


Рис.2. 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил (редуцирующая форма)

В ДФПГ делокализованы спаренные электроны так, что молекулы не димеризуются и выполняют роль свободных радикалов. Делокализация вызывает фиолетовую окраску раствора, характеризующуюся абсорбционными связями с этанолом, используемым в качестве растворителя.

Механизм работы ДФПГ заключается в связывании с веществом (предполагаемым антиоксидантом), которое является донором водородного атома, порождающим образование редуцирующей формы ДФПГ (Рис.2), поглощающей в области видимого спектра при 517 нм, и потерей фиолетовой окраски или переходом окраски раствора в бледно-желтую, что объясняется остаточным количеством пикриловых групп [9]. Основными преимуществами данного метода являются высокая чувствительность и широкий диапазон определяемых значений, многократная воспроизводимость результатов, малый объем проб и время анализа [10]. К недостаткам метода можно отнести ограничения в исследовании окрашенных образцов и получение результатов в относительных единицах, интерпретация которых зависит от вещества, которое использовали в качестве эталона [11]. Под действием воды и ацетона ДФПГ разрушается, что также ограничивает использование в качестве растворителей водных сред [9]. Исследования проведены с помощью регистрирующего спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 при длине волны 517 нм в кюветах шириной 1 см. Раствор ДФПГ (0,2 Ммоль/л) 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. 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 [5].

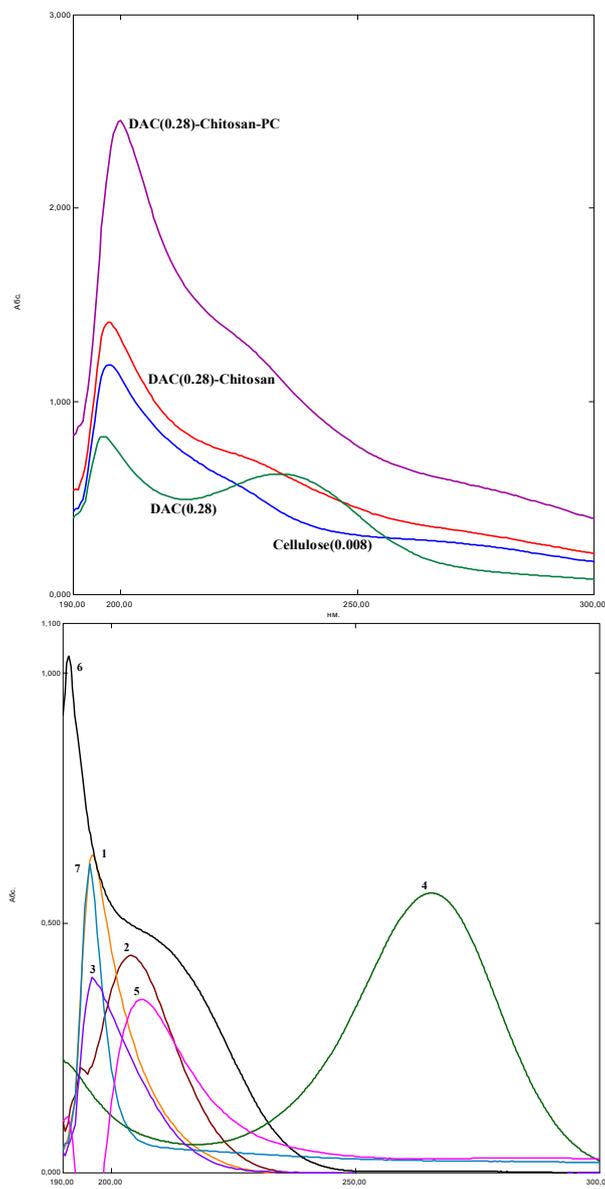


Рис.3 а) UV-Vis спектры растворов (ФБ 6,2), в которые были помещены препараты (37 °С, 24 часа). В скобках указано количество альдегидных групп на носителе (мМоль/г); б) UV-Vis спектры предполагаемых продуктов гидролитической деструкции целлюлозных носителей 1 – уксусной, 2 – муравьиной, 3 – гликолевой, 4 – аскорбиновой кислот, 5 – формальдегида, 6 – молочной кислоты, 7 – глюкозы.

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 полученных данных, представленных на рис. 4, с увеличением степени окисления матрицы увеличивается выход в раствор продуктов гидролитической деструкции целлюлозного носителя, которые могут обладать АОА.

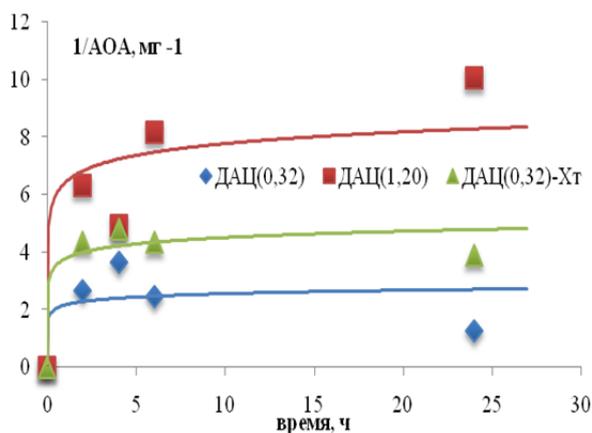


Рис.4. Изменение AOA^{-1} растворов, в которые были помещены препараты (ФБ 6,2 37°C), во времени.

При этом деструкция иммобилизованного препарата (ДАЦ-Хт) протекает с образованием продуктов с большим значением АОА, что может быть объяснено специфическим связыванием продуктов деструкции комплексного носителя.

Список литературы

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. Charles J. Knill, John F. Kennedy Degradation of cellulose under alkaline conditions //Carbohydrate Polymers 2003, Vol. 51, P. 281–300.

3. Гумникова В. И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения// дисс... на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, РХТУ 2014, с.137;

4. M. Singh, A.R.Ray, P. Vasudevan. Biodegradation studies on periodate oxidized cellulose // Biomaterials. – Vol.3. – 1982. – P.16-20;

5. Савельева Е.Е., Досадина Э.Э., Белов А.А. Антиоксидантная активность целлюлозных перевязочных материалов в модельной среде///Сб. науч. трудов «Успехи в химии и химической технологии», 2016, т.XXX, №9, с. 16-18.

6. Плате Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры - М.: Химия, 1987. - С. 296.

7. Белов А.А. Текстильные материалы, содержащие иммобилизованные гидролазы для медицинских и косметологических целей. Получение. Свойства. Применение. //LAP LAMBERT Acad. Pub., GmbH &Co. KG, Germany, 2012 г., 242 с.

8. Miller G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar // *Anal. Chem.*, **1959**. v.31. №3. P. 426- 428.

9. 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;

10. Шпигун Л.Г., Замятина Н.Н., Шушеначев Я.В., Камилова П.И. Методы количественной оценки антиоксидантной активности лекарственных веществ на основе свободнорадикальных реакций//Биржа интеллектуальной собственности, 2011,т. X, № 3, С.35-39.

11. И.Г. Ильина, И.П. Рудакова, И.А. Самылина Антиоксиданты: фармацевтические и биохимические аспекты применения // Фармация №8, 2013,с 3-6.

УДК 632.4.01/08

Шагаев А.А., Зеленова Н.А., Дмитриева Е.Н., Белов А.А., Марквичёв Н.С.

ПОВЕРХНОСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГРИБОВ РОДА *FUSARIUM* И *TRICHODERMA* НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ НОСИТЕЛЕ В НЕПРЕРЫВНЫХ УСЛОВИЯХ

Шагаев Антон Александрович, магистр 1-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: shagaev.anton.94@mail.ru

Зеленова Наталья Александровна, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Дмитриева Евгения Николаевна, заведующая лабораторией кафедры биотехнологии;

Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Марквичёв Николай Семёнович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

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

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

*Было изучено развитие и рост микроскопического гриба *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* на поверхности целлюлозного носителя при культивировании в непрерывных и периодических условиях. Получены данные об образовании редуцирующих веществ при культивировании *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* на поверхности целлюлозного носителя. Так же были определены ферментативные активности в этих условиях. Сделаны выводы о целесообразности исследований взаимодействия микроорганизмов на модельных системах в непрерывных условиях.*

Ключевые слова: непрерывное культивирование, целлюлозный носитель, ферментные системы, метаболизм.

SURFACE CULTIVATION OF FUNGI OF THE GENUS *FUSARIUM* AND *TRICHODERMA* ON A CELLULOSE CARRIER IN CONTINUOUS CONDITIONS.

Shagaev A.A.*, Zelenova N.A., Dmitrieva E.N., Belov A.A., Markvichev N.S.

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

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

*We studied the growth and development of the microscopic fungus *Trichoderma viride* and *Fusarium oxysporum* on the surface of the cellulose carrier during cultivation under continuous and intermittent conditions. The data obtained about the formation of reducing substances during the cultivation of *Trichoderma viride* and *Fusarium oxysporum* on the surface of the cellulose carrier. Also was determined the enzymatic activity in these conditions. Conclusions on the feasibility studies of the interaction of microorganisms in model systems in continuous conditions.*

Key words: continuous cultivation, a cellulose media, enzyme systems, metabolism.

Одним из важных этапов разработки биологических препаратов средств защиты растений является скрининг штаммов микроорганизмов, оказывающих влияние на фитопатогенную микрофлору. В основе скрининга лежит взаимодействие микроорганизмов при их росте на агаризованных средах. Техническая организация метода может быть различной, посев микроорганизмов уколом, методом пересикающихся штрихов, методом диффузии в агар и т.д. Результаты взаимодействия микроорганизмов при таких методах исследований достаточно сложно однозначно интерпретировать, так как при таком способе культивирования на полученные результаты оказывают влияние сразу несколько факторов: микроорганизмы развиваются на питательных средах, не соответствующим ни по составу, ни по концентрациям тем средам, которые формируются в ризосфере растения за счет выделения им корневых экссудатов. Развитие микроорганизмов при культивировании на чашках Петри описывается периодическими законами роста [1], в то время как экссудация растений процесс непрерывный [2]. Кроме того, в ризосфере растения сама корневая

система является на определенном этапе развития субстратом, который метаболизируется фитопатогенным микроорганизмом. Всё это зачастую не позволяет правильно спрогнозировать поведение выбранного для дальнейшей работы над биологическим препаратом средства защиты растения микроорганизма в реальных условиях, и как следствие эффективность препарата на его основе не всегда высока. Для создания эффективного метода биологической защиты растений необходимо создавать модельные системы, имитирующие живое растение, и анализировать поведение сосуществующих микроорганизмов в условиях, приближенных к реальным.

На первом этапе разработки таких систем культивирования необходимо показать, что выбранные микроорганизмы способны расти в условиях, созданных в рамках выбранной модели. Причем, этапы развития микроорганизмов в модельных условиях должны адекватно соответствовать этапам при культивировании на богатых искусственных средах. Для этого была проведена серия экспериментов с культурами микромицетов. Штаммы *Trichoderma viride* и

Fusarium oxysporum культивировали отдельно в периодических условиях во «влажных камерах» и на среде Чапека. В качестве единственного источника углерода в каждую влажную камеру помещался диск лабораторной фильтровальной бумаги [3] диаметром 9 см и плотностью 75г/м².

В центр каждой чашки вносили суспензию спор *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* объемом 0,2 мл. Затем чашки Петри помещали в термостат и культивировали в течение пяти суток при 27°C. Для поддержания влажности в камеры каждые сутки вносили по 3 мл стерильной воды. В течение первых трех суток наблюдали за ростом культуры в чашках. Рост культуры на среде Чапека был более обильным. На третий день культивирования прослеживался рост микроорганизмов на бумаге. Развитие микроорганизмов во влажных камерах было менее интенсивным, чем на среде Чапека.

На третьи сутки культивирования из влажных камер начали отбирать пробы для определения количества редуцирующих веществ (РВ) и целлюлолитической активности. Через 1, 3, 5, 24 и 48 часов из каждой влажной камеры отбиралось по 2 мл культуральной жидкости. Для поддержания влажности после отбора проб в чашки вносили по 3 мл стерильной воды.

Отобранную культуральную жидкость анализировали на предмет содержания редуцирующих веществ по методу, основанному на связывании РВ динитросалициловой кислотой.

Определение целлюлолитической активности (ЦА) микромицетов осуществляли по методу, который основан на связывании динитросалициловой кислоты с редуцирующими сахарами, образующимися в процессе гидролиза субстрата под действием целлюлазных полиферментных систем микромицетов [4]. Результаты представлены на рисунках 1,2.

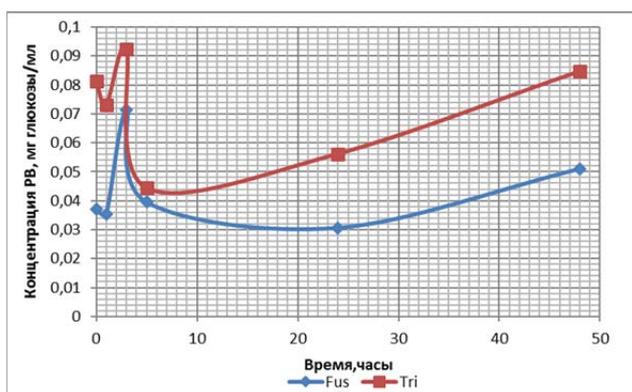


Рисунок 1. Анализ изменения ферментативной активности при периодическом культивировании на бумаге во влажных камерах.

Опыт показал, что выбранные микроорганизмы способны расти в периодических условиях во влажных камерах, в которых единственным источником углерода является целлюлоза.

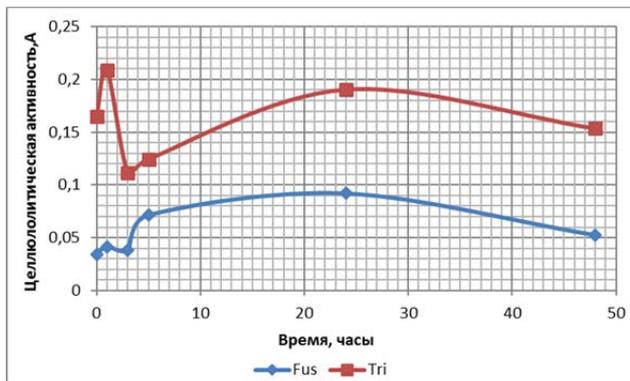


Рисунок 2. Анализ изменения концентрации РВ при периодическом культивировании на бумаге во влажных камерах.

Созданные в этом опыте условия культивирования моделируют колонизацию микромицетами поверхность корневой системы растения. Было показано, что штаммы *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* способны выделять экзоферменты целлюлолитического ряда, расщепляющие целлюлозу с образованием редуцирующих веществ. Однако, опираясь на имеющиеся данные, нельзя сказать, как поведут себя микроорганизмы при непрерывном внесении экссудатов в зону развития микроорганизмов.

В связи с этим было принято решение о постановке эксперимента по непрерывному культивированию исследуемых микроорганизмов на целлюлозном носителе в стерильной установке, разработанной нами ранее [5]. В качестве субстрата для культивирования была использована питательная среда, моделирующая экссудаты корневой системы огурца. Концентрация экссудатов для проведения процессов культивирования выбиралась близкой к той, которая образуется в прикорневой зоне огурца, выращиваемого на минеральной вате в тепличном комбинате.

Для проведения культивирования была собрана установка, включающая в себя описанный ранее реактор [5]. Стерилизацию всей системы вместе с питательной средой проводили в автоклаве, объем питательной среды рассчитывали на 10-15 дней непрерывного культивирования, расход питательной среды задавали перистальтическим насосом, и он составлял 2,7 мл/час. В качестве инокулята использовали суспензию спор соответствующих клеток в физиологическом растворе, полученную смывом с культуры, выращенной на поверхности агаризованной среды. Суспензия наносилась на поверхность целлюлозной мембраны в стерильных условиях, шприцом, через ватную пробку. Вся установка термостатировалась при 25 °С. В ходе процесса культивирования через равные интервалы времени отбирали пробы выходящей из реактора культуральной жидкости, в которых определяли концентрацию экссудатов и ферментативную активность.

В качестве модели экссудатов корневой системы растения применяли раствор органических кислот (г/л водопроводной воды): янтарная кислота – 0,5, лимонная кислота-0,5. Данный раствор был составлен исходя из анализа литературных данных о качественном и количественном составе экссудатов огурца [6].

Для анализа концентрации экссудатов применяли метод титриметрического определения ХПК. Метод основан на окислении органических веществ избытком $K_2Cr_2O_7$ в растворе H_2SO_4 при нагревании в присутствии катализатора – Ag_2SO_4 . Остаток бихромата калия находят титрованием соли Мора в присутствии индикатора N-фенилантрапиновой кислоты [7].

Протеолитическую активность (ПА) определяли по методу, который основан на определении

скорости ферментативной реакции гидролиза субстрата под действием исследуемых протеолитических ферментов, содержащихся в материале, взятом на анализ. Скорость реакции определяют по количеству образовавшихся аминокислот – тирозина (α-амино-β-оксибензилпропионовая кислота) и триптофана (α-амино-β-индолилпропионовая кислота), которые устанавливают колориметрической реакцией с реактивом Фолина. Этим методом определяют указанные аминокислоты как в свободном, так и в связанном состоянии [4].

На рисунке 3 представлены изменение ХПК и целлюлолитической активности на выходе из реактора при культивировании грибов *Fusarium oxysporum* (рисунок 3, а) и *Trichoderma viride* (рисунок 3, б).

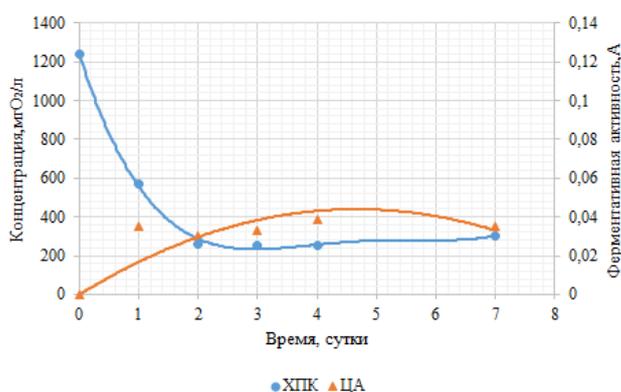
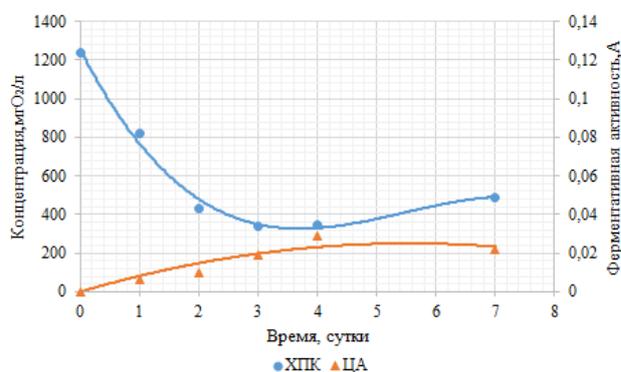


Рисунок 3. а- изменение ХПК и целлюлолитической активности при культивировании грибов *Fusarium oxysporum*, б - изменение ХПК и целлюлолитической активности при культивировании грибов *Trichoderma viride*.

Как видно из рисунка 3, концентрация субстрата, измеренная как ХПК, на выходе из реактора снижается, достигая стационарного состояния на уровне 200-350 мгО₂/л к 2-3 суткам культивирования. Физиологическое состояние культуры существенно не отличалось от соответствующего состояния, определенного нами для клеток, растущих на агаризованной среде Чапека. Анализ ферментативной активности в выходящем из реактора потоке показал наличие целлюлолитической активности, достигая стационарного состояния на уровне 0,035 ед.А и отсутствие протеолитической активности.

Полученные на данной стадии исследования результаты позволили убедиться в том, что разработанная нами система культивирования микроорганизмов пригодна для поверхностного культивирования грибов рода *Trichoderma* и *Fusarium*. Рост микромицетов осуществляется за счет метаболизма органических компонентов питательной среды и на определенном этапе развития начал происходить метаболизм целлюлозы. Наличие целлюлолитической активности может говорить о том, что данные микроорганизмы способны развиваться в такой системе, используя целлюлозу в качестве источника углерода. Следовательно, дальнейшее изучение этих микроорганизмов и их взаимодействия возможно в предложенной нами системе.

Список литературы

1. Пеньков Н. В. К кинетике процессов роста, размножения и гибели микроорганизмов //Успехи современного естествознания. – 2011. – №. 1.
2. Багирова С. Ф. и др. Фундаментальная фитопатология //М.: Красанд. – 2012.
3. ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.
4. Белов А.А. Текстильные материалы, содержащие иммобилизованные гидролазы для медицинских и косметологических целей. Получение. Свойства. Применение. //LAP LAMBERT Acad. Pub., GmbH &Co. KG, Germany, 2012.
5. Шагаев А.А. и др. Поверхностное культивирование грибов рода *Fusarium* и *Trichoderma* при непрерывном подводе компонентов питания //Бутлеровские сообщения. -2017. -№11
6. Кравченко Л. В. и др. Видовые особенности состава корневых выделений растений и его изменение в ризосфере под влиянием почвенной микрофлоры //Сельскохозяйственная биология. – 2011. – №. 3. – С. 71-75.
7. РД 52.24.421-2007 Химическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом.

УДК 661.124

Пальчикова В.В., Кузнецова Т.И., Гордиенко М.Г., Каленов С.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ГУБОК, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

Пальчикова Вера Викторовна, магистрант 1 курса факультета Информационных технологий и управления; e-mail: vverapalchik@gmail.com

Кузнецова Татьяна Ивановна, студентка 4 курса факультета Информационных технологий и управления;

Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

Каленов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва (125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20)

*В работе проводится исследование влияния молекулярной массы хитозана, способа получения и иммобилизации наночастиц серебра, количества сшивающего агента на антибактериальную активность. Серебро было заложено в матрицу двумя способами: 1 - восстановлением ионов серебра из раствора $AgNO_3$; 2 - путем добавления к гидрогелю наночастиц серебра, полученных ранее микробиологическим синтезом. Молекулярная масса хитозана оказывает сильное влияние на внутреннюю структуру матриц и на выделение наночастиц серебра. Микробиологические тесты проводили на двух культурах: *Bacillus cereus* и *Pseudomonas aeruginosa*. Было обнаружено, матрицы с иммобилизованным серебром, полученные путем восстановления, не обладают достаточной антибактериальной активностью.*

Ключевые слова: хитозан-ПВС матрицы, антибактериальное действие, наночастицы серебра

INVESTIGATION OF ANTIBACTERIAL EFFECT OF SPONGES CONTAINED SILVER NANOPARTICLES

Palchikova V.V., Kuznetsova T.I., Gordienko M.G., Kalenov S.V.

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

*The present work aimed to investigation of influence molecular weight of chitosan, method of silver nanoparticles producing and immobilization, amount of cross-linking agent on antibacterial activity. Silver was incorporated in the matrix in two ways: 1 – by the recovery of silver ions from $AgNO_3$ solution; 2 - by addition to hydrogel the silver nanoparticles, obtained previously by microbiological synthesis. The molecular weight of chitosan shows strong influence on internal structure of matrices and on release of silver nanoparticle. The microbiological tests were carried out on two cultures: *Bacillus cereus* and *Pseudomonas aeruginosa*. It was found that when silver had been immobilized by reduction, the resulting matrixes do not have sufficient antibacterial activity. When the silver nanoparticles obtained by microbiological synthesis were immobilized on matrices, they retain their antibacterial activity.*

Keywords: chitosan-PVA matrices, antibacterial effect, silver nanoparticles

Введение

Получение пористых губок на основе биосовместимых полимеров синтетического и природного происхождения представляет интерес для производства изделий медицинского назначения (сорбенты и протезы), матриц-носителей для доставки активных фармацевтических ингредиентов, филлеров для косметологии, подложек для регенеративной медицины. Типы и соотношение полимеров в матрицах влияют на физико-механические и биологические свойства, скорость резорбции [1, 2].

Хитозан-это природный биополимер, который получают из панцирей ракообразных. Хитозан используется в биомедицинских целях в качестве перспективного полимера для получения антибактериальных гидрогелей. Хитозаны обладают выраженными антибактериальными свойствам, способностью растворяться в разбавленных кислотах и низкой токсичностью [3].

Химическая сшивка хитозана с другими полимерами, такими как поливиниловый спирт (ПВС), позволяет получать гидрогели, обладающие

большой механической прочностью, хорошей химической стабильностью и гидрофильностью [4, 5].

В последние годы растет интерес к применению наночастиц серебра для многочисленных антибактериальных применений, например, в хирургических инструментах, перевязочных материалах, для дезинфекции воды и формирования антибактериальных покрытий [6, 7]. Установлено, что наночастицы серебра обладают большими антибактериальными свойствами, чем монолит серебра. Наночастицы серебра показывают высокую эффективность против бактерий, вирусов и грибов [8].

Наночастицы серебра могут быть внедрены в матрицу двумя способами: 1 – восстановлением адсорбированных ионов серебра [1, 2]; 2 – путем добавления полученных микробиологическим синтезом наночастиц серебра к гидрогелю до его химической сшивки [5-6].

В этих исследованиях рассматривался химический метод иммобилизации наночастиц в полимерных микрочастицах, многослойных пленках, нановолокнах и гидрогелях подробно исследовано в работе [6].

Образование металлических наночастиц является методом самозащиты некоторых микроорганизмов, что используют для производства наночастиц металлов микробиологическим методом. Было показано, что некоторые микроорганизмы переносят токсичные металлы из ионной формы в атомы, снижая их растворимость и предотвращая проникновение внутрь клетки. Прежде всего, микроорганизмы захватывают ионы металлов путем электростатического взаимодействия положительно заряженных ионов с отрицательно заряженной поверхностью клетки, после чего ионы связываются вязкими веществами полисахаридной природы, секретлируемыми клеткой [6]. Кроме того, происходит ферментативное восстановление ионов до атомарного металла. Сформированные металлические кластеры, которые адсорбируют новые ионы и растут, образуя низкие частоты. На поверхности частиц сорбируются белки, образующие защитную оболочку, что предотвращает растворение бората в процессах агрегации металлов и частиц. В результате образуются низкие частоты, стабильные в течение нескольких месяцев [6].

В данной работе были приведены исследования для оценки влияния вида хитозана, концентрации сшивающего агента и метода синтеза наночастиц серебра на антибактериальную активность губок, полученных на основе хитозана и поливинилового спирта.

Материалы и методы

Полимерные губки были получены из хитозана с двумя молекулярными массами: низкомолекулярного (M_v 10 000 – 30 000 kDa) и среднемолекулярного (M_v 140 000 – 220 000 kDa), и поливинилового спирта (ПВС) с длиной цепи M_v 80 000 – 120 000 kDa. Водный раствор глутарового альдегида был взят в качестве сшивающего агента. Все использованные в работе реактивы имели статус ХЧ и использовались без дополнительной очистки. Наночастицы серебра, получали микробиологическим синтезом на кафедре биотехнологии им. Д.И. Менделеева с использованием культуры *Fusarium nivale*.

При получении полимерных губок 0,5 г хитозана растворяли в 25 мл дистиллированной воды, подкисленной уксусной кислотой; 1 г ПВС растворяли при перемешивании в 25 мл горячей воды. Два раствора смешивали в течение 2 часов, охлаждали до комнатной температуры и вводили сшивающий агент из расчета 25 или 50 ммоль на 1 л полимерного раствора. Для образцов, содержащих наночастицы серебра, полученных микробиологическим методом, вместо дистиллированной воды использовалась суспензия наночастиц серебра. Смесь оставляли на 12 часов при комнатной температуре для гелирования, после чего замораживали и сушили лиофильно.

Для иммобилизации наночастиц серебра химическим методом полученные губки выдерживали в течение 2 часов в растворе нитрата серебра, промывали дистиллированной водой и помещали в 10 мМ раствор NaBH_4 для восстановления серебра на 2 часа, повторно

промывали дистиллированной водой, замораживали и сушили лиофильно.

Анализ морфологии, линейных размеров наночастиц серебра проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEM-100CX2 («Jeol», Япония). Присутствие серебра в матрице было подтверждено с помощью энергодисперсионного спектрометра для микроанализа электронного зонда SSDX-Max Inca Energy (JEOL, Japan, Oxford Instruments, UK). Наличие белковой оболочки на поверхности частиц, наличие связей в полимерных губках определяли с помощью ИК-спектроскопии с использованием фурье-спектрометра Nicolet 380 IR. Исследования проводили в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Антибактериальная активность полученных образцов была испытана на двух типах культур: *Bacillus cereus* и *Pseudomonas aeruginosa*. *Bacillus cereus* – это вид грамположительных спорообразующих почвенных бактерий, вызывающих токсическое заражение человека. *Pseudomonas aeruginosa* является разновидностью грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий. Данные бактерии являются условно патогенным для человека, это возбудители нозокомиальных инфекций, которые устойчивы к антибиотикам.

Эксперимент проводился на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева в чашках Петри

($D = 90$ мм). 1 мл жидкой культуры наносили на поверхность предварительно стерилизованной агаризованной среды LB и осторожно равномерно распределяли по ней. Избыток культуры удаляли пипеткой. Предварительно измельченные образцы матриц помещали в питательную среду. Культивирование проводили в термостате в течение 24 часов при 37 °С. Результат визуально определяли по наличию зоны, свободной от микроорганизмов, далее «зоны просветления».

Результаты и обсуждение

Всего было получено 12 образцов губок, краткое описание которых приведено в таблице 1.

Наночастицы серебра, полученные микробиологическим методом (МНЧА_g) имели средний размер около 100 нм. ИК-спектр полученных МНЧА_g показал, что они покрыты белковой оболочкой: спектр содержит пики поглощения около 1650 и 1550 см⁻¹, характерные для I и II амидных групп белков. При иммобилизации МНЧА_g их средний размер не изменялся.

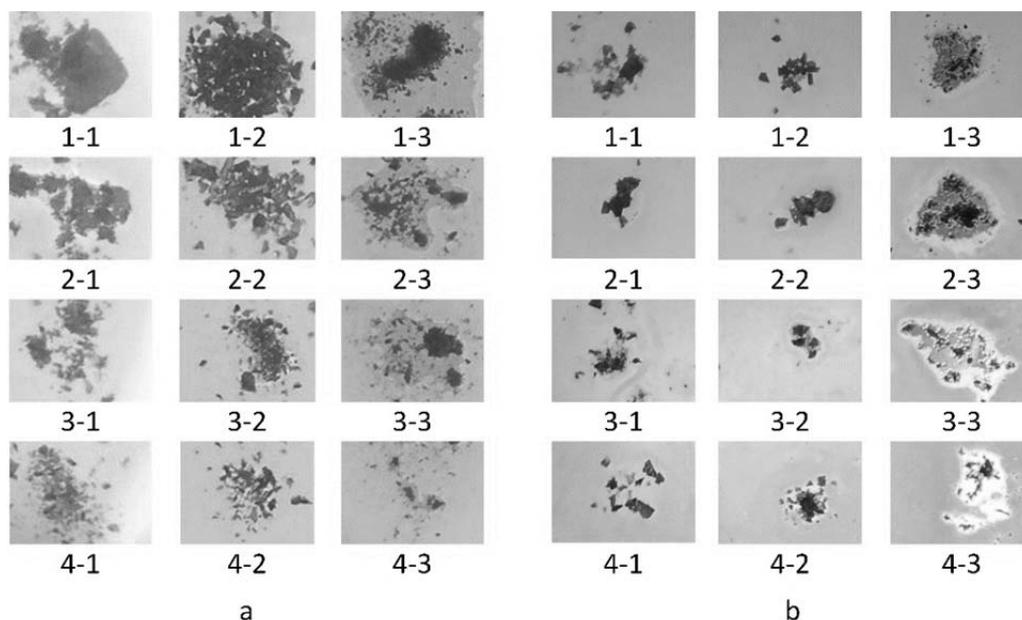
Когда полученные матрицы пропитывали раствором AgNO_3 с последующим восстановлением серебра, наночастицы формировались на всей доступной поверхности (ХНЧА_g) как в форме отдельных наночастиц, так и в форме агломератов. При использовании матриц из хитозана со средней молекулярной массой размер, образовавшихся ХНЧА_g, был несколько больше (от 25 до 100 нм), чем в случае матриц из низкомолекулярного хитозана (от 20 до 70 нм).

Таблица 1 – Номера образцов в зависимости от условий получения

Хитозан	Среднемолекулярный хитозан		Низкомолекулярный хитозан	
	25	50	25	50
Концентрация глутарового альдегида, мМ/л	25	50	25	50
Хитозан-ПВС губки без серебра	1-1	2-1	3-1	4-1
Хитозан-ПВС губки с восстановленным Ag	1-2	2-2	3-2	4-2
Хитозан-ПВС губки с микробиологическим Ag	1-3	2-3	3-3	4-3

Результаты микробиологического исследования показаны на рисунке 1. Было установлено, что матрицы из хитозан-ПВС без наночастиц серебра не проявляют антибактериальной активности ни в одной из культур: нет чистой зоны вблизи всех образцов. Матрицы, содержащие химически восстановленное серебро, проявляют незначительную антибактериальную активность: зоны просветления можно увидеть в тесте *Bacillus*

cereus. Матрицы, содержащие наночастицы серебра, полученные микробиологическим синтезом, показали антибактериальную активность в обеих культурах: чистые зоны существуют во всех образцах (рисунок 1). Было отмечено, что образцы, полученные на основе низкомолекулярного хитозана, показали более выраженную антибактериальную активность в тесте с *Pseudomonas aeruginosa* (рисунок 1b).

Рисунок 1. Результаты микробиологического теста: а - *Bacillus cereus*; б - *Pseudomonas aeruginosa*

Структура полученных хитозан-ПВС матриц отличается в зависимости от длины полимерной цепи хитозана и концентрации сшивающего агента. Матрицы, полученные из хитозана со средней длиной полимерной цепи, обеспечивают большую иммобилизацию наночастиц серебра при извлечении из раствора, но это блокирует антибактериальные свойства серебра, так как частицы не высвобождаются из матрицы. Материалы с иммобилизованными наночастицами серебра, полученные микробиологическим синтезом, показали выраженное антибактериальное действие на две культуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Список литературы

1. Kanimozhi K., Khaleel Basha S., Sugantha Kumari V. Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for

tissue engineering, *Materials Science and Engineering C*, vol. 61, pp 484-491, 2016.

2. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S., Antimicrobial chitosan-PVA hydrogel as a nanoreactor and immobilizing matrix for silver nanoparticles, *Application of Nanoscience*, vol. 2, pp 179-188, 2012.

3. Shi Z.L., Neoha K.G., Kanga E.T., Wang W., Antibacterial and mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles, *Biomaterials*, vol. 27, pp 2440-2449, 2006.

4. Xiao C., Gao F., Gao Y., Controlled preparation of physically crosslinked chitosan-g-poly(vinyl alcohol) hydrogel, *Journal of Applied of Polymer Science*, vol. 117, pp 2946-2950, 2010.

5. Jha A.K., Prasad K., Kulkarni A.R. Synthesis of TiO₂ nanoparticles using microorganisms, *Colloids Surfaces B*, vol. 71/2, pp 226-229, 2009.

6. Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y., Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145/1-2, pp 83-96, 2009.

УДК 544.421.42:536.755

Валиева Л.В. Красноштанова А.А.

РАЗРАБОТКА ПЕРОРАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ИНСУЛИНА С ПОМОЩЬЮ ХИТОЗАН-АЛЬГИНАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Валиева Лия Валерьевна, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Красноштанова Алла Альбертовна, доктор химических, доцент, профессор кафедры биотехнологии, e-mail: aak28@yandex.ru ;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Подобрано оптимальное соотношение полиэтилена и инсулина, обеспечивающее максимальный выход пегилированного инсулина. Получены хитозан-альгинатные наночастицы, нагруженные пегилированным инсулином. Изучен процесс высвобождения инсулина из наночастиц при различных значениях pH.

Ключевые слова: наночастицы, полиэтиленгликоль, инсулин, альгинат, хитозан

DEVELOPMENT OF THE ORAL DELIVERY SYSTEM OF PROLONGED INSULIN BY CHITOSAN-ALGINATE NANOPARTICLES

Valieva L.V., Krasnoshtanova A.A.

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

An optimal ratio of polyethylene to insulin was selected to ensure the maximum yield of pegylated insulin. Chitosan-alginate nanoparticles loaded with pegylated insulin were obtained. The process of releasing insulin from nanoparticles at different pH values has been studied.

Keywords: nanoparticles, polyethylene glycol, insulin, alginate, chytosan.

Введение

Сахарный диабет является важной проблемой 21 века. Эта болезнь распространена во всех странах мира, и по данным ВОЗ в мире насчитывается более 150 млн. больных диабетом. Наиболее часто встречаются инсулинозависимый (ИЗД) и инсулиннезависимый (ИНЗД) тип диабета. Инсулинозависимый диабет характеризуется неспособностью поджелудочной железы продуцировать инсулин. Люди, страдающие от этого заболевания, нуждаются в ежедневных инъекциях инсулина [1].

Инсулин - это гормон пептидной природы, который образуется в β -клетках островков Лангерганса поджелудочной железы. Парасимпатические нервы поджелудочной железы, глюкагон, аргинин стимулируют его выработку, в то время как адреналин, соматостатин, норадреналин, напротив, ингибируют [2]. Сахарный диабет развивается из-за недостаточной секреции инсулина островками Лангерганса. В результате все инсулинозависимые ткани организма, перестают усваивать глюкозу [3].

В настоящее время самым распространенным способом адресной доставки инсулина являются шприцы, инсулиновые помпы, а также шприц-ручки [4]. Самым удобным способом введения инсулина является пероральный [5]. Однако только 1-2% инсулина, введенного перорально, попадает в кровоток вследствие денатурации белка при кислых значениях pH (у желудочного сока 1,2) и расщепления инсулина под действием протеаз тонкого кишечника. Чтобы избежать вышеуказанных проблем инсулин можно поместить в

наноконтейнеры. В качестве материала для наноконтейнеров часто используют альгинат и хитозан. Преимущество таких наночастиц состоит в том, что максимальное высвобождение препарата происходит при pH 6,8 [6,7]. Оптимальный режим инсулинотерапии для людей, страдающих ИЗД, - это режим, состоящий из постоянных инъекций инсулина разных типов [8]. Для пролонгирования инсулина используется метод пегирования. Сущность метода заключается в связывании молекулы белка с полиэтиленгликолем (ПЭГ) [9].

Таким образом, целью данной работы является получение хитозан-альгинатных наночастиц, нагруженных пегилированным инсулином, и изучение процесса его высвобождения.

Методики

В качестве объекта исследования в работе использовали рекомбинантный человеческий инсулин производства «Герофарм» с активностью 24 ед/мг. Пегирование проводили с использованием метилполиэтиленгликоля с молекулярной массой 6000 производства Clariant AG. Для получения хитозан-альгинатных наночастиц использовали альгинат натрия низкой вязкости производства компании SIGMA Life Science и хитозан со степенью ацетилирования менее 75% производства компании ALDRICH Chemistry) Для пегирования 7 мг препарата рекомбинатного человеческого инсулина растворяли в 70 мл 60%-го диметилформамида (ДМФА) при pH 9,5, добавляли 14,9 мг ПЭГ и выдерживали 30 мин при pH 9,5-10. Через 30 минут pH снижали до 2,5 добавлением соляной кислоты и проводили микрофльтрацию на фильтре с диаметром пор 0,45 микрон.

Для получения нагруженных наночастиц к 57,5 мл раствора альгината натрия с концентрацией 0,063% (весовых) и pH 4,3 добавляли 70 мл раствора, содержащего 7 мг пегилированного препарата рекомбинантного человеческого инсулина. К полученному раствору добавляли со скоростью 0,125 мл/мин 7,5 мл раствора 18 мМ хлорида кальция, а затем со скоростью 0,42 мл/мин - 15 мл 0,07% (весовых) раствора хитозана. Для стабилизации наночастицы перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин со скоростью 800 об/мин. Наночастицы отделяли от надосадочного раствора с помощью центрифуги Eppendorf AG 22331 со скоростью 10000 об/мин в течение 30 минут при температуре 4°C. Концентрацию инсулина в растворе определяли колориметрическим методом Лоури.

Капиллярный электрофорез проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105М».

Экспериментальная часть

На первом этапе работы необходимо было определить оптимальное соотношение ПЭГ:инсулин, обеспечивающее максимальное связывание инсулина при минимальном избытке ПЭГ, который является дорогостоящим реагентом. Для этого проводили процесс пегилирования инсулина при мольных соотношениях инсулин:ПЭГ 1:1; 1:2,5; 1:5; 1:10. Эффективность процесса оценивали методом капиллярного электрофореза. Электрофореграммы для каждого из полученных образцов представлены на рис. 1.

Исходя из электрофореграмм, можно сделать вывод, что оптимальным мольным соотношением инсулин:ПЭГ является 1:2,5, т.к. оно обеспечивает полное связывание инсулина с ПЭГ. Отсутствие избытка инсулина в растворе позволило упростить процесс пегилирования за счет отсутствия стадии удаления избытка ПЭГ.

На следующем этапе работы были получены нагруженные инсулином наночастицы по изложенной выше методике. Было установлено, что степень включения инсулина составляет не менее 80%, что обеспечивает физиологическую дозу лекарственного препарата.

Далее был изучен процесс высвобождения пегилированного инсулина при различных значениях pH среды. Эксперимент проводили, моделируя pH среды желудочно-кишечного тракта человека [10]. Высвобождение инсулина из наночастиц изучали в двух режимах: последовательном и параллельном. Построение параллельного профиля высвобождения инсулина из альгинат-хитозановых наночастиц предполагает внесение равных порций наночастиц в раствор соляной кислоты с pH 1,2 (моделирует pH желудка), и выдерживание их в данном растворе 90 мин; в фосфатный буфер с pH 4,2 (время выдерживания 30 мин); в фосфатный буфер с pH 5,6 (время выдерживания 30 мин); в фосфатный буфер с pH 6,0 (время выдерживания 20 мин); в фосфатный буфер с pH 7,2 (время выдерживания 20 мин). Наночастицы от надосадочной жидкости отделяли

центрифугированием при температуре 4 °C при 10000 об/мин в течение 30 мин. Концентрацию инсулина в надосадочной жидкости измеряли методом Лоури. На рис. 2 представлены данные зависимости степени высвобождения инсулина от времени пребывания наночастиц, нагруженных инсулином в каждом из вышеперечисленных буферных растворов.

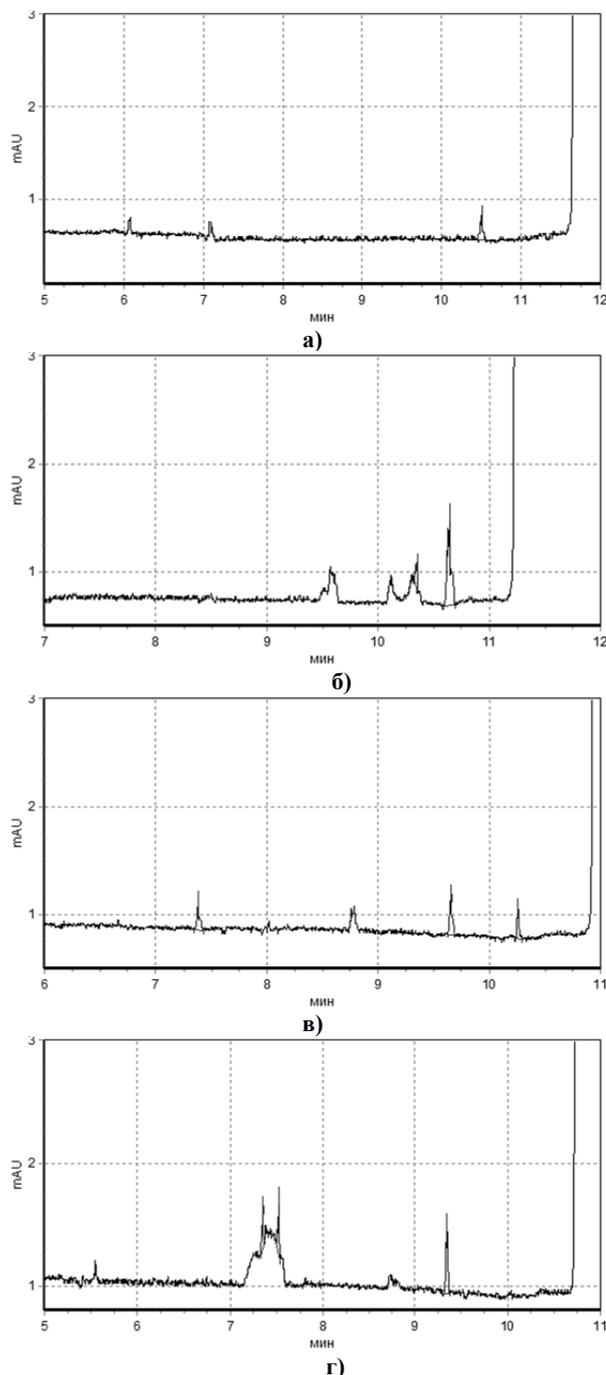


Рис. 1. Электрофореграммы пегилированного инсулина, полученного при различных мольных соотношениях инсулин:ПЭГ : а) 1:1, б) 1:2,5, в) 1:5, г) 1:10.

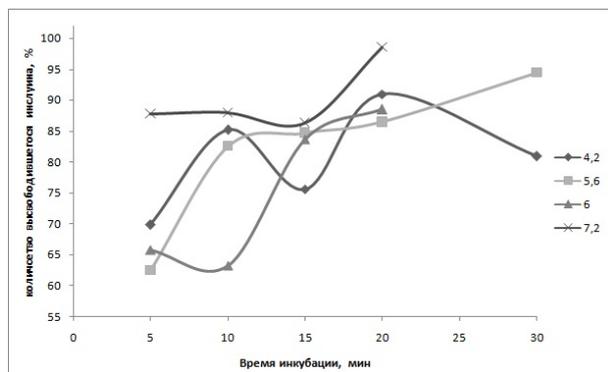


Рис.2 Параллельный профиль высвобождения инсулина

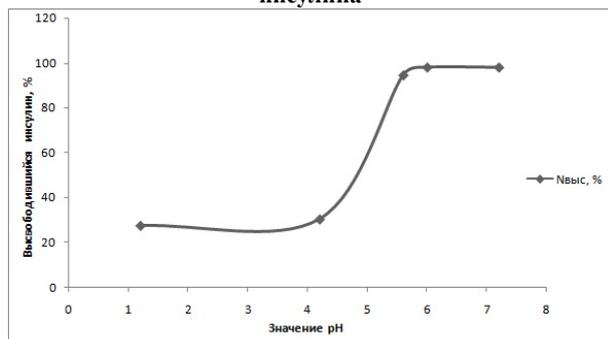


Рис.3. Последовательный профиль высвобождения инсулина

Из представленных данных видно, что в кислой среде желудка высвобождение инсулина начинается через 20 мин после внесения. Это позволяет большей части инсулина без потери активности перейти в следующие отделы ЖКТ. При более высоких значениях pH среды инсулин высвобождается на 65-90% уже через 5 мин инкубации.

Последовательный режим высвобождения инсулина из хитозан-альгинатных наночастиц предполагает моделирование этапов прохождения наночастиц через желудочно-кишечный тракт человека. Эксперимент проводили следующим образом. Наночастицы, нагруженные инсулином, вносили в соляную кислоту (pH 1,2) и выдерживали 60 мин (среднее время пребывания пищи в желудке). Затем эти же наночастицы вносили последовательно в фосфатные буферы при pH 4,2; 5,6; 6,0 и 7,2, соответственно на 10, 15, 20 и 30 минут. Результаты показаны на рис. 3. Из полученных данных следует, что практически полное высвобождение инсулина наблюдается при значениях pH выше 5,0, что соответствует кислотности тонкого кишечника человека.

Выводы:

1. Методом капиллярного электрофореза определено оптимальное мольное соотношение ПЭГ: к инсулин, обеспечивающее полное связывание инсулина с полимером. Его значение составило 2,5: 1
2. Показано, что 98% инсулина высвобождается из хитозан-альгинатных наночастиц в тонком кишечнике при pH 7,2, откуда всасывается в кровоток, что обеспечивает его минимальные потери в кислой среде желудка.

Список литературы

1. Балаболкин М.И. Состояние и перспективы борьбы с сахарным диабетом // Проблемы эндокринологии. 1997. Т. 43, № 6, С.3-9
2. Михайлов В.В. Основы патологической физиологии: Руководство для врачей. – М.: Медицина, 2001. – 704 с.
3. Балаболкин М. И. Сахарный диабет М.: Медицина, 1994
4. Майоров А. Ю. Техника инъекций и средства введения инсулина.// Интернет-журнал «Лечащий врач». <http://www.lvrach.ru/2005/08/4532886/>
5. Зубаерова Д.Х., Ларионова Н.И. Неинвазивные системы доставки инсулина. // Биомедицинская химия, 2008, Т.54, №3, с. 249-265.
6. Хотиченко Ю.С. Углеводные биополимеры для адресной доставки белковых препаратов, нуклеиновых кислот и полисахаридов // ТМЖ. 2014. №2 (56)
7. Wong T.W. Alginate graft copolymers and alginate-co-excipient physical mixture in oral drug delivery // J. Pharm. Pharmacol. 2011. Vol. 63. P. 1497–1512
8. Дедов И. И., Петеркова В. А., Кураева Т. Л. Опыт применения аналога человеческого инсулина ультракороткого действия (Апидра) у детей.// Сахарный диабет. 2003 №4 с. 22-27
9. И.П. Баранова, О.А. Зыкова, Л.И. Краснова, М.Г. Романцов, М.В. Никольская, Л.Н. Афгаева. Ремаксол в коррекции нежелательных явлений противовирусной терапии хронического гепатита С. // Экспериментальная и клиническая фармакология. - 2013, Том 76 №11 с. 44-46
10. Алмазов В. А. Клиническая патофизиология : Учеб.пособие для студентов вузов /С.-Петербург.гос. мед. ун-т им. И. П. Павлова М. : ВУНМЦ, 1999

УДК 579.66

Толоконин П.С., Баурин Д.В.

ПИВНАЯ ДРОБИНА: КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ И ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ БИОКОНВЕРСИИ

Толоконин Павел Сергеевич, студент 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: eldaolos1@gmail.com;

Баурин Дмитрий Витальевич, к.т.н., м.н.с. кафедры биотехнологии;

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

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

*Пивная дробина – крупнотоннажный вторичный продукт процесса пивоварения, обладающий достаточно высоким количеством белка и имеющий потенциал использования в качестве кормовой добавки для скота. В данной статье рассмотрен потенциал пивной дробины для биоконверсии, возможные условия кислотного гидролиза этого сырья, проведено культивирование дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* на полученном гидролизате.*

Ключевые слова: пивная дробина, кислотный гидролиз, биоконверсия.

BREWER'S SPENT GRAIN: ACID HYDROLYSIS AND BIOCONVERSION POTENTIAL.

Tolokonin P.S., Baurin D.V.

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

*Brewer's spent grain is a major by-product of brewing. It has a high level of proteins and potential for use as livestock feed. In this article we realize its potential for bioconversion, find possible conditions for acid hydrolysis, conduct fermentation of hydrolysate by *Saccharomyces cerevisiae*.*

Keywords: brewer's spent grain, acid hydrolysis, bioconversion.

Введение

В России стоит серьезная проблема низкой доступности качественных сбалансированных кормов для сельскохозяйственной промышленности. Их недостаток связан с высокой долей зерновых компонентов, которая составляет порядка 70%, тогда как в развитых европейских странах – 40-45%[1]. Подобная особенность российских кормов ставит их в серьезную зависимость от урожая зерна, а также приводит к малой сбалансированности по основным питательным компонентам.

Снизить долю зерновых компонентов можно с помощью белка одноклеточных. Он обладает высокой усваиваемостью (до 95%), обогащен витаминами и многими минеральными веществами. Однако здесь возникает другая проблема - наличие значительных количеств нуклеиновых кислот, что ограничивает их применение в составе кормов до 3-5%. В состав кормов также могут входить и различные вторичные продукты производств, такие как соевый и подсолнечный шроты, пивная дробина.

Пивная дробина - побочный продукт процесса пивоварения, твердый остаток, полученный после фильтрования затора. В среднем, 80% этого отхода - клеточные стенки зерна, состоящие из целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Остальная масса - в основном различные белки[2]. Питательная ценность пивной дробины составляет 1/5 от питательной ценности такого же количества ячменя,

однако она обладает лучшей перевариваемостью. Более того, она не содержит никаких витаминов, что исключает ее использование в чистом виде для корма скота.

Производство пива в России за 2016г составило 727 млн декалитров[3]. В среднем, на один декалитр пива приходится 55-58 кг пивной дробины с влажностью 70-80%[4].

Проблема утилизации пивной дробины остается актуальной. Сушка очень энергоемкий процесс и чаще всего не входит в технологическую цепочку предприятия, что ведет к быстрому развитию процессов гниения. Это одна из причин непопулярности использования пивной дробины в качестве корма - ее необходимо скармливать либо свежей, либо силосовать после доставки.

Сегодня пивная дробина используется как источник углерода для микроорганизмов при производстве амилаз[5], как сырье для производства биоэтанола [2]. В нашей стране разработана технология добавления пивной дробины в хлебобулочные изделия[6]. Ранее проведенные на кафедре биотехнологии исследования показали применимость пивной дробины для производства комплексных добавок с пробиотическими свойствами [7,8]. Помимо этого, был исследован кислотный и ферментативный гидролиз[9], а также процесс фильтрации [10]. Наша работа отличается от уже проделанных объектом исследования – используется высушенная пивная дробина.

Цель нашей работы - подбор условий кислотного гидролиза и оценка потенциала биоконверсии сухой пивной дробины путём проведения нулевого эксперимента.

Экспериментальная часть

Материалы. В качестве объекта исследования была взята высушенная пивная дробина с содержанием влаги 8%. Количество сырого протеина, определенного по методу Кьельдаля составило 22%. В качестве микроорганизма были выбраны дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, в связи с большим опытом их применения в качестве кормовой добавки.

Подбор условий кислотного гидролиза. Был приготовлен ряд суспензий пивной дробины с концентрацией 50г/л объемом 50мл с различными

значениями pH. Кислотность варьировали добавлением концентрированной серной кислоты. Гидролиз проводили в автоклаве при 1 Ати в течение 30 и 60 минут. После этого измерили количество редуцирующих веществ (РВ) методом Бертрана.

Опыт показал, что гидролиз дробины начинается при pH 2 и ниже. Максимальный выход достигался при значении pH=1. Гидролиз в течении 60 минут показал меньшую эффективность, это связано с образованием продуктов окисления гексоз и пентоз – фурфурола и его производных, глицеральдегида, пирувальдегид и др. [11].

Для определения оптимального соотношения твердой и жидкой фаз была приготовлена серия суспензий объемом 50мл, которые гидролизовали при pH=1 в течение 30 мин. при температуре 120°C.

Таблица 1. Влияние концентрации сухой пивной дробины на выход РВ при гидролизе

Концентрация субстрата, г/л	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
РВ, г/л	11,8	13,4	14,7	16,6	21,1	21,5	22,7	24,6	25,7	29,5	33,7
Выход РВ на 1г субстрата, г	0,24	0,22	0,21	0,21	0,23	0,22	0,21	0,20	0,20	0,21	0,22

При культивировании дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* на гидролизатах, полученных с использованием серной и фосфорной кислот без добавления солей при 25°C в течение 48ч на орбитальном шейкере. Подсчет клеток осуществляли в счетной камере Горяева. pH в гидролизатах доводили 40% раствором NaOH до 5,0. В рамках этого опыта было проведено сравнение гетеро- и гомофазного режимов. Гидролизаты были профильтрованы с помощью воронки бюхнера на бумажном фильтре. Результаты представлены на рисунке 1.

Для оценки влияния гидромодуля на скорость прироста биомассы был проведен аналогичный опыт, гидролиз проводился концентрированной серной кислотой, результаты представлены в таблице 2.

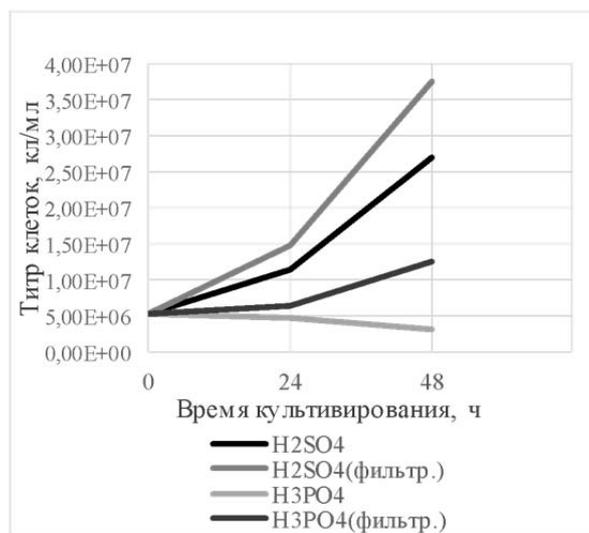


Рис.1. Сравнение гетерофазного и гомофазного режимов культивирования

Таблица 2. Влияние концентрации твердой фазы на скорость роста *S. cerevisiae*

Концентрация твердой фазы, г/л	0 часов		24 часа		48 часов		144 часа	
	РВ, г/л	Титр клеток, 10 ⁶ кл/мл	РВ, г/л	Титр клеток, 10 ⁶ кл/мл	РВ, г/л	Титр клеток, кл/мл	РВ, г/л	Титр клеток, 10 ⁶ кл/мл
50	9,8	0,917	6,2	15,3	6,0	15,8	5,1	23,3
60	11,2	0,917	6,6	11,3	6,4	11,8	5,6	30,8
70	12,3	0,917	8,4	7,75	6,8	6,50	5,6	38,3
80	14,0	0,917	11,6	5,75	9,60	6,50	6,0	43,3
90	17,5	0,917	11,7	3,50	10,0	6,75	6,9	48,3
100	17,6	0,917	11,8	3,25	10,9	6,75	7,4	51,8
110	18,9	0,917	13,1	3,00	11,2	5,75	8,7	45,8
120	20,5	0,917	13,1	2,75	12,0	5,00	8,9	40,8
130	21,4	0,917	14,7	2,75	13,7	3,75	9,7	39,8
140	24,6	0,917	15,3	2,75	15,0	3,50	10,4	39,5
150	28,1	0,917	19,3	2,50	16,0	3,25	11,8	38,8

Выводы

В ходе работы было определено, что максимальный удельный выход биомассы достигается при концентрации пивной дробины 70 г/л и составляет 42,6 мкг дрожжей на 1 г исходной дробины, потребление субстрата при этом составило 54%. Низкая скорость роста микроорганизмов в эксперименте объясняется отсутствием минеральных солей и факторов роста.

Список литературы

1. М.Ю. Павлов В.М.Лагутин. Состояние и перспективы развития российской комбикормовой промышленности [Электронный ресурс]. URL: <http://www.tsenovik.ru/business/articles/mkorm/sostoyanie-i-perspektivy-razvitiya-rossiyskoy-kombikormovoy-promyshlennosti-situation-and-developmen/>(дата обращения: 22.05.2017).
2. White J.S., Yohannan B.K., Walker G.M. Bioconversion of brewer's spent grains to bioethanol // FEMS Yeast Res. 2008. Vol. 8, № 7. P. 1175–1184.
3. ЕМИСС [Электронный ресурс]. URL: <https://fedstat.ru/indicator/40557> (дата обращения: 22.05.2017).
4. Кунце, В. Технология солода и пива [Текст] / В. Кунце; пер. с нем. Г.В. Даркова. – СПб.: Профессия, 2001. – 912 с.
5. Bogar B. et al. Production of α -Amylase with *Aspergillus oryzae* on Spent Brewing Grain by Solid Substrate Fermentation // Appl. Biochem. Biotechnol. Humana Press, 2002. Vol. 102–103, № 1–6. P. 453–462.

6. Е.А. Казмирова., Е.В. Лютова. Технология хлебобулочных изделий, обогащенных компонентами пивной дробины // Вестник молодежной науки. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет», 2016. № 4 (6).
7. Н.Б. Градова. Технология получения многофункциональных кормовых добавок на основе биоконверсии целлюлозосодержащего сырья // Биотехнология реальность и перспективы в сельском хозяйстве. 2013. С. 246–249.
8. Касаткина А.Н. Зерновая дробина как основа для получения биологически активных добавок с пробиотическими свойствами : диссертация ... кандидата биологических наук - Москва, 2008. - 146 с.
9. Васильев А.В. Кислотный и ферментативный гидролиз отходов пивоваренной промышленности / А. В. Васильев, В.И. Панфилов, И. В. Шакир, А.В. Афанасьев, М.А. Цыганков // Химическая технология – 2007. – Т. 8 – №1 – 17–21с.
10. Васильев А.В. Исследование процесса фильтрации ферментационных суспензий на основе кислотных гидролизатов пивной дробины / А. В. Васильев, И. В. Шакир, Т. В. Гусева, В. И. Панфилов // Химическая промышленность сегодня – 2015. – № 1–45–52с.
11. Holgate H.R., Meyer J.C., Tester J.W. Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water // AIChE J. 1995. Vol. 41, № 3. P. 637–648.

УДК 623.19.47

Тур А.В., Епишкина Ю.М., Баурин Д.В., Шакир И.В., Панфилов В.И.

ПОЛНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ КОМПЛЕКСНОГО ГИДРОЛИЗА ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО ШРОТА

Тур Александра Владимировна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, * e-mail: tur.alexandra96@gmail.com

Епишкина Юлия Михайловна, студентка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии,

Баурин Дмитрий Витальевич к.т.н., м.н.с. кафедры биотехнологии,

Шакир Ирина Васильевна, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии,

Панфилов Виктор Иванович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии,

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

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

*Изучено влияние температуры, кислотности среды и времени проведения кислотного гидролиза на выход редуцирующих веществ, прирост биомассы, содержание сырого протеина в биомассе после культивирования дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* на комплексных гидролизатах. Проведена математическая обработка результатов полного факторного эксперимента, полученное линейное уравнение регрессии адекватно эксперименту.*

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

FACTORIAL EXPERIMENT FOR OPTIMIZATION OF DEPROTEINIZED SUNFLOWER MEAL COMPLEX HYDROLYSIS

Tur A.V.*, Epishkina Y.M., Baurin D.V., Shakir I.V., Panfilov V.I.

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

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

*The influence of temperature, acidity and the duration of acid hydrolysis on the yield of reducing substances, the biomass, the content of crude protein in biomass after cultivation of yeast *Saccharomyces cerevisiae* on complex hydrolyzates was studied. Mathematical processing of experimental results was performed. The analysis made it possible to conclude that the linear regression equation is adequate to the experiment.*

Key words: plant raw material, bioconversion, deproteinized sunflower meal, acid hydrolysis, enzymatic hydrolysis, optimization of experiment conditions

Предварительная обработка сырья является одной из стадий биотехнологического процесса и может иметь ключевое значение при интенсификации всего производственного цикла. В данной работе в качестве субстрата для культивирования дрожжей и получения продуктов метаболизма было использовано вторичное сырье, следовательно, возрастает значение этапа предварительной обработки сырья. На примере использования жировых отходов мясоперерабатывающей промышленности [1], отходов переработки кофейных зерен [2], сои [3], пивной дробины [4] показано, что различные способы предварительной обработки сырья позволяют в значительной степени повысить эффективность ферментации, а также эффективность образования продукта. В данной работе определяли условия предварительного кислотного гидролиза депротеинизированного шрота подсолнечника (ДПШ) и проанализировали эффективность культивирования на полученных гидролизатах. ДПШ - ценное лигниноцеллюлозное вторичное сырьё, содержащее от 12,5-19,0% сырого протеина и 39-45% сырой клетчатки и практически не пригоден для использования в кормах в нативном виде [5]. Основной проблемой переработки ДПШ является разрушение полисахаридов (целлюлоза, гемицеллюлоза), лигнина с высоким выходом

редуцирующих веществ и побочным образованием антипитательных веществ для дальнейшего получения микробной биомассы. Для разрушения сложных углеводов проводят последовательно гидролиз - сначала кислотный, затем ферментативный. Исследования, доказывающие целесообразность данного метода были проведены на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева ранее [6]. В результате проведения гидролиза с использованием минеральных кислот образуются как необходимые для генерации культуры штамма *Saccharomyces cerevisiae* моносахариды, так и фурфурол, оксиметилфурфурол, которые являются побочными продуктами гидролиза [7]. Фурфурол является ингибитором роста клеток культуры штамма *Saccharomyces cerevisiae*. Однако существует предположение, что использование инокулятов с высоким содержанием клеток помогает бороться с наличием фурфурола в кислотных гидролизатах. Данное предположение основано на факте переработки (конверсии) фурфурола клетками культуры дрожжей [8]. Для проведения кислотного гидролиза в основном используется серная кислота, так как она является одной из самых выгодных с экономической точки зрения и эффективной с позиции разложения полисахаридов. Фосфорная кислота является менее агрессивной по сравнению с

серной, а значит и концентрация ингибиторов роста микроорганизмов в гидролизатах будет меньше [9]. Было сделано предположение о возможности использования фосфорной и серной кислоты для проведения кислотного гидролиза, что после нейтрализации гидролизатов гидроксидом калия позволило исключить гидрофосафат и дигидрофосфат калия из питательной среды Ридера. Ферментативный гидролиз является более энергетически выгодным и происходит в более мягких условиях по сравнению с кислотным, что приводит к меньшему образованию антипитательных веществ. Ферментативный гидролиз целесообразно проводить полиферментными препаратами, произведённых на основе грибов рода *Trichoderma*, *Geotrichum*, *Aspergillus* [10].

Для проведения двухэтапной обработки на первом этапе гидролиз проводили растворами серной кислоты в автоклаве ВК-75 значение гидромодуля 9; pH, температуру и продолжительность обработки устанавливали в соответствии с планом эксперимента. Необходимое значение pH устанавливали с помощью раствора концентрированной серной кислоты и фосфорной кислоты. Ферментативный гидролиз полученных гидролизатов осуществляли препаратом «*Acclerase 1500*» (Genecor, Финляндия) при температуре 50°C, pH 5,5 и при постоянном перемешивании 500 об./мин.

Для оценки ростовых свойств гидролизатов использована культура дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* из коллекции кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Предварительно pH гидролизатов доводили до $5,5 \pm 0,1$ с помощью раствора гидроксида натрия и калия, после чего инокулировали суточной культурой дрожжей. Накопление биомассы определяли на 48 час роста путем прямого подсчета количества клеток в камере Горяева.

Содержание сырого протеина определяли по методу Кьельдаля путем минерализации высушенных образцов биомассы в установке *Keltrun* с последующей перегонкой с использованием реактива Конвея.

Статистическую обработку данных осуществляли в программе MS Excel. Планирование и обработку экспериментов по плану первого порядка проводили в соответствии [11]. Для определения значимости коэффициентов регрессии дополнительно проводили 4 параллельных измерения в центре плана, на основании которых определяли дисперсию воспроизводимости по формуле (1):

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y}_i - Y_i)^2}{m-1}, \quad (1)$$

где m – число повторных экспериментов.

Далее определяли ошибку j -го коэффициента уравнения при количестве опытов N . Значимость каждого коэффициента определяли с учетом

табличного значения коэффициента Стьюдента по формуле (2):

$$t_j = \frac{|b_j|}{s_{b_j}} > t_{1-p}(f), \quad (2)$$

$$\text{где } s_{b_j} = \frac{S_{\text{воспр}}}{\sqrt{N}}$$

Адекватность полученной модели оценивали с помощью критерия Фишера по формуле (3):

$$F = \frac{s_{\text{ост}}^2}{s_{\text{воспр}}^2}, \quad (2)$$

$$\text{где } s_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{N-l}$$

Определён выход редуцирующих веществ (Y_1) г/л, прирост биомассы (Y_2) кл/мл, содержание сырого протеина в биомассе (Y_3) % в зависимости от условий проведения кислотного гидролиза ДПШ с последующим проведением ферментативного гидролиза и культивирования *S. cerevisiae*. В ходе кислотного гидролиза варьировалось 3 фактора: x_1 – pH гидролиза, x_2 – время проведения гидролиза, x_3 – температура процесса. Факторы и уровни их варьирования приведены в табл.1.

Таблица 1. Факторы и уровни их варьирования

	Факторы	Уровни варьирования		
		-1	0	+1
pH	x_1	2	2,5	3
Продолжительность, час	x_2	0,5	1	1,5
t , °C	x_3	120	126	132

По результатам эксперимента была проведена математическая обработка экспериментальных данных методом полного факторного эксперимента. Были получены следующие уравнения регрессии (4,5,6):

$$Y_1 = 7,35 - 2,04x_1 + 0,32x_2 + 1,73x_3 + 0,4x_1x_2 - 0,69x_1x_3 + 0,3x_2x_3, \quad (4)$$

$$Y_2 = 176875000 - 101125000x_2 + 76375000x_2x_3, \quad (5)$$

$$Y_3 = 23,93 + 4,03x_1 - 3,98x_3 - 4,5x_1x_3, \quad (6)$$

Для проверки адекватности полученных уравнений рассчитали концентрацию редуцирующих веществ, прирост биомассы и содержание сырого протеина по соответствующим уравнениям и на основании полученных данных, определив значение критерия Фишера, заключили, что уравнения регрессии адекватны эксперименту.

На основании полученных уравнений установлено, что на выход редуцирующих веществ оказывают наибольшее влияние значение pH кислотного гидролиза, время проведения гидролиза,

а также совместное взаимодействие этих факторов. При чем приближение к максимальному значению выхода редуцирующих веществ происходит при минимальном значении рН и максимальном значении температуры. На выход биомассы наибольшее влияние оказали время гидролиза, а также совместное взаимодействие факторов времени и температуры. Приближение к максимальному значению выхода биомассы достигалось при минимальном значении продолжительности гидролиза. На содержание сырого протеина оказывали максимальное влияние факторы кислотности и температуры гидролиза, а также совместное действие данных факторов. Максимальный выход сырого протеина достигался при максимальном значении рН и минимальном значении температуры проведения гидролиза.

Гидролизаты, полученные из депротеинизированного подсолнечного шрота, прошедшие обработку в более жестких условиях, отличались более высоким выходом редуцирующих веществ, однако по результатам культивирования выход клеток не превышал $1,0 \cdot 10^7$ кл/мл. По результатам культивирования максимальное количество клеток - $4,1 \cdot 10^8$ кл/мл было достигнуто при культивировании *Saccharomyces cerevisiae* на гидролизатах, полученных в ходе обработки ДПШ при рН 2,0, в течение 0,5 часа, при температуре 120°C. Максимальная концентрация сырого протеина в РУБК - 35% была получена на гидролизатах, в ходе предварительной обработки ДПШ в следующих условиях: рН 2,5, в течение 0,5 часа, при температуре 120°C.

По результатам работы была проведена оценка трех факторов рН гидролиза, время проведения гидролиза, температура процесса на следующие параметры: выход редуцирующих веществ, прирост биомассы, содержание сырого протеина в биомассе. На основании полученных данных подобраны условия для проведения эксперимента второго порядка, с целью подбора оптимальных условий гидролиза депротеинизированного шрота для его использования в качестве компонента питательной среды для культивирования микроорганизмов и получения кормового белкового продукта.

Предварительная обработка вторичных продуктов производства концентратов белка подсолнечника, включающая стадию кислотного и ферментативного гидролиза с последующей биологической конверсией в белковую кормовую добавку, может быть положена в основу комплексной переработки семян подсолнечника.

Список литературы

1. Суясов Н.А., Панфилов В.И., Кареткин Б.А., Васильев А.В., Шакир И.В. Использование ультразвуковой предобработки питательной среды для глубинного гетерофазного культивирования дрожжей // Биотехнология. – 2007. – № 2. – С. 52–56.
2. Башашкина Е.В., Суясов Н.А., Шакир И.В., Панфилов В.И. Биоконверсия отходов производства растворимого кофе в продукты кормового назначения // Экология и промышленность России. – 2011. – № 1. – С. 18–19
3. Смирнова В.Д., Киселева Р.Ю., Шакир И.В., Панфилов В.И. Биотехнологический путь переработки отходов производства соевого белка // Экология и промышленность России. – 2010. – № 5. – С. 14–17.
4. Васильев А.В., Панфилов В.И., Шакир И.В., Афанасьев А.В., Цыганков М.А. Кислотный и ферментативный гидролиз отходов пивоваренной промышленности // Химическая технология. – 2007. – Т. 8. – № 1. – С. 17–21.
5. Баурин Д.В., Катаева Т.С. Оптимизация Условий Кислотного Гидролиза Депротеинизированного Шрота // Успехи В Химии И Химической Технологии: Сб. Науч. Тр. 2013. № 8 (148) (27). С. 115–120.
6. Makarova A.S. Green chemistry for the optimum technology of biological conversion of vegetable waste // Sustainable Production and Consumption. 2017. (10). P. 66–73.
7. Скиба Е.А. Методика определения биологической доброкачественности гидролизатов из целлюлозосодержащего сырья с помощью штамма *Saccharomyces cerevisiae* ВКПМ Y-1693 // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2016. № 1 (16).
8. Taherzadeh M.J. Conversion of furfural in aerobic and anaerobic batch fermentation of glucose by *Saccharomyces cerevisiae* // Journal of bioscience and bioengineering. 1999. № 2 (87). P. 169–174.
9. Nantapipat J., Luengnaruemitchai A., Wongkasemjit S. A comparison of dilute sulfuric and phosphoric acid pretreatments in biofuel production from corncobs World Academy of Science, Engineering and Technology (WASET), 2013.c. 604.
10. Клёсов А. Г. Ферментативный гидролиз целлюлозы // Биоорганическая химия. 1981. № 10 (7).
11. Кареткин Б. А. и др. Факторный эксперимент для оптимизации условий предварительной обработки питательной среды // Фундаментальные исследования. – 2014. – №. 11-1.

УДК 57.576.08

Панкратова Н.А., Табакова Д.А., Гусева Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ E-COLI В РЕАКТОРЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

Панкратова Наталья Александровна: студентка 4 курса факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: natali_p999@mail.ru

Табакова Дарья Александровна: студентка 1 курса магистратуры факультета информационных технологий и управления РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Гусева Елена Владимировна: к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В настоящее время огромное внимание уделяется использованию модифицированной E.coli для получения рекомбинантных белков. В данной статье рассмотрен процесс культивирования E.coli в реакторе периодического действия. Рассмотрено влияние параметров процесса на культивирование.

Ключевые слова: культивирование; Esherichia coli; рекомбинантный белок; биореактор периодического действия

INVESTIGATION OF E-COLI CULTIVATION IN BATCH BIOREACTOR

Pankratova N.A., Tabakova D.A., Guseva E.V.

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

At present time much attention is paid to the use of modified E. coli for the production of recombinant proteins. This article considers the process of E.coli cultivation in batch reactor. The influence of parameters on the cultivation process is considered.

Key words: cultivation; Esherichia coli; recombinant protein; batch bioreactor

Кишечная палочка (лат. *Escherichia coli*) является грамотрицательной палочковидной бактерией и относится к семейству энтеробактерий (лат. *Enterobacteriaceae*) факультативных анаэробов. Это один из самых известных микробов в мире, и он включает в себя различные виды штаммов. Например, комменсальные E.coli безвредны и широко распространены в природе. Кроме того, они также являются нормальными жителями желудочно-кишечного тракта, помогая синтезировать витамины «К», «В», и участвуют в переваривании пищи и всасывании. Другие штаммы вызывают инфекции, которые приводят к заболеванию кишечника (энтеропатогенные, энтеротоксигенные и др. *E.coli*). Существуют патогенные организмы, вызывающие заболевания вне кишечного тракта (экстраинтестинальные кишечные палочки) [1]. Семейство *Enterobacteriaceae* включает в себя как подвижные (жгутиконосные), так и неподвижные (безжгутиковые) роды палочковидных бактерий. Данный род назван по имени немецкого педиатра Теодора Эшериха (Theodor Escherich). Она живет в кишечнике человека и животных и выполняет важные функции в иммунной системе. Эта бактерия обладает возможностью получать энергию двумя способами: с помощью дыхания и путем ферментации с образованием смеси органических кислот. Она служит индикатором фекальных загрязнений, например, в воде. Благодаря своим способностям к различным способам метаболизма бактерии могут адаптироваться к самым разным условиям жизни.

В настоящее время огромное внимание уделяется использованию модифицированной *E.coli* для получения рекомбинантных белков [2, 3]. Экспериментальные исследования по культивированию рекомбинантной *E.coli* были проведены в Научно-исследовательском институте имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи (Москва).

Экспериментальная установка представляет собой ферментер периодического действия рабочим объемом 20 литров фирмы Bioengineering (Швейцария) (рис. 1). Ферментер оснащен магнитной мешалкой с регулируемым числом оборотов, датчиками температуры, pO_2 , pH и уровня пены, портами для отбора проб и донным клапаном для отбора готового продукта. К ферментеру подведены линии греющего пара, воды, сжатого воздуха, который проходит через два стерилизующих воздушных фильтра с клапанами. Перистальтические насосы служат для поддержания определенного уровня pH, засева и подачи подпитки. Перемешивание осуществляется мешалкой с двумя крыльчатками с шестью лопастями каждая. Аэрация производится при помощи барботера, который обеспечивает оптимальное распределение воздуха. В ферментере на стенках закреплены четыре отбойники для повышения эффективности перемешивания. В процессе культивирования проводится автоматический непрерывный контроль процесса при помощи программного обеспечения BioSCADA.



Рис. 1 Ферментер периодического действия NLF (компания Bioengineering, Швейцария), (б) - Геометрические размеры и конструкция мешалки, (мм)

В качестве питательной среды была использована среда LB (Luria-Bertani), состоящая из хлористого натрия, триптона, дрожжевого экстракта, KN_2PO_4 и $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$, растворенных в очищенной воде. Среда была приготовлена в объеме 19 л и стерилизована непосредственно в ферментере перед засевом биосуспензии.

Стерилизация ферментера осуществляется автоматически (для этого необходимо выставить нужные параметры) при $(121 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 45 минут. Параллельно с ферментером стерилизуются фильтры входящего и выходящего воздуха.

В качестве пеногасителя использовали разбавленную в 10 раз эмульсию силиконового пеногасителя. В процессе культивирования происходила периодическая подпитка раствором глюкозы. Кроме того, в ферментёр добавляли раствор антибиотика перед засевом.

Процесс культивирования *Escherichia coli* проводился при температуре 37°C , аэрации 20,0 л/мин. Начальные значения pH среды и скорости перемешивания составили, соответственно, 7,2 и 250 об/мин.

Продолжительность процесса составила 8 часов. Время окончания процесса определялось по значению оптической плотности среды (рис.2). Посевную среду подавали с помощью перистальтического насоса. Значение pH среды поддерживалось автоматически по заданной программе, используя 10% раствор аммиака, с помощью перистальтического насоса.

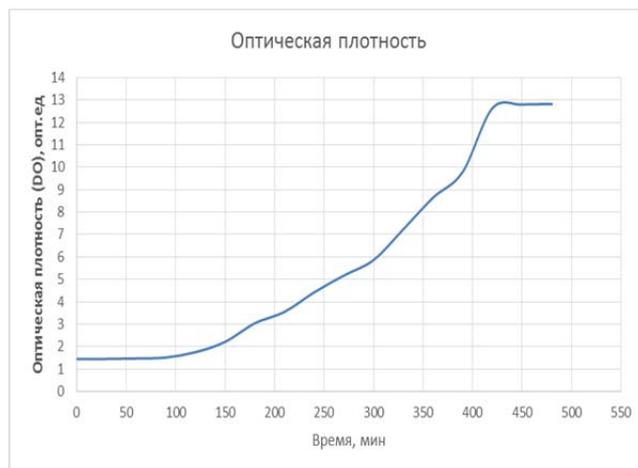


Рис. 2. Зависимость DO *Escherichia coli* от времени культивирования

Кислородный датчик определяет концентрацию растворенного кислорода, если она ниже 30%, скорость перемешивания увеличивают на 50 об/мин. Пробы для определения оптической плотности отбирали каждые 30 минут и измеряли на спектрофотометре марки ФОТОМЕТР КФК-3 в кювете при длине волны 630 нм. В качестве нулевой пробы была использована питательная среда, разбавленная водой очищенной в 10 раз (объем пробы 2 мл). Для измерения оптической плотности проба культуральной жидкости также была разведена водой очищенной в 10 раз (объем пробы 2 мл). Процесс культивирования продолжался до прекращения прироста оптической плотности в двух последовательных пробах через час. После этого культуральная жидкость передается на концентрирование. Время ее хранения не должно превышать 24 часа.

Для определения количества накопленного внутриклеточного белка были отобраны пробы (20 мл) культуральной жидкости из ферментера. Пробы центрифугировали при 14000 об/мин, собранный осадок был заморожен в морозильной камере при минус $(18 \pm 1)^\circ\text{C}$ для дальнейшего проведения анализа наличия белка с помощью электрофореза.

Список литературы

1. Решедько Г.К. *Escherichia coli* как возбудитель зоокомиальных инфекций в ОРИТ/ Решедько Г.К., Щербников А.Г., Морозов М.В., Решедько Л.А. // Болезни и возбудители. – 2011. – Т.13, № 4. – Стр. 314-321.
2. Rosano G.L. Recombinant protein expression in *Escherichia coli*: advances and challenges/ Rosano G.L., Ceccarelli E.A. // *Frontiers in Microbiology*. – 2014. – 17 p.
3. Baolei Jia and Che Ok Jeon. High-throughput recombinant protein expression in *Escherichia coli*: current status and future perspectives/ Jia B., Jeon C.O. // *Open Biology*. – 2017. – 17 p.

УДК 661.183.2

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКСИДЕЛЬНОГО РАСПАДА ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕЙЧИК

Зо Е Найнг, докторант кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии; e-mail:

klouch@muctr.ru; тел. 8-499-978-89-01;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Для экономики Республики Союз Мьянма актуальна оценка возможности использования ископаемых углей отечественных месторождений для производства, в частности, углеродных адсорбентов. Важную исходную информацию для такой оценки обеспечивает привлечение термографических испытаний. В работе освещены результаты таковых приготовленного в виде порошка фракции менее 400 мкм представительного образца угля месторождения Тейчик, на основании которых сформулированы рекомендации относительно температурной области целесообразного воздействия на названный уголь при его термолитизе с целью получения карбонизированного продукта.

Ключевые слова: ископаемый уголь месторождения Тейчик; термография; рекомендации относительно температурного воздействия при термолитизе

PECULIARITIES OF THERMOLYTIC AND THERMO-OXIDATIVE DISASSIMILATION OF FOSSILIZED COAL

Zaw Ye Naing, Klushin V.N.

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

For the economy of The Republic of The Union of Myanmar it is essential to evaluate the possibilities of use of fossilized coals from local fields, in particular for the production of carbonic absorbents. Important source information for such evaluation is provided by the means of thermographic tests. This work shows the results of such tests based on powder granularity of less than 400 microns of the representative specimen from Tykyit field. Based on these tests, recommendations on necessary effect on above indicated coal upon its thermolysis with the target of obtaining of carbonized product.

Key words: fossilized coal; thermography; recommendations regarding the temperature influence during thermolysis

Среди задач национальной экономики Республики Союз Мьянма одной из актуальных является оценка пригодности ископаемых углей месторождений этой страны в качестве сырья для производства товарной продукции в виде коксов, полукоксов, углеродных адсорбентов и ряда других материалов [1, 2]. Практически важную предварительную информацию для осуществления такой оценки обеспечивает использование термического анализа представительных образцов названного сырья [3]. Результаты такого анализа представительного образца угля месторождения, находящегося в районе г. Тейчик, полученные с использованием дериватографа Q-1200 венгерского производства (фирма MOM, г. Будапешт), иллюстрируют термограммы, представленные на рис. 1.

Испытания выполнены с порошком частиц угля фракции менее 1 мм в токе баллонного азота повышенной чистоты и в условиях ограниченного доступа воздуха при интенсивности нагревания образца ~9 оС/мин. до температур, близких 900 °С.

Чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА составляла 1/10. Размер шкалы ТГ термограмм составляет 500 мг.

Данные термограммы испытанного образца, нагретого в атмосфере азота, свидетельствуют, что потеря им массы (~21 мг или 2,74 %), очевидно связанная с удалением влаги, происходит в интервале температур ~40-105 оС. Выше ~105 оС согласно кривой ТГ1 интенсивность потери образцом массы вплоть до ~185 оС максимальна и составляет ~90 мг или 11,73 %. На участке ~185-280 оС интенсивность потери образцом массы резко сокращается, соответствуя ее убыли в размере ~32,5 мг или 4,24 %. В интервале температур ~280-420 оС убыль массы (~37,5 мг или 4,89 %) вновь ускоряется, а затем вплоть до 850 оС прогрессивно и плавно замедляется, составляя ~215 мг или 28,02 %. Таким образом, в результате четырехступенчатой деструкции образец теряет ~396 мг или 51,61 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, представил собой

сократившие начальные размеры крупинки и пыль. Он составил $\sim 301,8$ мг или 39,33 % начальной массы образца, указывая на высокую (более 50 %) усадку материала, приобретшего в верхнем слое серо-коричневый цвет продуктов озоления, но ниже сохранившего черный цвет. Разница между потерей массы образца, констатированной по его остаточному весу в остывшем тигле прибора, и таковой, фиксированной кривой ТГ1 термограммы, составляет $465,5 - 396 = 69,5$ мг, что указывает на продолжающийся процесс деструкции раскаленного остатка материала при его остывании в печи дериватографа.

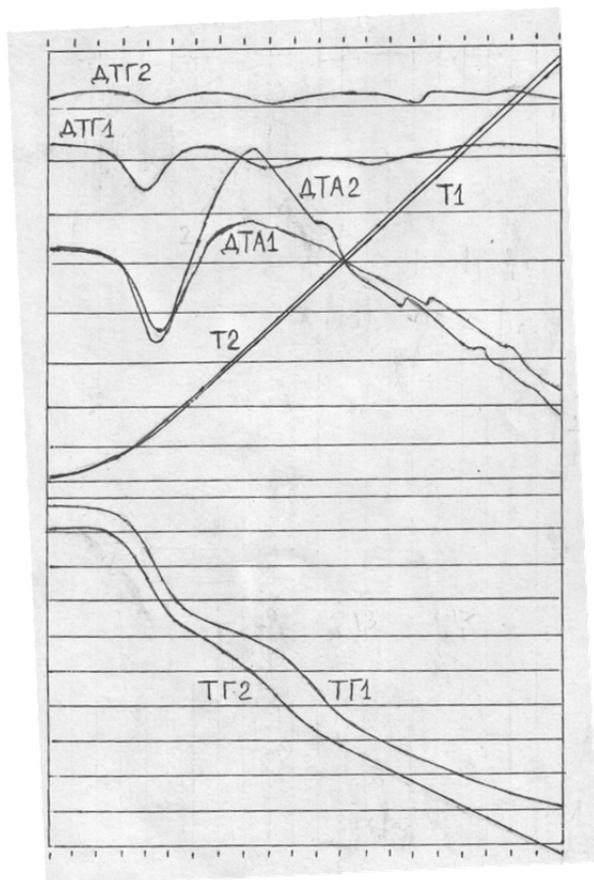


Рис. 1. Термограммы ископаемого угля месторождения Тейчик в атмосферах азота (1, навеска 767,3 мг) и воздуха (2, навеска 737,5 мг)

Кривая ДТГ1, имеющая отклонения вниз от основной линии с достаточно четко выраженными минимумами при ~ 120 , 400 и 595 °C, подтверждает охарактеризованный выше трехступенчатый характер термической деструкции испытуемого образца.

Табл. 1 характеризует потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °C.

Таблица 1. Значения потери массы ископаемого угля (Δ , % от начальной) при различных температурах (t , °C) его нагревания в атмосфере азота

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~ 900
Δ	2,6	15,0	19,5	29,3	34,4	43,0	47,5	50,1	54,7

Кривая ДТА1 демонстрирует в интервале температур от комнатной до ~ 180 °C существенный эндотермический эффект с четким минимумом при ~ 150 °C, перекрываемый также существенным и имеющим абсолютный максимум при ~ 350 °C экзотермическим превращением в области ~ 180 - 500 °C. Нисходящая ветвь этого экзотермического эффекта имеет слабый перегиб при ~ 480 °C и плавно трансформируется в районе ~ 500 °C в эндотермическое превращение, продолжающееся до конца испытания и характеризующееся рядом перегибов при ~ 610 , 620 , 720 , 760 и 815 °C.

Совокупность охарактеризованных фактов позволяет констатировать, что область термического воздействия на образец в температурном интервале ~ 20 - 500 °C связана с удалением влаги и наиболее летучих продуктов его термической деструкции, приводящим к более глубокому обуглероживанию обрабатываемого материала. При температурах выше ~ 500 °C имеют место эндотермические превращения остатка с повышенным содержанием углерода, приводящие к его дальнейшему обезуглероживанию и, вероятно, формированию пористой структуры [4].

Условия ограниченного (стесненного) доступа воздуха в находящийся в тигле прибора угольный порошок характеризуемого образца существенно меняют картину термоокислительного распада по сравнению с пиролитической деструкцией.

Кривая ТГ2 демонстрирует небольшую убыль массы практически с началом нагревания образца, приводя к ее потере в размере ~ 5 мг ($\sim 0,68$ %) к ~ 75 °C, когда распад приобретает максимальную интенсивность, составляя к ~ 170 °C еще ~ 90 мг ($\sim 12,2$ %). На участке ~ 170 - 280 °C интенсивность потери массы несколько падает (убыль соответствует ~ 40 мг или $\sim 5,42$ %), а в интервале ~ 280 - 440 °C вновь возрастает, обеспечивая убыль массы в размере ~ 120 мг ($\sim 16,27$ %). В области ~ 440 - 490 °C скорость убыли веса прогрессивно замедляется, обуславливая потерю еще ~ 40 мг ($\sim 5,42$ %), а затем демонстрирует до конца нагревания линейную интенсивность потери массы в размере ~ 170 мг ($\sim 23,05$ %). Таким образом, в данном случае образец характеризует шестиступенчатая деструкция, в результате которой он теряет ~ 465 мг или 63,05 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, так же представил собой крупинки и пыль сократившихся размеров. Он составил $\sim 148,6$ мг или 36,05 % начальной массы образца, демонстрируя а высокую (около 75 %) усадку материала, приобретшего в верхнем слое грязно-бежевый цвет продуктов окисления, но ниже так же сохранившего черный цвет. Разница между остаточной массой образца по данным кривой ТГ1 термограммы и его массой в остывшем тигле прибора составляет $272,5 - 148,6 = 123,9$ мг (16,8 %),

свидетельствуя о продолжающейся при остывании раскаленного остатка его деструкции.

Кривая ДТГ2 фиксирует ряд отклонений вниз от основной линии в соответствии с охарактеризованными изменениями кривой ТГ2.

Табл. 2 отражает потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °С.

Табл. 1. Значения потери массы ископаемого угля (Δ , % от начальной) при различных температурах (t , °С) его нагревания в условиях ограниченного доступа воздуха

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~900
Δ	6,8	14,9	21,0	32,2	42,0	46,8	52,9	59,7	69,2

Сопоставление данных табл. 1 и 2 указывает на вполне очевидную закономерность: потеря образцом массы в окислительной среде больше таковой в защитной атмосфере.

Зависимость от температуры кривой ДТА2 в области до ~200 °С практически идентична таковой для кривой ДТА1. Однако выше этой температуры при сохранении общей тенденции развития обеих кривых имеются значительные отличия. Кривую ДТА2 характеризует экзотермическое отклонение с четко выраженным максимумом при ~350 °С и нисходящей его ветвью с рядом перегибов при ~430, 475, 500, 535, 635, 645, 730 и 820 °С. Эти особенности кривых ДТА наряду с таковыми кривых ТГ указывают на различия в механизмах процессов термической и

термоокислительной деструкции характеризуемого угля.

Наряду с изложенным выше фактами полученные данные позволяют ориентировочную оценку как последствий несанкционированного поступления воздуха в реактор пиролиза ископаемого угля, так и уровня температурного воздействия на этот материал при его пиролизе с конечной целью получения углеродных адсорбентов и часто необходимым при этом предварительном окислении [5].

Список литературы

1. Колокольцев С. Н. Природные энергоносители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча. –М.: ЛЕНАНД, 2017. – 224 с.
2. Получение углеродных материалов. <http://www.studfiles.ru/preview/578077> (дата обращения 11.02.2017).
3. Топор Н. Д., Огородова Л. Н., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. – 190 с.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева Л.: Химия, 1984. – 215 с.
5. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, pp. 129-132.

УДК 661.183.2

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

ХАРАКТЕР ДЕСТРУКЦИИ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАЛЕЙВА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Зо Е Найнг, докторант кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии, e-mail: klouch@muctr.ru; тел. 8-499-978-89-01;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Выявление перспективных направлений использования ископаемых углей месторождений Республики Союз Мьянма имеет существенное значение для национальной экономики. В условиях отсутствия необходимых сведений данного плана об угле месторождения Калейва получению необходимой информации способствует его термографическое исследование. По результатам последнего, полученным в работе, охарактеризованы особенности деструкции этого сырья в защитной и окислительной атмосферах и сделаны предложения о величине температурного порога его обработки, ориентированной на производство углеродных адсорбентов.

Ключевые слова: ископаемый уголь, термография, температурный порог пиролитического воздействия с целью получения углеродных адсорбентов

CHARACTERISTICS OF DESTRUCTION OF FOSSILIZED COAL OF KALEWA FIELD UPON HEATING

Zaw Ye Naing, Klushin V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

Moscow, Russia, Miussskaya sq. 9, 125047 Moscow, Russia

Determination of perspective ways of in usage of fossilized coals from the fields of The Republic of the Union of Myanmar has significant meaning for the national economy. Taking into consideration the lack of the information about the coal plan from the Kalewa field, it is essential to perform the thermographic research to obtain such information. According to the results of this research performed the following peculiarities were determined: peculiarities of destruction of the raw material in security and in oxidative atmospheres; also the assumptions of temperature threshold of the coal processing, oriented on carbonic absorbent production.

Key words: fossilized coal; thermography; temperature threshold of pyrolytic effect with respect of carbonic absorbent production

Обоснование перспективных, не топливных направлений переработки ископаемых углей месторождений Республики Союз Мьянма имеет существенное значение для национальной экономики. Наряду с этим в доступных источниках научно-технической информации отсутствуют какие-либо сведения о технических характеристиках ископаемых углей названных месторождений (в частности, месторождения, находящегося вблизи г. Калейва), требуемые, например, согласно [1]. Получению существенных данных этого плана способствуют термографические исследования. С этой целью нами с привлечением дериватографа Q-1200 (фирма MOM, Венгрия, Будапешт) изучены процессы термической и термоокислительной деструкции представительного образца ископаемого угля названного месторождения. Полученные результаты отражает информация рис. 1. Использованный для исследования объект представлял собой фракцию угольных частиц размером 0,05-1 мм с небольшим количеством пылевидных включений. Скорость подъема температуры в тигле с испытуемым образцом была близка 9 °С/мин, время испытаний составляло около 100 мин, чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА – 1/10. Для обеспечения в печи прибора атмосферы, близкой к инертной, в нее перед началом испытания и в его процессе подавали небольшой контролируемый поток баллонного азота повышенной чистоты.

Температурные кривые Т обеих термограмм не имеют каких-либо существенных отличий от обычных.

Кривую ТГ1 термограммы рис. 1, полученной в атмосфере азота, характеризует сравнительно простая форма. Начиная от комнатной температуры до ~45 °С изменения массы образца практически отсутствуют. Выше этой температуры образец начинает прогрессивно, хотя и сравнительно медленно, терять массу. Размер этой потери к ~80 °С составляет около 12 мг (~1,62 %). При ~80 °С разложение образца прогрессивно ускоряется до ~135 °С, когда ускорение трансформируется, напротив, в прогрессивно возрастающее торможение вплоть до ~290 °С. На отрезке ~80-290 °С образец теряет еще примерно 10,55 % своей массы (~78 мг). Начиная с ~290 °С и вплоть до ~460 °С термический распад образца характеризует наибольшая интенсивность (здесь потеря массы составляет около 115 мг или ~15,56 %). В районе ~460 °С интенсивность характеризуемого распада начинает прогрессивно сокращаться приблизительно до 740 °С, приобретая затем монотонность до самого завершения нагревания. На температурном отрезке ~460-740 °С величина разложения образца близка 99 мг (~13,4 %). На своем завершающем линейном участке (выше ~740 °С) кривая ТГ1 указывает на дополнительную деструкцию образца величиной ~43 мг (~5,82 %). Таким образом, суммарный распад образца в охарактеризованных условиях составляет ~345 мг (~46,68 %).

Кривая ДТГ1 рассматриваемой термограммы свидетельствует наличием соответствующих ее отклонений от основной линии (с минимумами при ~149, 400, 580 и 730 °С) о достоверности сделанных выше заключений о ступенчатом характере кривой ТГ1.

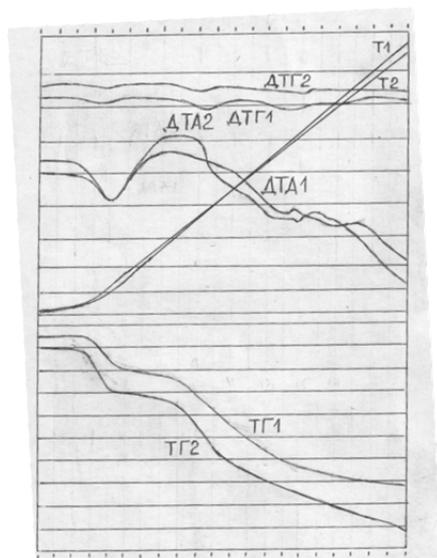


Рис. 1. Термограммы ископаемого угля месторождения Калейва в атмосферах азота (1, навеска 739,1 мг) и воздуха (2, навеска 681,2 мг); шкала ТГ 500 мг

Анализ кривой ДТА1 этой же термограммы позволяет констатировать сложность тепловых явлений, сопряженных с процессом термической деструкции испытанного образца. Фиксированный этой кривой эндотермический эффект с минимумом при ~ 145 оС, связанный с удалением влаги, в области более высоких температур перекрывает достаточно обширный (растянутый по времени и температуре) тепловой эффект противоположного знака. Это экзотермическое проявление характеризует абсолютный максимум при ~ 295 оС и два перегиба, соответствующие ~ 400 и 505 оС, на его нисходящей ветви. Последняя при ~ 610 оС фиксирует новую и сравнительно небольшую экзотермику с абсолютным максимумом при ~ 620 оС. При более высоких температурах это экзотермическое проявление имеет достаточно комплексный характер, о чем свидетельствует целый ряд перегибов кривой ДТА1, сопряженных с изменениями формы кривой и длительности во времени отдельных характерных участков ее зависимости от температуры.

Другая термограмма рис. 1 характеризует результаты испытания, выполненного в условиях стесненного доступа атмосферного воздуха к образцу угля, нагреваемого в тигле, находящемся в печи прибора.

Кривая ТГ2 этого рисунка в интервале температур от комнатной до ~ 75 оС демонстрирует небольшую и практически монотонную потерю образцом массы в размере ~ 5 мг или $0,73\%$. В области ~ 75 - 140 оС убыль массы прогрессивно ускоряется, составляя еще ~ 55 мг или $8,07\%$. Далее до ~ 280 оС падение массы существенно и почти равномерно замедляется, достигая ~ 30 мг ($\sim 4,40\%$). Выше ~ 280 оС вплоть до ~ 430 оС сокращение массы вновь прогрессивно возрастает, составляя ~ 105 мг ($\sim 15,41\%$). В интервале ~ 430 - 535 оС это сокращение опять плавно замедляется, добавляя к убыли массы еще ~ 85 мг или $\sim 12,48\%$. Выше ~ 535 оС вплоть до завершения испытания прибор фиксирует равномерную потерю образцом массы в размере ~ 135 мг ($\sim 19,82\%$).

Таким образом, суммарная убыль массы образца в процессе нагревания составляет ~ 360 мг или $\sim 52,85\%$. Остаток массы материала в остывшем тигле

представлен $162,8$ мг или $\sim 23,90\%$. Следовательно, сумма масс убыли образца в весе при нагревании и остатка в тигле равна $162,8+360=522,8$ мг ($\sim 76,75\%$), что указывает на продолжившуюся потерю образцом массы при его остывании до комнатной температуры.

Кривая ДТГ2 рис. 1 четко подтверждает изменения интенсивности потери образцом массы, фиксированные кривой ТГ2.

Линия ДТА2 в начале нагрева образца демонстрирует четко выраженное эндотермическое отклонение с минимумом при ~ 135 оС, перекрываемое экзотермическим довольно растянутым эффектом (отклонением) с максимумом при ~ 330 оС. Нисходящую ветвь этого эффекта характеризуют перегибы при ~ 420 , 435 , 445 , 510 , и 540 оС, завершаемые при ~ 635 оС небольшой экзотермикой с максимумом при ~ 665 оС, в свою очередь перекрываемой очередной эндотермикой с перегибом при ~ 730 оС и уже не определяемым минимумом.

Сопоставление данных обеих анализируемых термограмм позволяет констатировать общую схожесть характера изменения с температурой зависимостей ТГ, ДТГ и ДТА, фиксированных в атмосферах азота и стесненного доступа воздуха к нижним слоям порошка угля, помещенного в тигель печи прибора. Наряду с этим указанные зависимости обеих термограмм характеризуют и существенные различия. Так, в частности, согласно термогравиметрическим кривым, схожие по форме их отдельные отрезки различаются длительностью во времени (температурами начала и завершения), расположением (по отношению ко времени и температуре эксперимента) точек перегиба, интенсивностью разложения испытуемого угля и, как следствие, величинами (степенями) разложения и выхода остатка. Существенны и отмеченные выше особенности кривых дифференциального термического анализа обеих термограмм, свидетельствующие о сложности и различии механизмов термической и термоокислительной деструкции характеризуемого угля в названных атмосферах.

Следует подчеркнуть, что переработка некоторых ископаемых углей в углеродные адсорбенты требует их предварительного окисления [2]. В этой связи предоставляемые выполненными термографическими испытаниями результаты позволяют заключить, что целесообразным для изучения этого процесса температурным интервалом является область от ~ 200 до 300 оС. Другой практической рекомендацией, ориентированной на получение из характеризуемого сырья активных углей, является заключение о целесообразности исследования процесса его пиролиза в области температур, нижняя граница которой близка 500 оС.

Список литературы

- ГОСТ 25543-88. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
- Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимического производства // Кокс и химия, 2011, № 4, с. 39-42.

УДК 661.7.002.3

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

ТЕРМОГРАФИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА И РАЦИОНАЛЬНОГО УРОВНЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОТХОДЫ И ИХ КАРБЕНИЗАТЫ

Зин Мое, аспирант кафедры промышленной экологии;

Наинг Линн Сое, аспирант кафедры промышленной экологии;

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии; e-mail: klouch@muctr.ru; тел. 8-499-978-89-01;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Установлен характер равномерно возрастающего термического воздействия в атмосферах азота и стесненного доступа воздуха на растительные отходы предприятий Республики Союз Мьянма в виде фрагментов железного дерева и оболочек семян манго. Полученные данные позволяют выбор уровня температур, необходимых для пиролиза этого сырья и активации водяным паром его целевых продуктов с целью получения активных углей.

Ключевые слова: отходы обработки железного дерева и консервирования плодов манго; термография; оценка температур пиролиза сырья и активации карбонизатов водяным паром; получение углеродных адсорбентов

THERMOGRAPHIC EVALUATION OF THE CHARACTER AND RATIONAL LEVEL OF THERMAL EFFECTS ON AGRICULTURAL WASTES AND THEIR CARBONIZATES

Zin Moe, Naing linn Soe, Saw Win Myint, Klushin V.N

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russia, 125047, Moscow, Miusskaya square, home 9

Established character of uniform increasing thermal effects in nitrogen string and cramped air access to the agricultural waste of the Republic of the Union of Myanmar in the form of fragments of iron-wood and mango seeds shell. The data obtained allows the choice of the temperature level required for the pyrolysis of this raw material and the activation of its target products with water vapor in order to obtain activated carbon.

Key words: waste of processing of an iron-wood and canning of mango fruits; thermograms; evaluation of pyrolysis temperatures of raw materials and activation of carbonizates by water vapor; production of carbon adsorbents

Исследованиям целесообразности и эффективности вовлечения в материальное производство разнообразных растительных отходов по различным направлениям (в частности, для получения углеродных адсорбентов типа активных углей) во многих случаях способствует изучение характера их поведения в различных атмосферах под воздействием температуры. Средством, широко используемым с этой целью, является термография [1], обеспечивающая достаточно быстрое получение необходимой информации.

Авторами с привлечением дериватографа марки Q-1200 фирмы МОМ (Венгрия, г. Будапешт) получены термограммы размолотых до частиц с поперечниками менее 400 мкм порошков железного

дерева и оболочек семян манго – практически не утилизируемых отходов соответственно мебельных производств и консервных предприятий, в значительных объемах образующихся в Республике Союз Мьянма, а также обуглероженных остатков пиролиза этих материалов – карбонизатов и целевых продуктов активации последних водяным паром.

Полученные термограммы, характеризующие результаты воздействия на названные материалы равномерного нагревания с интенсивностью около 9 °С/мин в атмосферах баллонного азота повышенной чистоты и стесненного доступа атмосферного воздуха, представлены сгруппированными по сырьевому признаку на рис. 1-4.

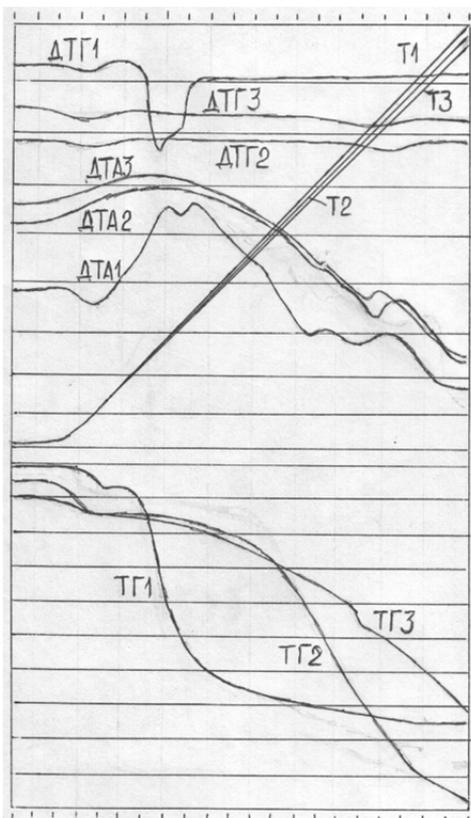


Рис. 1. Термограммы фрагментов оболочек семян манго (1, навеска 458,8 мг, шкала ТГ 500 мг) и полученных из них карбонизата (2, навеска 368,2 мг, шкала ТГ 200 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 286,2 мг, шкала ТГ 100 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

Анализ данных термограмм рис. 1 свидетельствует о наиболее значительных отличиях в термическом поведении в защитной атмосфере исходного сырья в сравнении с таковым полученных из него карбонизата и активного угля парогазовой активации, на что указывают виды кривых ТГ, ДТГ и ДТА. В отличие от характерных особенностей названных кривых для оболочек семян манго, отмеченных в работе [2], такие кривые для полученных из них карбонизата и активного угля весьма близки по форме, хотя, в свою очередь, также имеют некоторые существенные отличия, выражающиеся, в частности, в существенном сдвиге по температуре и времени перегибов на нисходящих ветвях кривых ДТА и кривых ТГ.

Столь же существенны различия названных кривых термограммы рис. 2 оболочек семян манго, нагреваемых в условиях ограниченного доступа воздуха, от представленных здесь же аналогичных зависимостей от температуры и времени для указанных продуктов их пиролиза и активации, являющихся гораздо более схожими между собой по форме. Так, в частности, нисходящую ветвь кривой ДТА2 характеризует значительное число перегибов, что не свойственно таким же участкам кривых ДТА1 и ДТА3.

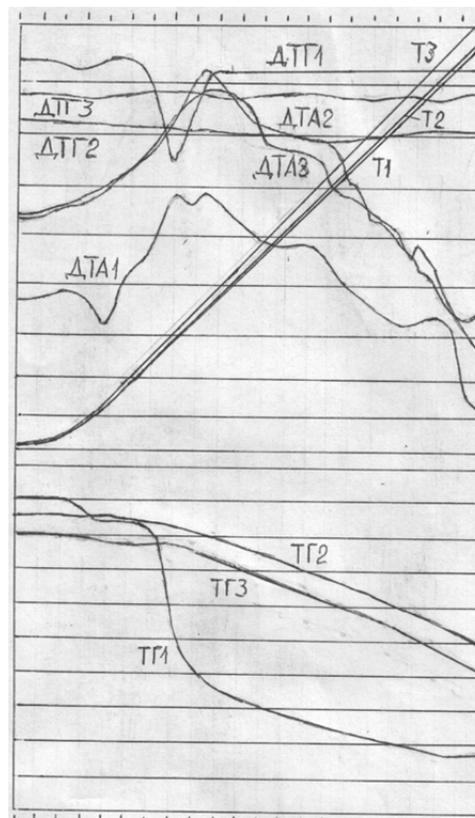


Рис. 2. Термограммы фрагментов оболочек семян манго (1, навеска 377,2 мг, шкала ТГ 500 мг) и полученных из них карбонизата (2, навеска 389,9 мг, шкала ТГ 500 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 320,3 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

Для отходов железного дерева, характеризуемых термограммами рис. 3 и 4, рассматриваемые различия также существенны, хотя выражены менее резко, чем в случае оболочек семян манго.

В защитной атмосфере, как видно из рис. 3, кривые термограммы сырья, детально освещенные в работе [3], характеризует ряд отличий от достаточно схожих между собой рассматриваемых показателей полученных на его основе карбонизата и активного угля. Среди последних наиболее существенны различия форм кривых ДТА при сравнительной близости тенденций хода кривых ТГ.

Примерно аналогичная термографическая картина имеет место и при нагревании порошков железного дерева и его производных в атмосфере стесненного доступа воздуха, на что указывают данные рис. 4. Однако в этом случае при большей, чем в защитной атмосфере, близости форм кривых ТГ2 и ТГ3 формы кривых ДТА2 и ДТА3 также имеют большее сходство формы.

Следует подчеркнуть и характеризуемую рис. 1-4 общую тенденцию зависимостей от температуры и времени в обеих атмосферах кривых ТГ, ДТГ и ДТА исследуемых отходов как объектов растительного происхождения.

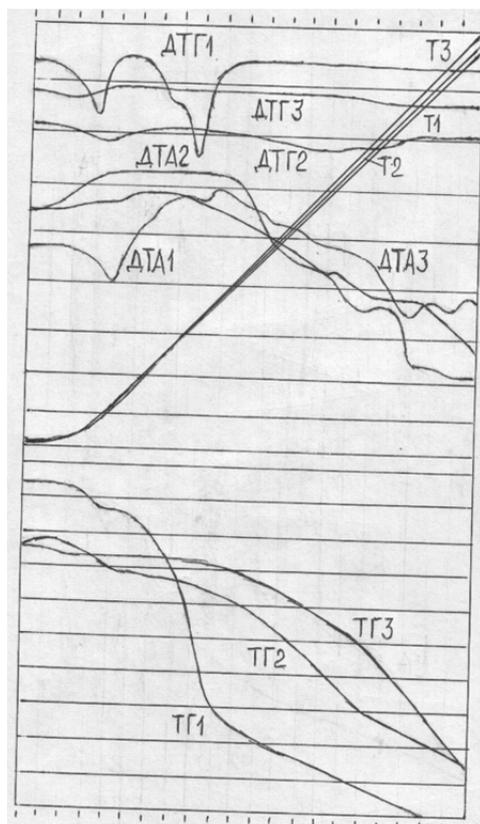


Рис. 3. Термограммы порошков железного дерева (1, навеска 354,4 мг, шкала ТГ 200 мг) и полученных из него карбонизата (2, навеска 455,0 мг, шкала ТГ 200 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 148,7 мг, шкала ТГ 100 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

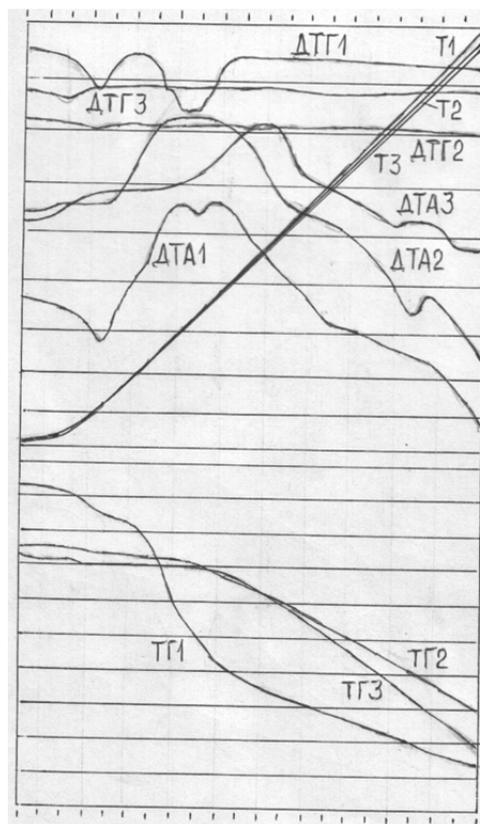


Рис. 4. Термограммы порошков железного дерева (1, навеска 388,0 мг, шкала ТГ 500 мг) и полученных из него карбонизата (2, навеска 476,0 мг, шкала ТГ 500 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 112,8 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

Полученные данные послужили основанием для выбора целесообразных температурных областей воздействия на сырьевые материалы и их карбонизаты при изучении процессов пиролиза сырья и активации его твердых продуктов водяным паром, а также для примерной количественной оценки выхода целевых продуктов этих операций в зависимости от температуры процесса.

Список литературы

1. Топор Н.Д., Огородова Л.Н., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. – 190 с.

2. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Анализ процессов термической и термоокислительной деструкции отходов консервирования плодов манго // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химии и химической технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 64-66.
3. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Термографическое исследование отходов производства мебели // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Успехи в химии и химической технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 67-69.

УДК 661.183.2

Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ХАРАКТЕР ДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ УРОЖАЯ СЛИВ И ВЫРАЩИВАНИЯ ХЛОПЧАТНИКА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Мин Тху, аспирант кафедры промышленной экологии;

Мьят Мин Тху, аспирант кафедры промышленной экологии;

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии, e-mail:

klouch@muctr.ru;

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Изложены впервые полученные результаты термографического исследования в атмосферах азота и стесненного доступа воздуха фрагментов косточек слив и стеблей хлопчатника - отходов консервных предприятий и сбора урожая хлопка Республики Союз Мьянма. Сформулированы рекомендации о целесообразных температурных границах воздействия на отходы при исследовании процессов их пиролиза и активации получаемых пиролизом карбонизатов водяным паром с целью получения активных углей.

Ключевые слова: отходы косточек сливы и выращивания хлопка; термография; области температурного воздействия при исследовании пиролиза отходов и активации карбонизатов водяным паром; активные угли.

THE NATURE OF DESTRUCTION OF WASTE RECYCLING OF CROP DRAINING AND CULTIVATIO OF COTTON UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE

Min Thu, Myat Min Thu, Saw Win Myint, Kluchin V.N.

Russian chemical-technological university D.I. Mendeleev, Moscow, Russia, 125047, Moscow, Miusskaya pl., H.9

Present for the first time received the result of thermographic analysis in atmospheres of nitrogen and restrained air access fragments of bones plums, and stalks of cotton – waste canneries and harvest flakes of the Republic of the Union of Myanmar. Formulated recommendations about the appropriate temperature limits of the exposure of waste in the study of the processes of pyrolysis and activation obtained by the pyrolysis of carbonization water vapor with the aim of obtaining activated carbon.

Key Words: waste of bones plums and cultivation of cotton; thermographic; region of temperature effects in the study of pyrolysis of waste and steam activation of carbonizate; activated carbon.

Утилизация отходов растительного происхождения становится все более насущной задачей национальной экономики Республики Союз Мьянма. Среди них, в частности, требует разработки обоснованного решения проблема эффективного использования практически не находящихся сколько ни будь квалифицированного применения твердых остатков консервирования плодов слив (в виде фрагментов косточек) и таковых возделывания (выращивания) хлопка (в виде газа-паи – стеблей и корневищ растений). Одним из перспективных направлений утилизации этих отходов, как свидетельствуют источники доступной научно-технической информации [1-3], является получение на их основе достаточно важной, дефицитной и дорогостоящей продукции в виде активных углей.

Наиболее технически простой технологией производства этих адсорбентов, сравнительно легко реализуемой в условиях страны, является технология парогазовой активации карбонизатов, получаемых пиролизом названных отходов. Ценные сведения о необходимых для выполнения исследований областях термического воздействия на указанные отходы при их пиролизе и на получаемые пиролизом карбонизаты при их активации водяным

паром обеспечивает термический анализ, достаточно быстро осуществляемый с привлечением специального исследовательского оборудования. Для получения результатов термографии названных материалов авторами настоящей работы использован дериватограф венгерского производства (фирмы МОМ, г. Будапешт) марки Q-1200. Исследования выполнены при нагревании образцов в виде порошков крупность менее 400 мкм до температур, близких 900 °С, с интенсивностью ~9 °С/мин.

На рис. 1 и 2 сопоставлены полученные в защитной атмосфере и атмосфере стесненного доступа воздуха термограммы освобожденных от ядер и измельченных фрагментов сливовых косточек и приготовленных из них карбонизатов. Вид кривой ТГ1 рис. 1 является типичным для термической деструкции материалов растительного происхождения [4]. В указанной температурной области (~20-900 °С) ее характеризуют 4 стадии деструкции, а количественная обработка позволяет осуществить оценку потери образцом массы в различных температурных интервалах и сделать заключение о целесообразности изучения процесса пиролиза косточек сливы в температурной области с минимальным уровнем около 500 °С.

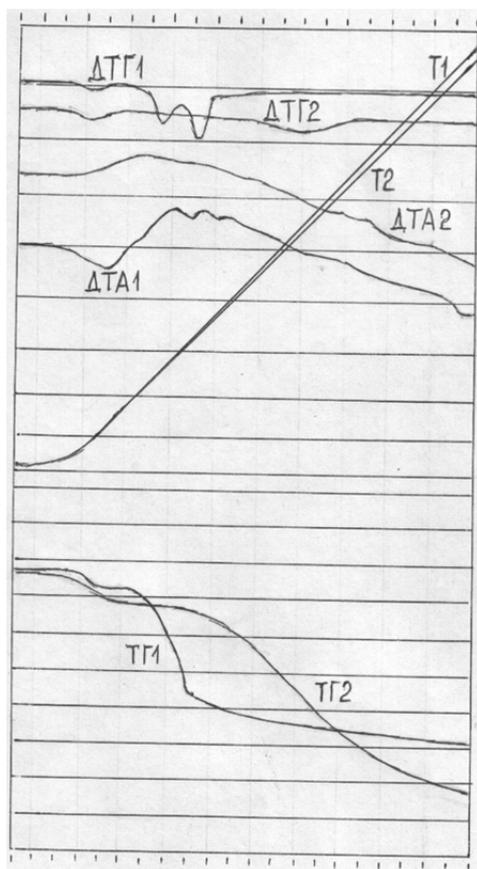


Рис. 1. Термограммы порошка косточек сливы (1, навеска 574,1 мг, шкала ТГ 1000 мг) и полученного из них карбонизата (2, навеска 324,8 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

Сведения аналогичного плана позволяет получить и анализ кривой ТГ2 термограммы рис. 1, на основании которого следует, в частности, что нижняя граница целесообразного уровня термического воздействия на карбонизат, полученный из косточек сливы, при его активации водяным паром должна быть близка 700 °С. Наряду с формой кривой ДТА2 данные этой термограммы в сопоставлении с таковыми термограммы 1 указывают на различие механизмов термической и термоокислительной деструкции этих материалов.

Термограммы рис. 2 характеризуют поведение косточек сливы и полученного из них карбонизата в условиях нагревания с ограниченным доступом атмосферного воздуха. Возможные в реальном производстве несанкционированные поступления в реактор этого воздуха, как свидетельствует сопоставление кривых ТГ и ДТА рис. 1 и 2, могут оказывать существенное влияние на характер разложения рассматриваемых материалов

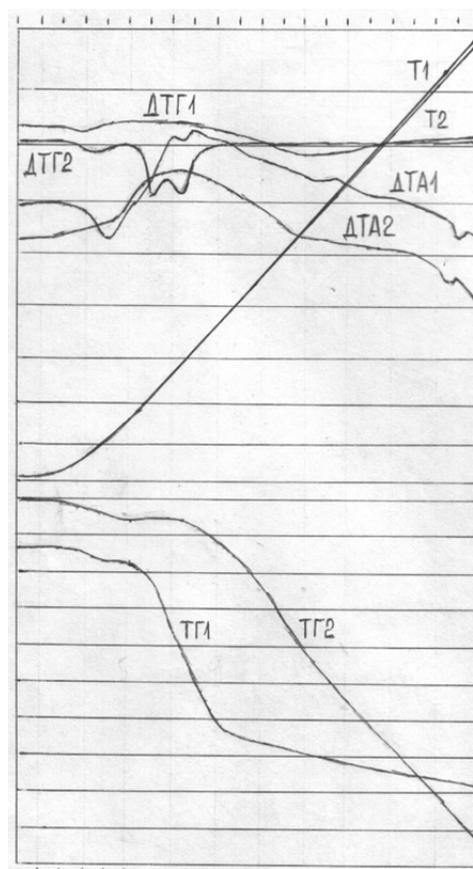


Рис. 2. Термограммы порошка косточек сливы (1, навеска 621,6 мг, шкала ТГ 1000 мг) и полученного из них карбонизата (2, навеска 372,7 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

(косточковых отходов и их карбонизатов), а также на количественные (выход продуктов) и качественные (физические и химические свойства продуктов) показатели процессов пиролиза данного сырья и активирования целевого продукта пиролиза водяным паром. Вместе с этим перенос как качественных, так и количественных результатов выполненных термографических исследований на реальные технологические процессы вследствие эффектов масштабирования лимитирован их чисто описательным характером.

Заключения и выводы аналогичного плана позволяет сделать и анализ данных рис. 3 и 4, характеризующих поведение гуза-паи при ее нагревании в названных атмосферах. Следует подчеркнуть при этом существенно большую сложность характеризуемой кривыми ДТА тепловой картины нагревания данного сырья и полученного из него карбонизата при ограниченном доступе воздуха по сравнению с нагреванием в защитной атмосфере.

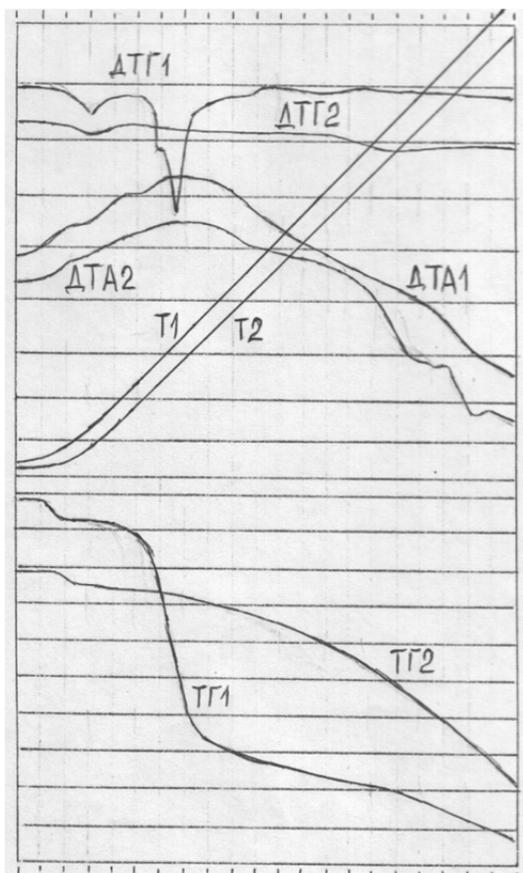


Рис. 3. Термограммы порошка гуза-пай (1, навеска 188,6 мг, шкала ТГ 200 мг) и полученного из нее карбонизата (2, навеска 308,5 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в атмосфере азота

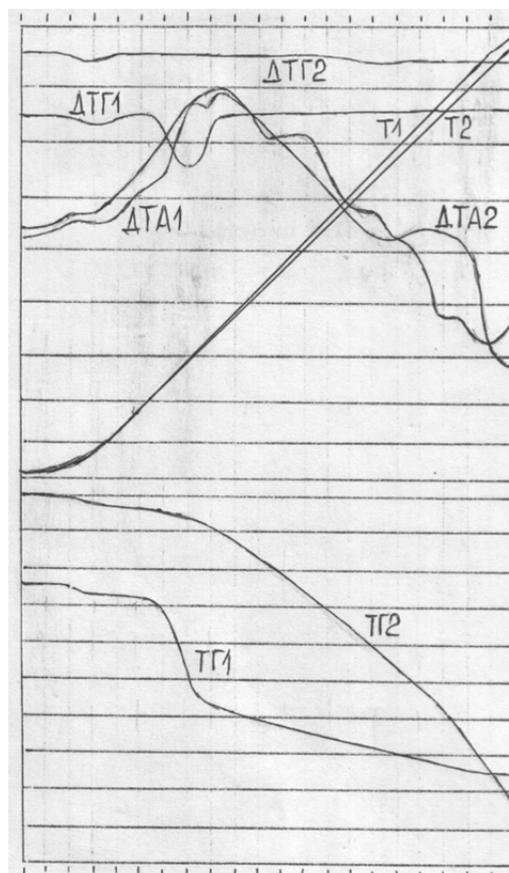


Рис. 4. Термограммы порошка гуза-пай (1, навеска 250,5 мг, шкала ТГ 500 мг) и полученного из нее карбонизата (2, навеска 278,9 мг, шкала ТГ 200 мг) при нагревании образцов в воздушной атмосфере

Сопоставление представленных термограмм фрагментов косточек сливы, гуза-пай и их карбонизатов свидетельствует также и о достаточно многочисленных различиях в тепловых проявлениях, сопровождающих нагрев этих материалов в названных условиях.

Список литературы

1. Патент РФ № 2111923 от 27.05.1998 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов (Голубев В. П.; Мухин В. М.; Тамамян А. Н. и др.) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/pftent/211/2111923.html>. (дата обращения: 12.12.15).
2. 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: 27.11.15).
3. Сербина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-пай (отхода хлопчатника) Автореф. дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1993. – 15 с.
4. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс]: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1408911852> (дата обращения: 22.02.17).

УДК 661.183.2

Си Тху Аунг, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ – ОТХОДА ПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ СОЮЗ МЬЯНМА И ЕЕ КАРБОНИЗАТА

Си Тху Аунг, аспирант кафедры промышленной экологии;

Со Вин Мьинт, аспирант кафедры промышленной экологии;

Клушин В.Н., д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии, e-mail: klouch@muctr.ru; тел. 8-499-978-89-01;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Полученные авторами термограммы рисовой шелухи – отхода лущения урожая риса в Республике Союз Мьянма и твердого продукта ее пиролиза сопоставлены с таковыми, имеющимися в доступных источниках научно-технической информации. Констатированы существенные различия в процессах термической и термоокислительной деструкции таких отходов, образующихся в различных географических районах Земли, и твердых продуктов их пиролиза.

Ключевые слова: рисовая шелуха; ее карбонизаты; термография; термограммы; защитная и воздушная атмосферы

FEATURES OF DEGRADATION OF RICE HUSKS - WASTE OF FIRM OF THE REPUBLIC OF THE UNION OF MYANMAR AND ITS CARBONIZE

Si Thu Aung, Saw Win Myint, Klushin V.N.

Russian chemical technology university named after D.U. Mendeleev, Moscow, Russia

Thermograms, obtaining by the authors, of rice husks - waste peeling of the rice harvest in the Republic of the Union of Myanmar and the solid product of the pyrolysis plotted with those existing in the available sources of scientific and technical information. Determine the significant differences in the processes of thermal oxidative degradation of such waste generated in the different geographical regions of the Earth, and the solid products of pyrolysis.

Key words: rice husk; its carbonizes; thermography; thermograms; protective and atmospheric air

Сведения, опубликованные в доступной научно-технической литературе относительно термического поведения отходов лущения риса в виде рисовой шелухи (РШ) в защитной и окислительной атмосферах, весьма противоречивы. Столь же неоднозначны таковые для получаемых из них твердых продуктов – карбонизатов. Между тем важность этой информации для переработки таких отходов, в частности, на углерод-минеральные адсорбенты весьма значима, так как позволяет существенно сократить затраты на выполнение соответствующих исследований. Ниже представлены термограммы РШ, отобранной на одном из пищевых предприятий Республики Союз Мьянма (рис. 1), и карбонизата (К), полученного путем ее пиролиза при нагревании с интенсивностью 15 °С/мин. до 650 °С и последующей изотермической выдержки при этой температуре в течение 30 мин. (рис. 2). Оба материала использованы в виде порошков фракции < 400 мкм. Шкала температур Т (верхняя часть термограмм, где располагаются также кривые дифференциального термического анализа ДТА и дифференциальной термогравиметрии ДТГ) соответствует 0-900 °С. Расстояния между соседними горизонталями нижней части термограмм, где фиксированы изменения массы (кривые термогравиметрии ТГ) испытуемых

веществ, включают 10 делений (на рисунках не показаны).

Сопоставление данных рис. 3.1 с аналогичными сведениями, приведенными, в частности, в работах [1-3], указывает на существенные отличия термического поведения исследуемой РШ, как в защитной атмосфере, так и в условиях ограниченного доступа воздуха к тонкому порошку этого вещества, находящегося в помещенном в печь дериватографа тигле.

Так, при общей схожести кривых ТГ1 и ДТГ1 рис. 1 и кривых ТГ и ДТГ рис. 17 работы [1], в которой представлены полученные в атмосфере азота спектры термогравиметрического анализа РШ, отобранной в Краснодарском крае, кривую ДТА1 рис. 1 характеризуют эндотермический эффект с минимумом при ~120 °С и экзотермический эффект в области ~160-600 °С со слабо выраженным максимумом в районе ~350-400 °С, тогда как на кривой ДТА названного рис. 17 указанный эндотермический эффект вообще отсутствует (возможно, в силу малой величины навески РШ, составляющей ~100 мг), но имеется слабо выраженный эндотермический эффект с минимумом в районе ~380 °С на фоне общего растянутого экзотермического проявления в области ~125-650 °С с четким максимумом при ~510 °С.

Существенны и различия в характере термического разложения исследуемого образца РШ и таковых, отобранных в ряде возделывающих рис стран, при их нагревании в условиях ограниченного доступа воздуха в тигель печи дериватографа. Так, в работе [2] в виде рис. 3 представлена названная типичной термограмма РШ, возможным источником

которой (из-за отсутствия в тексте работы необходимого уточнения) являются Приморский край, Краснодарский край и Южный Вьетнам. Ее отличия от термограммы рис. 1, полученной в условиях ограниченного доступа воздуха, заключаются в следующем.

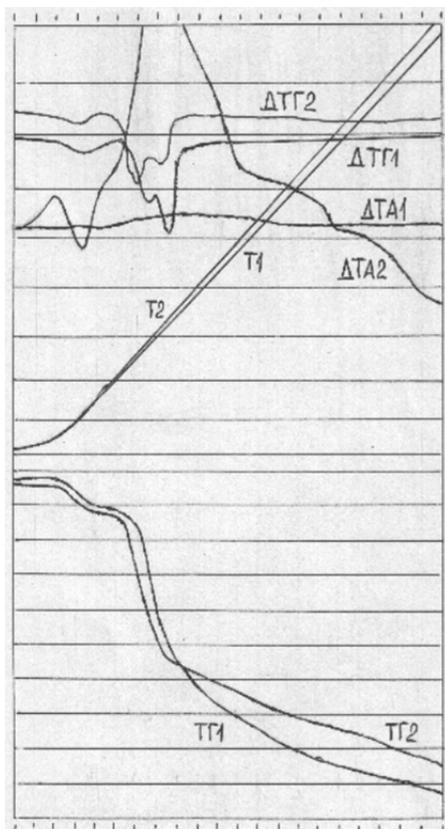


Рис. 1. Термограммы РШ в атмосфере азота (1, навеска 536,4 мг) и воздуха (2, навеска 481,2 мг), шкала ТГ 200 мг

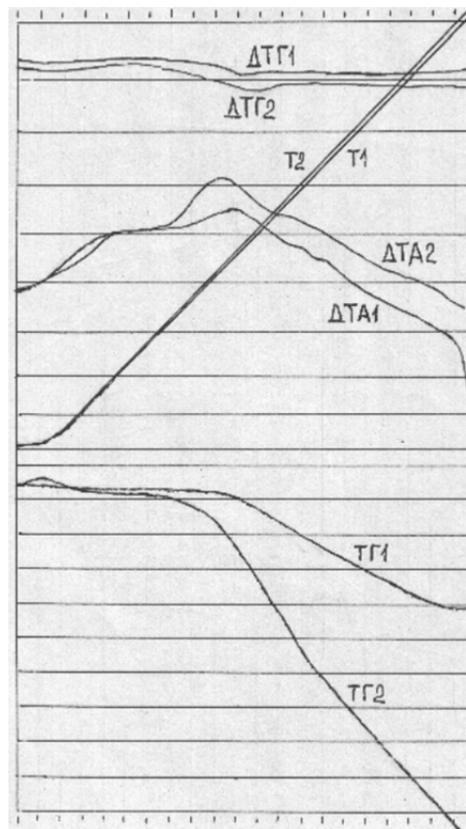


Рис. 2. Термограммы К из РШ в атмосфере азота (1, навеска 135,8 мг, шкала ТГ 200 мг) и воздуха (2, навеска 232,4 мг, шкала ТГ 100 мг)

Кривую ТГ в температурной области выше ~ 200 °С, соответствующей наиболее значимой потере образцом массы, характеризует трехступенчатый распад в отличие от четырехступенчатого, фиксированного кривой ТГ2 рис. 1. При этом интенсивность разложения на третьей ступени возрастает по сравнению с таковой второй ступени указанной области, тогда как интенсивность разложения на третьей ступени кривой ТГ2 рис. 1 в этой области, напротив, сокращается по отношению ко второй ступени. Кроме этого, несколько смещены по температуре перегибы обеих сопоставляемых кривых ТГ.

Существенные различия имеют и кривые ДТГ этих термограмм. Минимум первого отклонения вниз кривой ДТГ рис. 3 [2] соответствует ~ 70 °С, тогда как таковой кривой ДТГ2 рис. 1 приходится на ~ 100 °С. Абсолютный минимум комплексного второго отклонения вниз этой же кривой рис. 3 [2] близок ~ 280 °С, а у кривой ДТГ2 рис. 1 он имеет место при ~ 250 °С. Различающимся температурам отвечают и перегибы данных отклонений. Кроме этого, кривую ДТГ рис. 3 [2] отличает треть

отклонение вниз достаточно сложной формы в области $\sim 350-600$ °С, отсутствующее на кривой ДТГ2 рис. 1.

Резко отличны и кривые ДТА рассматриваемых термограмм. Кривую ДТА рис. 3 [2] характеризует весьма слабая экзотермика в области $\sim 20-250$ °С, несколько увеличивающаяся в районе $\sim 250-320$ °С. При ~ 350 °С она начинает еще более возрастать, следуя зависимости сравнительно сложной формы, имеющей максимум около ~ 470 °С, после чего весьма интенсивно затухает вплоть до ~ 570 °С и далее до 800 °С не демонстрирует каких либо тепловых эффектов. Совершенно иную форму имеет кривая ДТА2, представленная на рис. 1.

Весьма четкие отличия от кривой ТГ2 рис. 1 свойственны термогравиметрической кривой рис. 2, приведенного в работе [3] и характеризующего РШ, выращенную на равнине Красной реки во Вьетнаме. Авторы этой статьи соотносят температурный интервал $\sim 250-350$ °С, соответствующий максимальной интенсивности и максимальной величине потери образцом массы в окислительной атмосфере (39,9 %), с разложением лабильного

органического вещества РШ. Последующий интервал кривой ТГ рис. 2 (до 800 °С) характеризуют два участка: прогрессивно замедляющееся и существенно менее интенсивное сокращение массы (~350-500 °С) и еще менее интенсивная равномерная ее потеря на участке ~500-800 °С. Кривой же ТГ2 рис. 1 в температурной области выше ~350 °С присущи три линейных участка: первый с существенно сокращенной интенсивностью (до ~600 °С), второй с еще более сокращенной интенсивностью (до ~765 °С) и третий с несколько увеличенной интенсивностью (до ~900 °С).

Результаты выполненного сопоставления указывают на весьма существенные различия термографических характеристик образцов шелухи риса, выращенного на чеках значительно удаленных друг от друга географических районов. Это обстоятельство, вероятно, может в той или иной степени сказываться как на показателях рациональных условий переработки исследуемой РШ на углерод-минеральные адсорбенты методом парогазовой активации, так и на комплексе характеристик целевых и побочных продуктов этой переработки.

Наряду с этим сопоставление термограммы рис. 2, характеризующей нагрев образца карбонизата РШ в атмосфере азота, с таковыми, приведенными на рис. 17 в работе [1] для карбонизатов РШ (углерод-минеральных композитов), полученных при температурах пиролиза сырья 450, 500, 550 и 600 °С, позволяет констатировать большие различия и в их термическом поведении.

Так, в частности, сравнение названной термограммы рис. 2 образца карбонизата, полученного из РШ при конечной температуре 650 °С, с термограммой рис. 17 работы [1] для карбонизата РШ, полученного при температуре пиролиза 600 °С, указывает, что ход и форма кривых ТГ, ДТГ и ДТА обоих образцов не совпадают. Кривую ТГ данного образца (рис. 17) отличает практически равномерный спад в области ~150-800 °С, тогда как на кривой ТГ1 рис. 2 в этом температурном интервале имеется два участка с резко различной интенсивностью потери массы. Кривую ДТГ названного образца рис. 17 характеризует лишь единственное отклонение вниз с минимумом, несколько превышающим 100 °С, а кривая ДТГ1 рис. 2 имеет два таких отклонения. Кривая ДТА рассматриваемой термограммы рис. 17 указывает на слабое, длительное и не имеющее явно выраженных перегибов экзотермическое проявление с нечетким максимумом в области ~300-400 °С. Кривая же ДТА1 рис. 2 демонстрирует наличие так же растянутой, но весьма значительной экзотермики,

имеющей ряд перегибов и гораздо более четко выраженный абсолютный максимум в указанной температурной области.

Таким образом, и карбонизат, являющийся продуктом пиролиза использованной в настоящей работе РШ, характеризуют существенные отличия в термическом поведении от карбонизатов, полученных в сопоставимых условиях из шелухи риса, выращенного в других географических районах Земли, что, повидимому, может сказываться, как на рациональных условиях его активации водяным паром, так и на выходе и характеристиках пористой структуры и поглотительной способности получаемого целевого продукта. Показатели пористой структуры и поглотительных свойств карбонизата и углерод-минерального адсорбента, полученных авторами из использованной ими РШ, охарактеризованы в работах [4] и [5].

Данные выполненных термографических исследований использованы авторами для предварительной оценки рациональной области температурного воздействия на РШ при ее переработке путем пиролиза и таковой на полученный из нее карбонизат при исследовании процесса его активации водяным паром.

Список литературы

1. Елецкий П. М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокompозитов, мезо- и микропористых материалов из высокозольной биомассы: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2009. – 115 с.
2. Холомейдик А. Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: дис. канд. хим. наук. – Владивосток, 2016. – 136 с.
3. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс]: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1408911852> (дата обращения: 22.02.17).
4. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике Мьянма как сырья для производства активных углей // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 2, С. 20-25.
5. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи // Сорбционные и хроматографические процессы, 2017, т. 17, № 1, С. 916-923.

УДК 661.183

Скарюкин А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Калинина Д.Д.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Скарюкин Алексей Сергеевич, генеральный директор «Агентства спортивной безопасности», Москва, Россия;
Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, e-mail: alvinist@yandex.ru;
Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии;
Калинина Дарья Дмитриевна, обучающийся кафедры промышленной экологии
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Отходы производства и потребления основных синтетических полимеров оценены как сырьё для производства углеродминеральных адсорбентов на основе двух марок силикагеля. Описан метод газофазного осаждения пиролитического углерода для их получения. Выявлены изменения пористой структуры зауглероженного силикагеля при пиролизе в интервале 200-700 °С и обсуждена их связь с видом полимерных отходов и способом контакта носителя с продуктами пиролиза.

Ключевые слова: углеродминеральные адсорбенты; силикагель; полимерные отходы; газофазное пиролитическое осаждение

PRODUCTION AND PROPERTIES OF CARBON-MINERAL ADSORBENTS BASED ON SILICA GEL AND POLYMER WASTES

Skaryukin A.S., Nistratov A.V., Klushin V.N., Kalinina D.D.

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

Wastes of production and consumption of major synthetic polymers are evaluated as a raw material for production of carbon-mineral adsorbents on basis of two types of silica gel. The method of gas-phase deposition of pyrolytic carbon is described. Changes of porous structure of carbon-covered silica gel when pyrolyzed in range of 200-700 °C are revealed, and their correlation with kind of polymer waste and way of contact of carrier with pyrolysis products is discussed.

Keywords: carbon-mineral adsorbents; silica gel; polymer waste; gas-phase chemical deposition

По данным Росприроднадзора [1] ежегодно в России образуется порядка 35-40 млн. тонн твердых бытовых отходов, и практически весь этот объем размещается на полигонах ТКО, санкционированных и не санкционированных свалках, и только 4-5% утилизируется иными способами из-за отсутствия как необходимой инфраструктуры, так и самих предприятий – переработчиков. В их составе ежегодно образуется около 700 тыс. тонн отходов синтетических полимеров (рис. 1), пригодных для переработки и использования в качестве вторичных материальных ресурсов. При средней стоимости чистых сортированных отходов в 12-13 руб./кг потенциальный объем российского рынка полимерных отходов составляет 8,75 млрд. руб.

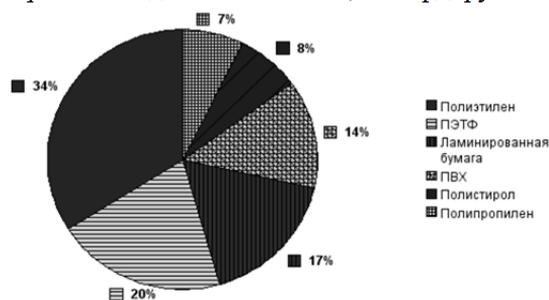


Рис. 1. Структура пластиковых отходов по материалам, % (источник: НИЦПУРО)

Отрасль переработки полимеров в России стабильно развивается. Поскольку цены на первичное сырьё постоянно растут, все больший объём спроса приходится на вторсырьё, причем в некоторых изделиях доля вторичного материала в смеси может достигать 50 %. Развитию рециклинга этих отходов способствует и другая причина: стоимость обработки и уничтожения отходов пластмасс примерно в 8 раз превышает расходы на обработку большинства промышленных и почти в три раза – на уничтожение бытовых отходов.

Рецикл полимерных отходов возможен по нескольким направлениям: механическая, химическая, термическая переработка (сжигание и пиролиз). Несмотря на приоритет первого из них как наиболее выгодного сжигание и пиролиз также целесообразны для неоднородных и загрязнённых полимерных отходов. В отличие от сжигания пиролиз позволяет получать из таких отходов ещё и жидкое топливо. Преобладающие полимерные материалы относятся к термопластичным, не образующим твёрдого остатка при полном термическом разложении. В случае пиролиза других материалов углеродный остаток может служить источником технического углерода или углеродным адсорбентом, повышая рентабельность данной технологии.

Возможность получения композиционных адсорбентов из органических отходов обеспечивает метод ГФХО – пиролиз полимера, сопровождающийся «газофазным физико-химическим осаждением» и карбонизацией его продуктов (пиролитического углерода) на минеральных носителях – силикагелях, глинах, цеолитах [2]. Продуктом такого превращения могут являться гранулированные углеродминеральные адсорбенты (УМА) [3].

В настоящей работе источником пироуглерода выступали 5 распространённых видов полимеров, а носителем – гранулированные мелкопористый

(КСМГ) и крупнопористый силикагели (КСКГ) (табл. 1) Образцы УМА синтезировали, помещая носитель в закрытый с одной стороны трубчатый реактор над или под слоем полимера и проводя нагревание со скоростью 10 °С /мин до 700 °С с выдержкой в течении 1 часа. Термообработку проводили со сбором и взвешиванием целевого и побочных продуктов. Массовое отношение полимер : силикагель = 1 : 0,5 было выявлено в [2] как благоприятное для развития пористой структуры УМА. При прочих равных условиях в опытах оценивали влияние направления потока продуктов разложения полимеров на выход и свойства УМА.

Таблица 1. Выходы продуктов для полимерных отходов и силикагеля КСМГ

Полимер и направление потока	Выход продуктов, %		
	от массы полимера		от массы силикагеля
	газ	конденсат	твёрдый продукт (УМА)
Полиуретан ↑ / ↓	76,6 / 45,8	23,4 / 54,2	97,3 / 105,2
Полиэтилен ↑	100	0	99,3
Полиэтилентерефталат ↑ / ↓	98,8 / 98,2	1,2 / 1,8	95,7 / 105,9
Полипропилен ↑	99,2	0,8	100
Полистирол ↑ / ↓	72,3 / 97	27,7 / 3	97,6 / 113,6

Направление потока парогазовых продуктов пиролиза в вертикальном 2-слойном реакторе оказало влияние как на их соотношение (табл. 1), так и на осаждение на носителе. Надо отметить, что образование пироуглерода происходило по всему объёму зёрен силикагеля (чёрные снаружи и на сколе частицы) и фиксировалось по увеличению его массы. Но для носителя КСМГ характерна потеря массы при нагревании вследствие дегидратации, достигающая 4,7 %. Вследствие комбинации двух процессов в восходящем потоке продуктов пиролиза наблюдалась убыль массы УМА, в нисходящем – увеличение по сравнению с исходным силикагелем. Сравнение выходов УМА показывает, что нисходящий поток (слой силикагеля под слоем полимера) благоприятен для осаждения как летучих, так и жидких продуктов пиролиза. Однако получение УМА на основе легкоплавких полиэтилена и полипропилена, стекающих на дно реактора, возможно только в восходящем потоке.

Изменения пористой структуры силикагеля при нагревании на воздухе отражены на рис. 2 в виде объёмов пор, сорбирующих вещества с различным размером молекул: $H_2O < C_6H_6 < CCl_4$, а также суммарного объёма пор по воде.

Из этих данных следует, что нагревание КСМГ выше 250 °С сопровождается деградацией микро- и мезопор (исключение – некоторый рост при 400 °С), хотя потеря массы за счёт дегидратации незначительна. Для КСКГ с изначально более развитой пористой структурой, наоборот, характерно её сохранение при нагревании до 700 °С, следовательно, он более перспективен как основа для получения УМА.

Оценку пористой структуры полученных УМА (табл. 2) по названным веществам (объёмы микро- и мезопор) характеризует их способность к адсорбции водяного пара и летучих органических соединений из газовой фазы.

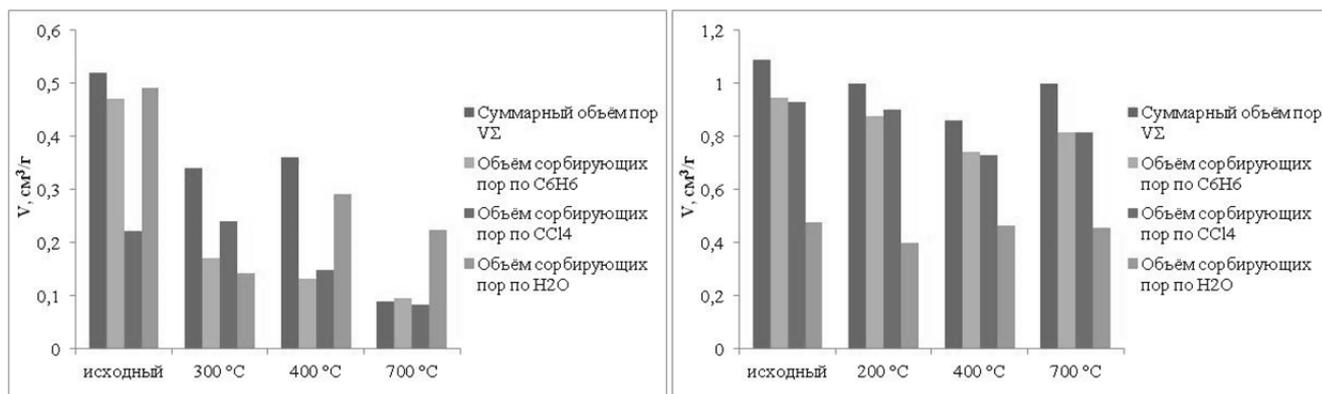


Рис. 2. Показатели пористой структуры силикагелей КСМГ (слева) и КСКГ (справа)

Таблица 2. Показатели пористой структуры углеродминеральных адсорбентов

Образец УМА и направление потока	Суммарный объём пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объём сорбирующих пор ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам		
		C_6H_6	CCl_4	H_2O
<i>КСМГ</i>	0,521	0,47	0,222	0,491
с полиуретаном ↑	0,189	0,115	0,108	0,135
с полиуретаном ↓	0,27	0,21	0,248	0,218
с полиэтиленом ↑	0,27	0,25	0,206	0,255
с полиэтилен-терефталатом ↑	0,136	0,143	0,143	0,159
с полиэтилен-терефталатом ↓	разрушен	0,25	0,246	0,274
с полипропиленом ↑	0,309	0,222	0,201	0,374
с полипропиленом ↑ 400 °С	0,374	0,364	0,142	0,345
с полистиролом ↑	0,188	0,085	0,131	0,224
с полистиролом ↓	0,245	0,255	0,245	0,244
<i>КСКГ</i>	1,09	0,947	0,928	0,476
с полипропиленом ↑ 400 °С	1,05	0,897	0,83	0,65

Полученные УМА относятся к адсорбентам со смешанной пористой структурой, представленной субмикropорами (объём пор по воде), микро- и мезопорами (объём пор по бензолу и тетрахлорметану). Показатели всех образцов уступают таковым исходного силикагеля, но превышают значения для обработанного при 700 °С носителя (рис. 2), что указывает на формирование на его поверхности собственной углеродной структуры. Нисходящий поток продуктов разложения полимеров способствует их осаждению и карбонизации с получением более пористых адсорбентов, чем в восходящем потоке, причём образцы на основе разных по строению полимеров в одинаковых условиях имеют близкие свойства (табл. 2).

Выявлена определяющая роль структуры носителя в синтезе УМА: снижение температуры в зоне ГФХО до 400 °С (при температуре в зоне пиролиза полипропилена 700 °С) для КСМГ заметно увеличивает объём микропор, а для КСКГ приближает его к исходному. Температура ГФХО 300 °С уже не обеспечивает карбонизацию соединений на носителе, что проявляется в их смывании и окраске в воде. Крупнопористый силикагель благодаря своей термостабильности допускает переработку и при большей температуре с сохранением показателей.

Прочность при истирании композиционного адсорбента на основе, например, полипропилена, достигает 93 %, а зольность определяется содержанием в нём SiO_2 (>95 %). Оцененные показатели позволяют рекомендовать УМА, в

отличие от силикагелей, для очистки влажных газовых потоков от паров органических растворителей. В частности, УМА на основе КСКГ при поглощении смеси паров бензола и воды имеет равновесную ёмкость 0,826 г/г против 0,327 г/г для самого силикагеля.

Таким образом, утилизация различных полимерных отходов методом ГФХО по сравнению с пиролизом привлекательна не только частичным поглощением парогазовых продуктов, но и получением микро- и мезопористых углеродминеральных адсорбентов.

Список литературы

1. Малышевский А.Ф. Обоснование выбора оптимального способа обезвреживания твердых бытовых отходов жилого фонда в городах России. М.: Министерство природных ресурсов и экологии РФ. 2012. 47 с.
2. Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокомпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозольной биомассы. Дисс. к.х.н. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2009. 115 с.
3. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Сухов С.Д. Характеристика композиционных наноматериалов на основе минеральных носителей и полиуретановых отходов. Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов». РХТУ им. Д.И. Менделеева, 26-27.11.2015. С. 153-154.

УДК 661.183

Бу Ким Лонг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ОРГАНОПЛАСТИКОВ В УГЛЕРОДНЫЕ АДРСОРБЕНТЫ

Бу Ким Лонг, стажёр кафедры промышленной экологии;
Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, e-mail: alvinist@yandex.ru;
Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Отходы производства угле- и органикопластиков охарактеризованы как сырьё для получения волокнистых углеродных адсорбентов. Изучено термическое разложение образцов в атмосферах азота и воздуха, выбраны рациональные температуры термообработки. Обсуждены показатели пористой структуры продуктов, полученных пиролизом и термоокислением отходов при 450-900 °С, по этим критериям выбраны материалы, наиболее пригодные для переработки в углеродные адсорбенты

Ключевые слова: отходы; полимерные композиционные материалы; пиролиз; термическое окисление; углеродные адсорбенты.

EVALUATION OF FEASIBILITY OF RECYCLING OF WASTE CARBON - AND ORGANIC PLASTICS INTO CARBON ADSORBENTS

Vu Kim Long, Nistratov A.V., Klushin V.N.
Mendeleev university of chemical technology of Russia, Moscow, Russia
125480, Moscow, Geroev Panfilovtsev, h. 20

Wastes of production of carbon- and organic plastics are characterized as raw materials for preparation of fibrous carbon adsorbents. Thermal decomposition of the samples in atmospheres of nitrogen and air is studied, rational temperature of heat treatment is selected. Indicators of porous structure of the products, obtained by pyrolysis and thermooxidation of wastes at 450-900 °C, are discussed, the most suitable materials for conversion to carbon adsorbents are selected by these criteria.

Keywords: waste; polymer composites; pyrolysis; thermal oxidation; carbon adsorbents.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно применяют во всех отраслях промышленности (строительство, транспортное машиностроение, транспортная инфраструктура, энергетика и др.) [1], а общий объём производства полимерных композиционных материалов в России к 2020 г. увеличится по прогнозу [2] до 118 тыс. т/год. В то же время доля их отходов, подлежащих плановой утилизации, составляет лишь 1-3 % от годового производства. С учётом их высокой химической стойкости и стоимости углеродных наполнителей (стоимость рубленого углеродного волокна 3-5,5 тыс. р./кг) проблема их утилизации носит как экологический, так и экономический характер.

Все способы утилизации армированных ПКМ (угле-, органико- и стеклопластиков) объединяет необходимость разрушения матрицы (связующего), чтобы выделить армирующий наполнитель (волокно) с получением на выходе различных продуктов переработки. При сравнении возможных методов показано [2], что для максимального сохранения свойств каждого наполнителя предпочтителен свой метод утилизации. Например,

для углепластиков – это пиролиз и сольволиз, для стеклопластиков – это пиролиз. Отмечено, что отходы органикопластиков, при нагревании которых наполнитель обычно разрушается вместе со связующим, возможно утилизировать методом пиролиза для получения активированного угля.

В настоящей работе термообработке подвергли ряд ПКМ (7 углепластиков и 2 органикопластика) российского производства, используемых в авиастроении (табл. 1). Они представляют собой сверхпрочные пластины либо нити (О-2) с малой влажностью, низкой зольностью и преобладанием в составе углерода, то есть идеальное сырьё для производства углеродных адсорбентов. Однако их предварительное дробление либо нарезка на фрагменты до 5 мм требуют высоких энергозатрат.

Изучение термического поведения охарактеризованных материалов в атмосферах азота и ограниченного доступа воздуха выявило температурные интервалы их интенсивного разложения: 300-410 °С для углепластиков и 360-500 °С для органикопластиков, причём атмосфера не оказывала влияния на начальном этапе превращения.

Таблица 1. Характеристика образцов угле- и органопластиков

Образец	Тип связующего	Тип ткани	Влажность, %	Зольность, %	Элементный состав, масс. %*		
					С	О	N
У-1	Эпоксидное	Однонаправленная	0,30	0,38	89,9	9,7	-
У-2	Эпоксивинилэфирное	Однонаправленная	0,66	6,5	91,6	8,4	-
У-3	Эпоксивинилэфирное	Плетёная	0,99	0,06	85,8	14,2	-
У-4	Полицианэфирное	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,45	2,2	91,5	8,5	-
У-5	Эпоксидное (с полисульфоном)	Равнопрочная	0,76	0,80	87,7	11,7	-
У-6	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная с утком из стекловолокна	0,33	1,5	80,4	8,2	11,2
У-7	Эпоксидное (с полисульфоном)	Однонаправленная	0,44	2,2	86,6	12,6	-
О-1	Клеевое	Равнопрочная	1,4	0,13	80,4	18,4	-
О-2 препрег	Клеевое	Равнопрочная	1,1	6,5	72,0	16,5	11,0

* Оценка рентгенофлуоресцентным методом на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

Однако потеря массы, свидетельствующая об изменении и состава, и структуры материалов и более выраженная на воздухе, продолжалась вплоть до 900 °С. При этом выход твёрдого остатка (по виду отдельных карбонизированных нитей) в инертной атмосфере составлял 18-54 масс. %. Некоторые сведения о термических превращениях компонентов углепластиков (углеродных волокон и эпоксидного связующего) содержатся в исследованиях [3, 4]. Следовательно, пиролиз либо окисление образцов рационально проводить до температуры 900 °С для завершения карбонизации и порообразования.

Показатели выхода и пористой структуры карбонизированных продуктов, полученных нагреванием в потоке азота со скоростью 10 °С/мин до 900 °С, отражены в табл. 2 в виде объёмов пор, сорбирующих пары веществ с различным размером молекул: H₂O < C₆H₆ < CCl₄, а также суммарного объёма пор, определённого по воде, активности по йоду и удельной поверхности по метиленовому голубому.

Необходимо отметить высокий выход продуктов карбонизации в виде чёрных несвязанных частиц либо волокон в зависимости от начальной структуры материалов. Оценка пористой структуры продуктов показывает неразвитость сорбирующих пор по «молекулярным щупам» на фоне заметного объёма макропор (трещин). Для этих материалов также характерны низкие показатели адсорбции примесей из растворов.

Альтернативная пиролизу термообработка ряда образцов (табл. 3) на воздухе относится к газовой активации кислородом, требующей более низких температур.

Из полученных данных следует, что активация кислородом углепластиков также не формирует новые поры, за исключением органопластиков. Именно кратковременная обработка при температуре 500 °С образца О-1 и при 700 °С образца О-2 развивает сорбирующие бензол микро- и мезопоры, хотя и на низком уровне. Варьирование температуры и времени окисления не позволяет улучшить этот показатель.

Таблица 2. Характеристика карбонизатов угле- и органопластиков (азот)

Образец	У-1*	У-2	У-3	У-4	У-5	У-6	У-7	О-1	О-2
Выход, % от массы образца	72	57,4	71,5	74,3	73,1	75,5	75,5	44	56,5
Объём сорбир. пор, см ³ /г									
по C ₆ H ₆ ,	0,009	0,041	0,033	0,059	0,054	0,032	0,022	0,024	0,023
по H ₂ O	0,045	0,020	0,008	0,028	0,044	0,027	0,008	0,087	0,065
по CCl ₄	0,066	0,053	0,003	0,022	0,053	0,031	0,002	0,016	0,028
Суммарная пористость по воде, см ³ /г	0,50	0,33	0,11	0,14	0,26	0,18	0,12	0,31	0,77
Удельная поверхность по метил. гол., м ² /г	15,7	3,6	2,3	2,7	4,1	2,9	2,1	3,3	3,3
Сорбционная активность по йоду, %	9,2	8,7	9,6	10,8	11,1	8,9	8,8	12,1	11,6

* Выдержка 30 мин при 900 °С.

Таблица 3. Характеристика карбонизатов угле- и органопластиков (воздух)

Образец	У-1			У-3			У-4				
	500 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С	500 °С 20 мин	700 °С	900 °С		
Температура и время обработки	500 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С	500 °С 20 мин	700 °С	900 °С		
Выход, % от массы образца	75,2	58,3	1,2	61,6	61,1	16,2	72	50	21,9		
Объём сорбирующих пор, см ³ /г											
по С ₆ Н ₆ ,	Сохраняется твёрдость	0,008	Догорает	0,021	0,024	0,047	Сохраняется твёрдость	0,046	0,051		
по Н ₂ О		0,009		0,005	0,004	0,007		0,002	0,026		
по ССl ₄		0,012		0,017	0,030	0,055		0,001	0,051		
Образец	О-1						О-2				
Температура и время обработки	450 °С	450 °С 10 мин	500 °С	500 °С 15 мин	600 °С	700 °С	900 °С	500 °С 15 мин	700 °С	900 °С	
Выход, % от массы образца	75,7	70,9	73,7	35	7,9	3,4	Догорает	63,8	24,3	Догорает	
Объём сорбир. пор, см ³ /г											
по С ₆ Н ₆ ,	0,014	0,036	0,141	0,075	0,029	0,044		0,048	0,145		
по Н ₂ О	0,044	0,063	0,069	0,096	0,051	0,040		0,100	0,095		
по ССl ₄	0,007	0,017	0,040	0,060	0,004	0,142	0,070	0,070			

Активация карбонизата О-1 водяным паром с расходом около 3 г/г активата при температуре 900 °С в течение 15 и 30 мин (табл. 4) предпринята с целью улучшения его показателей.

Таблица 4. Характеристика активатов органопластика О-1

Время активации, мин.	15	30
Выход, %	60,1	31,9
Объём сорбирующих пор, см ³ /г		
по С ₆ Н ₆ ,	0,112	0,208
по Н ₂ О	0,104	0,144
по ССl ₄	0,067	0,193

Сравнивая свойства активата с таковыми карбонизата, заключаем, что лишь при высоком обгаре (68 %) в структуре карбонизата появляются новые микро- и мезопоры. По ним он приближается к промышленно выпускаемым активным углям, однако в форме непрочных частиц.

Итоги оценки продуктов термообработки отходов угле- и органопластиков приводят к следующим заключениям. Во-первых, обоснованная термографически переработка этих материалов позволяет удалять связующее с получением волокон наполнителей со сравнительно высоким выходом. Механические свойства этих вторичных волокон, определяющие их ценность, нуждаются в проверке. Во-вторых, пиролиз и парогазовая активация

углепластиков в вышеуказанных условиях не обеспечивают развитие их пористой структуры и целесообразны лишь для испытанных органопластиков. В-третьих, задача получения качественных углеродных адсорбентов из органопластиков требует привлечения иных методов активации, в частности, с использованием кислот, щелочей либо солей цинка.

Список литературы

- Хрульков А.В., Гусев Ю.А., Мишкин С.И., Дориомедов М.С. Эффективность утилизации композиционных материалов. Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 6 (24). С. 69-74.
- Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 8. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2016).
- Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов: Сборник статей. М.: Наука, 1966. С. 38-39.
- Захаров А.К. и др. К вопросу о кинетике процесса термического разложения углепластиков. Химия и технология углеродистых материалов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1979. Вып. 105-й. С. 101-102.

УДК 66.962; 628.345.1

Кузин Е. Н., Говорова А. П., Азопков С. В.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ

Говорова Анастасия Павловна - обучающийся кафедры промышленной экологии

Азопков Сергей Валерьевич – аспирант кафедры промышленной экологии

Кузин Евгений Николаевич – к.т.н., заведующий лабораторией промышленной экологии.

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. e.n.kuzin@mail.ru

Получение новых видов реагентов для процессов водоочистки – сложная и перспективная задача. В процессе исследования получены данные по процессам производства модифицированных форм алюмокремниевых коагулянт-флокулянт методом спекания. Исследованы закономерности извлечения основных активных компонентов в процессе спекания и выщелачивания. Получены образцы комплексных алюмокремниевых и алюмотитановых коагулянтов. Доказана высокая эффективность полученных реагентов в процессах очистки сточных вод.

Ключевые слова: нефелин, хлорид титана, водоочистка

NEW COMPOSITE COAGULANT IN WATER TREATMENT PROCESSES

Kuzin E. N., Govorova A. P., Azopkov S. V.

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

The processes of produce new types of reagents for water treatment is a complex and promising problem. In the process of research, were obtained data of production modified forms of an aluminosilic coagulant-flocculant by the sintering method. The regularities of extraction of the main active components in the process of sintering and leaching are investigated. Samples of complex aluminosilic and alumotitanium coagulants were obtained. The high efficiency of the obtained reagents in wastewater treatment processes is proved.

Keywords: nefelin, titanium tetrachloride, water treatment

Процессам водоочистки и водоподготовки в настоящее время уделяется большое внимание. Рост промышленного производства и населения существенно повышают уровень антропогенной нагрузки на окружающую природную среду. Наиболее уязвимой частью в данном случае является гидросфера. Нехватка пресной воды, увеличение сброса неочищенных и недостаточно очищенных сточных вод в поверхностные источники, истощение природных источников пресной воды – наиболее важные проблемы.

Использование пресной воды в технических целях – необходимость, так как соленая вода ввиду своего химического состава быстро выводит из строя технологическое оборудование. Техническая вода на выходе из производственного цикла зачастую сбрасывается обратно в водоем без элементарной очистки. В случаях, когда на предприятии существует система очистки, важнейшим показателем ее работы является стоимость очистки, наряду с эффективностью. Практически все процессы очистки как питьевой, так и технологической воды до или после использования включают в себя стадию физико-химической обработки. Наиболее распространенным процессом в данном случае является коагуляция или ее частный случай флокуляция. Вот почему разработка дешевых и эффективных коагулянтов – актуальная и перспективная задача.

В настоящее время наиболее распространение получили коагулянты на основе соединений алюминия (сульфат и оксихлорид) и железа (хлорид) [1]. Данные продукты хорошо зарекомендовали себя на рынке коагулянтов ввиду достаточной эффективности и средней стоимости. Несмотря на это у существующих реагентов есть один недостаток - необходимость поддержания определенного уровня pH очищаемой воды, что влечет за собой дополнительные затраты на подщелачивающие агенты.

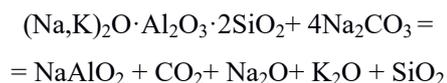
Новые перспективные реагенты – коагулянты на основе соединений алюминия, титана и кремния (например, титановый коагулянт ЗАО «Ситтек») , несмотря на свою высокую эффективность пока еще не внедряются повсеместно ввиду высокой стоимости (в 1,5 -2 раза дороже аналогов).

На базе РХТУ Менделеева был разработан недорогой и достаточно эффективный реагент: алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (АКФК) по своей эффективности и стоимости превосходит аналоги (сульфат алюминия), однако низкий pH растворов, а также их склонность к поликонденсации (гелированию) значительно тормозят его промышленное внедрение. Основным сырьем для производства АКФК служит нефелиновый концентрат, который является побочным продуктом добычи апатита. Данное сырье относится к многотонажным отходам, его стоимость крайне низкая, а содержание кислоторастворимых

форм алюминия (в пересчете на Al_2O_3) доходит до 30 масс. %.

Задачей исследования являлось получение образцов алюмокремниевого флокулянта-коагулянта с пониженной склонностью к полимеризации и сохранение при этом высокой эффективности. Также актуальной задачей было повышение уровня pH растворов коагулянта.

В качестве основной технологии было предложено спекание нефелинового концентрата с различными солями, с целью извлечения глинозема, и снижения извлечения кремнезема, отвечающего за процессы поликонденсации. Процесс реакции спекания выглядит следующим образом[2]:



Учитывая, что в составе нефелинового концентрата уже присутствуют соединения Na, в процессе спекания соотношения компонентов $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 / Na_2CO_3$ изменялось от стехеометрического в большую сторону. Температура спекания составляла 1000 С, а время 60 минут. Содержание основных компонентов в спеке определенное методом рентгенофлуоресцентного анализа представлено в табл. 1.

Как видно из данных, при увеличении количества Na_2CO_3 не происходит увеличения степени извлечения компонентов, а наоборот происходит снижение содержания алюминия в товарном продукте за счет увеличения доли инертных соединений натрия. Исходя из полученных данных видно, что лучшим соотношением является 1:1. В дальнейшем именно это образец будет использоваться при вскрытии.

Таблица 1. Содержание основных компонентов в модифицированных образцах нефелинового концентрата (%)

Масса НК, г	Масса Na_2CO_3 , г	Содержание основных компонентов по:		
		Al_2O_3	Na_2O	SiO_2
1	1	18,93	44,5	31,5
1	2	13,83	59,4	23,0
1	5	7,64	77,6	12,7
1	10	4,38	87,2	7,3

Полный элементный состав спека, исследовался методом рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 2).

Согласно данным фотоколориметрического анализа, проводимого в соответствии с действующей нормативной документацией [5] алюминий в товарном продукте на 68,6 % находится в водорастворимом состоянии.

Для извлечения алюминиевого компонента в раствор были проведены опыты по вскрытию спека различными выщелачивающими агентами. Согласно литературным данным в качестве сырья для получения различных коагулянтов возможно использование хлорида титана. Свободная соляная кислота образующаяся в результате гидролиза может быть нейтрализована соединениями алюминия, а введение в состав коагулянта соединений титана позволяет повысить суммарную эффективность очистки [3,4]. Время вскрытия составляло 30 минут. Соотношение фаз Т:Ж было принято 1:10. Данные по эффективности процесса приведены в таблице 3.

Как видно максимальная степень извлечения активных компонентов наблюдается при использовании растворов хлорида титана (99 %). Все 10%-ные растворы имели слабо кислую реакцию среды ~ 3 - 4 (за счет частичной нейтрализации кислоты щелочным компонентом спека).

Таблица 2. Элементный состав спека, %

Элемент, %	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu
АКФК мод	41,81	26,39	10,06	14,02	0,41	0,43	3,91	0,69	0,17	1,51	0,23

Таблица 3. Степень извлечения растворимых компонентов в процессе вскрытия спека, мг/л

Компонент	Выщелачивающий агент					
	5 % H_2SO_4	10 % H_2SO_4	5 % HCl	10 % HCl	5 % $TiCl_4$	10 % $TiCl_4$
Алюминий	75	85	78	87	77	98
Кремний	25	35	45	70	50	95

Эффективность использованная различных реагентов в процессах водоочистки проводили на сточной воде цементного производства: рН -12,7; Мутность 2100 мг/л; Цветность – 120 град. Определение мутности и цветности проводили фотоколориметрически.

Данные по эффективности очистки по показателям мутности и цветности сточной воды цементного производства приведены в таблице 4.

Таблица 4. Эффективность очистки сточной воды

Выщелачивающий реагент	Доза мл/л 1% раствора	Эффективность очистки, %	
		Мутность	Цветность
5% TiCl ₄	0,62	95,6	95,8
	1,25	94,8	94,9
	2,50	95,2	99,5
10% TiCl ₄	0,62	98,2	98,8
	1,25	71,2	60,2
	2,50	12,3	10,7
5% HCl	1,25	89,6	82,2
	2,50	93,6	91,9
	5,00	83,2	74,6
10% HCl	1,25	78,0	68,2
	2,50	78,4	69,5
	5,00	76,8	66,9
5% серн	1,20	90,4	84,7
	2,50	73,6	62,3
	5,00	78,4	68,6
10% серн	1,25	84,3	82,6
	2,50	85,4	82,0
	5,00	84,3	82,6
АКФК	1,25	93,3	91,3
	2,50	95,5	94,8
	5,00	91,1	92,4

Как видно из данных таблицы наибольшую эффективность при минимальной дозе проявляют растворы коагулянта, полученного при использовании хлорида титана. Данное явление можно объяснить флокуляционным действием титановой составляющей (метатитановая кислота).

Подводя итог можно сделать вывод, что при использовании процессов спекания возможно получение коагулянта с более высоким щелочным резервом и низкой степенью полимеризации. В свою очередь использование в качестве выщелачивающего агента растворов хлорида титана позволяет интенсифицировать процесс коагуляции и повысить общую эффективность полученных реагентов.

Список литературы

1. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. - М.: «Наука» - 1977. - 356 с.
2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами - М.: «Наука» - 1982. - 208 с.
3. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. и др. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность России – Москва - 2017 - № 21(2) С. 24-27.
4. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. и др. Алюмо-титановый коагулянт – новое направление в процессах водоподготовки // 25-27 сентября 2016 г.: материалы конференции. Сборник статей «Химия и инженерная экология» КНИТУ КАИ. – Казань - 2016. – С.193 - 197.
5. ПНД Ф 14.1:2:4.166-2000 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия в пробах природных, очищенных сточных и питьевых вод фотометрическим методом с алюминоном.

УДК 66.962; 628.345.1

Кузин Е. Н., Визен Н. С., Чернышев П. И.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИЕВЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ рН

Визен Наталья Сергеевна - обучающийся кафедры промышленной экологии
Чернышев Павел Игоревич - аспирант кафедры промышленной экологии
Кузин Евгений Николаевич – к.т.н., заведующий лабораторией промышленной экологии.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. e.n.kuzin@mail.ru

Утилизация отходов производства с получением новых реагентов для водоочистки – актуальная задача. В процессе исследования получены данные по процессам производства нового вида коагулянта на основе соединений титана и магния. Исследованы реакции взаимодействия основных компонентов отходов, образующиеся продукты реакции и эффективность полученных реагентов. Получен образец модифицированного магниевого коагулянта. Доказана высокая эффективность коагулянтов при очистке сточных вод с высоким уровнем рН.

Ключевые слова: брусит, хлорид титана, водоочистка

PRODUCTION OF MODIFIED MAGNESIUM COAGULANT FROM WASTE FOR WATER TREATMENT SYSTEM WITH HIGH LEVEL PH

Kuzin E. N., Vizen N. S., Chernishev P. I.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Utilization of waste with obtaining new reagents for water treatment is an urgent task. During the research, data were obtained on the production processes of a new type of coagulant based on titanium and magnesium compounds. The interaction reactions of the main components of the waste, the reaction products formed and the efficiency of the obtained reagents were studied. Sample of modified magnesium coagulant were obtained. The high efficiency of coagulants in wastewater treatment with a high pH level was proved.

Keywords: Brusit, Titanium tetrachloride, Water treatment

Процессы очистки промышленных стоков – сложная и интересная задача. Развитие промышленности способствует увеличению потребляемых ресурсов, но при этом увеличивается антропогенное воздействие на окружающую среду. Сброс неочищенных сточных вод, значительно отличающихся по своим физическим свойствам и химическому составу, приводит к значительной нагрузке на природные системы (реки).

Очистка сточных вод физико-химическими методами основополагающий процесс на любых очистных сооружениях. На сегодняшний день в процессах водоочистки используют 2 типа коагулянтов: Для сточных вод с показателем рН от 6,0 до 8,0 используют соединения алюминия, а для рН 3,0- 6,0 и 8,0 – 10,0 используют соединения железа. Ни один из приведенных реагентов не работает при повышении рН выше 10,0 из-за высокой растворимости гидроксидов металлов, ввиду чего для очистки таких сточных вод применяют процесс нейтрализации (в основном серной кислотой) с последующей обработкой алюминий или железосодержащим реагентом.

Несмотря на то, что коагулянты на основе соединений алюминия и железа в процессе гидролиза могут значительно снижать рН

очищаемой воды, в случае, когда рН превышает 10,0 этого недостаточно.

Одним из возможных вариантов является получение коагулянтов с ярко выраженными кислотными свойствами. Наиболее ярким примером может служить алюмокремниевый коагулянт-флокулянт, получаемый из отходов апатит-нефелиновой флотации. Растворы коагулянта имеют рН 1,5 – 2,0 [1]. Также в качестве возможных реагентов могут быть использованы растворы хлорида титана, обладающие, по мнению ряда авторов, коагуляционными свойствами [2,3]. Существуют данные по эффективности использования коагулянтов на основе соединений магния при рН более 10,0 [4,5].

Учитывая, что технологии переработки отходов производства, могут значительно снижать антропогенную нагрузку на регион, актуальной задачей является использование в качестве сырья различных отходов.

В качестве исходного сырья были исследованы растворы хлорида титана, полученные в процессе переработки лейкоксенового концентрата Ярегского нефте-титанового месторождения. Лейкоксеновый концентрат (до 50 % TiO_2 [6]) добываемый в процессе нефтедобычи не нашел широкого применения в промышленности (за

исключением ЗАО «Ситтек») и в настоящее время складывается на специальном полигоне. Запасы черного лейкоксенового концентрата исчисляются миллионами тонн. В качестве щелочного компонента был выбран брусит - побочный продукта производства огнеупорных материалов, на АО «Огнеупоры» (Свердловская область г. Богдановичск).

В растворы хлорида титана различной концентрации вводили стехеометрические навески брусита и оценивали эффективность протекания реакции нейтрализации. Время обработки брусита хлоридом титана составляло 30 минут. Процесс нейтрализации протекал согласно реакциям 1 и 2.



В процессе обработки брусита растворами хлорида титана различной концентрации (10–25–40 %) степень превращения исходных компонентов в хлорид магния превышала 90 %, при этом в растворе, согласно данным экспресс анализа [7], сохранились частично гидролизованные соединения титана в форме TiCl_4 и $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (без выпадения аморфного TiO_2). Данное явление, вероятно, обусловлено тем фактом, что часть хлорида титана реагировала с бруситом по реакции ионного обмена, а не гидролиза (реакция 3).



Наиболее эффективно процесс образования модифицированного коагулянта протекал при использовании 40 % хлорида титана, реакция протекала с незначительным нагревом и завершалась в течение 15 – 20 минут.

Основная составляющая нерастворимого осадка представляла собой золь диоксида титана, образованного в результате гидролиза хлорида титана, а также инертные фракции, присутствующие в бруситовом сырье (до 30 % от массы брусита). Общее содержание нерастворимой фракции в пересчете на полученный объем коагулянта не превышало 10 %. Вероятно данные инертные компоненты смогут оказать положительный эффект на процесс очистки (зародышеобразователи) [8].

Полученную в процессе реакции смесь хлорида магния и соединений титана использовали в качестве коагулянта. Для сравнения эффективности и определения роли соединений титана в процессе коагуляции в качестве образца сравнения был использован чистый хлорид магния.

В качестве объекта исследования была выбрана сточная вода цементного производства г. Электросталь. Исследуемый образец имел щелочную реакцию среды (pH 12,6) и высокое содержание взвешенных веществ ~ 2,1 г/л, цветность 120 град. Время отстаивания обработанной воды составляло 30 минут.

Эффективность протекания процесса коагуляции с использованием модифицированного магниевого коагулянта представлены на рисунках 1 и 2. Оценку эффективности протекания процесса

проводили по показателям мутности и цветности, определяемым фотоколориметрическим в соответствии с существующей нормативной документацией.

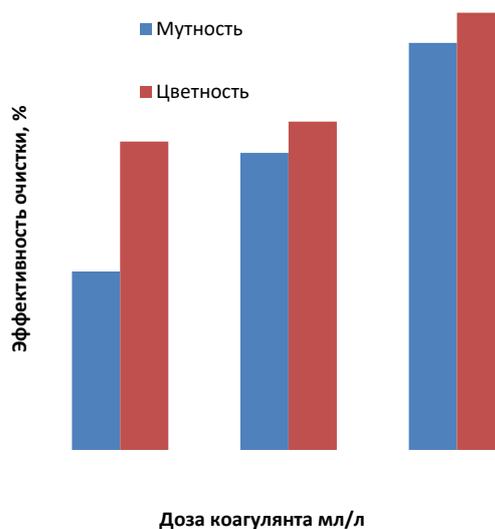


Рисунок 1. Эффективность очистки при использовании модифицированного коагулянта

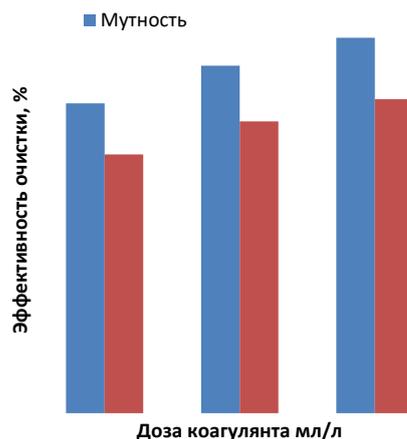


Рисунок 2. Эффективность очистки при использовании хлорида магния

Из данных диаграмм 1 и 2 видно, что при использовании комплексного реагента эффективность очистки была значительно выше, и достигала 98 – 99 %. Остаточные концентрации взвешенных веществ не превышали 25 – 30 мг/л, а показатель цветности 20 град.

Значения pH очищенной воды при использовании модифицированного магниевого коагулянта находились в пределах 6,5 – 7,5, в то время как при использовании хлорида магния pH превышала 10,5.

При использовании чистого хлорида магния эффективность очистки была примерно на 20 – 30 % ниже, чем при использовании комплексного реагента. Традиционные коагулянты на основе

соединений алюминия ($Al_2(SO_4)_3$) и железа ($FeCl_3$) не показали достаточной эффективности (< 25 %).

Повышенная эффективность комплексного коагулянта по сравнению с чистым хлоридом магния может быть объяснена коагуляционным действием хлорида магния, в сочетании с эффектами полимеризации растворимых соединений титана. Коллоидные соединения титана ($Ti(OH)_4$ и TiO_2), образующиеся в процессе гидролиза, выступали в качестве флокулянта и замутнителя, тем самым интенсифицируя процесс коагуляции [8-11].

Также в процессе эксперимента, было отмечено, что при использовании модифицированного магниевых коагулянта, образующиеся хлопья, были очень легкими и не оседали на дно, а всплывали. Данное явление может быть эффективно использовано в процессах флотационной очистки данного типа сточных вод.

Из полученных в результате эксперимента данных, можно сделать вывод, о возможности использования комплексных реагентов для очистки сточных вод с высокими показателями pH (например, сернисто-щелочных стоков нефтедобывающей или цементной промышленности). Доказано проявление синергетического эффекта при использовании комплексного реагента.

Необходимо отметить, что при производстве модифицированного магниевых коагулянта решается вопрос частичной утилизации многотоннажных отходов нефтедобычи (Ярегские нефтетитановые пески) и процессов производства огнеупорных материалов (брусит), а учитывая характер сырья, получаемый реагент будет иметь пониженную стоимость.

Список литературы

1. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. Получение отвержденных форм алюмокремниевых коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. – 2016. - N 10. - С.8-13.

2. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом. Экология и промышленность России. 2017;21(2):24-27.

3. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н. и др. Алюмо-титановый коагулянт – новое направление в процессах водоподготовки // 25-27 сентября 2016 г.: материалы конференции. Сборник статей «Химия и инженерная экология» КНИТУ КАИ. – Казань - 2016. – С.193 - 197.

4. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. учеб. для вузов - Л.: Химия, 1977. С. 102-103.

5. Гаязова Э. Ш., Шайхиев И. Г. , Фридланд С.В. и др. Исследование сульфата магния для очистки сточных вод производства целлюлозы из рапса // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - №9. - С. 159-161.

6. Швецова И. В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения Л: Наука, 1975. 125 с.

7. Крешков А.П. Основы аналитической химии, том 1, Теоретические основы. Качественный анализ - М.: Химия - 1970. - 472 с.

8. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. Москва: Издательство МГУ, 1996. 680 с

9. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. С. 131 – 133.

10. Измайлова Н.Л., Лоренцсон А.В. Исследование гидролиза разбавленных водных растворов $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ и $TiCl_4$ и электроповерхностных свойств образующихся продуктов // Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев -2012» - СПб: Издательство Соло, 2012. – С. 205 – 207.

11. Чернобережский Ю.М., Минеев Д.Ю., Дягилева А.Б., Лоренцсон А.В. Исследование механизмов взаимодействия продуктов гидролиза титанил сульфата с сульфатным лигнином / // Коллоид. журн.-2002.-Т.2,№ 64.-С.257-262.

УДК 542.943-92: 628.349.094.3: 628.316.12

Емжина В.В.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ПРИМЕРЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА

Емжина Виктория Валерьевна, аспирант кафедры промышленной экологии, e-mail: emgina@mail.ru

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

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

Данная работа посвящена исследованию применения усовершенствованных методов окисления активных фармацевтических субстанций (АФС), на примере тетрациклина, для очистки сточных вод фармацевтических предприятий. По результатам исследования были сделаны выводы об эффективности данных методов, влиянию реакционной среды на полноту разложения исследуемого препарата, а также о возможности применения описываемого подхода в условиях реального производства.

Ключевые слова: Окисление, деструкция, озон, УФ-излучение, пероксид водорода, фармацевтические препараты

EFFECTIVENESS OF IMPROVED METHODS OF PHARMACEUTICAL ENTERPRISES WASTE WATERS TREATMENT ON THE EXAMPLE OF OXIDATIVE DESTRUCTION OF TETRACYCLIN

Emzhina V.V.

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

This work is devoted to the investigation of improved methods of active pharmaceuticals ingredients (API) oxidation (on example of tetracycline) for the pharmaceutical enterprises waste water treatment. Based on the results of the study, conclusions about the effectiveness of these methods, the effect of the reaction medium on the completeness of the study drug decomposition, and about the possibility of applying the described approach in real production conditions were drawn.

Keywords: oxidation, degradation, ozon, UV-radiation, hydrogen peroxide, pharmaceuticals

Загрязнение окружающей среды фармацевтическими препаратами и их метаболитами является одной из глобальных проблем современного общества. Данные вещества являются активными даже в крайне малых концентрациях и могут нанести значительный вред природе и человеку. Одним из основных источников загрязнения окружающей среды лекарственным препаратами являются сточные воды фармацевтических производств. Стоки любого фармацевтического предприятия имеют сложную структуру с комбинацией нескольких источников, содержащих разные индивидуальные загрязнители. Данная особенность ограничивает возможность применения стандартных способов очистки. Наиболее эффективно с указанной выше проблемой позволяют справиться усовершенствованные методы окислительной деструкции органических соединений, заключающиеся в комплексном воздействии нескольких различных окислителей [1-4].

Целью данной работы являлось исследование эффективности усовершенствованных окислительных методов в разрезе разложения лекарственных препаратов (на примере тетрациклина) в концентрациях, характерных для сточных вод фармацевтического предприятия.

Задачами работы являлось:

- сравнение эффективности двух усовершенствованных окислительных методов, основанных на озонировании и УФ-излучении.

- качественное определение влияния реакционной среды (комбинации окислителей) на глубину окислительной деструкции.

- заключение о принципиальной возможности применения данных методов для обработки сточных вод реальных фармацевтических предприятий.

В работе использовали модельный раствор тетрациклина с исходной концентрацией 0,5 г/л.

Окисление модельного раствора тетрациклина объемом 150 мл в присутствии озона проводили на лабораторной установке, где в качестве источника озона использовали генератор ОБ-30 с номинальной производительностью 30 г/ч и концентрацией озона в газовой фазе от 1 до 100 г/м³. Производительность озонатора держится около значения 5±0,5 гО₃/ч. К озонатору был подключен концентратор кислорода, концентрирующий в газо-воздушной смеси кислород, далее отправляющийся на синтез озона (по типу барьерного разряда). В экспериментах концентрация озона на входе в реактор ([O₃]) составляла 45 г/м³.

Окисление модельного раствора тетрациклина с помощью УФ-излучения проводили в змеевиковом фотореакторе с ртутно-кварцевой лампой низкого давления ДРБ-8 мощностью 8 Вт. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляла 0,025 Вт/см², световая мощность лампы ДРБ-8 – 2,5 Вт, доза облучения в экспериментах изменялась в диапазоне от 0,05 до 0,52 Дж/см² при времени контакта с зоной облучения (τк) от 5 до 160 с.

Для интенсификации процесса озонирования и УФ-излучения в обрабатываемый раствор тетрациклина добавляли пероксид водорода в количестве равном или меньшем стехиометрическому (реакция 1).



В ходе проведения экспериментов по прямому окислению тетрациклина озоном (O₃) и УФ-излучением (УФ) было установлено, что данные методы не позволяют достичь необходимых степеней окисления (α, %), которые составили при окислении только O₃ 77%, и при окислении только УФ 52%, соответственно (Рис. 1). В ходе дальнейших экспериментов была исследована

эффективность комбинации озона с пероксидом водорода (O_3/H_2O_2) и УФ-излучения с пероксидом водорода (УФ/ H_2O_2).

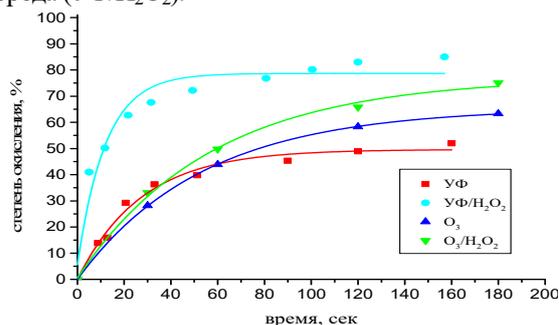
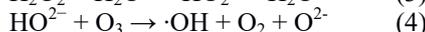
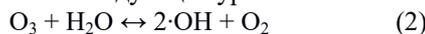


Рисунок 1. Зависимости степени окисления тетрациклина (при $C_{исх}=0,5$ г/л) от времени контакта

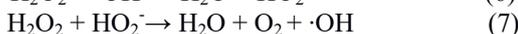
Выявлено, что окисление в системе O_3/H_2O_2 позволяет более эффективно удалять тетрациклин из водных растворов. Так, для тетрациклина с исходной концентрацией 0,5 г/л степень окисления (α , %) при воздействии только O_3 составила 61%, а при совместном воздействии O_3/H_2O_2 75% соответственно.

Увеличение эффективности окислительной деструкции объясняется тем, что пероксид водорода в данной окислительной смеси способствует повышению концентрации активных гидроксид-радикалов ($\cdot OH$). В водном растворе H_2O_2 частично диссоциирует на гидропероксид-ион (HO_2^-), который может быстро реагировать с O_3 с образованием $\cdot OH$ [5]. Эти процессы представлены в следующих уравнениях:



Выявлено, что окисление в системе УФ/ H_2O_2 также позволяет более эффективно удалять тетрациклин из водных растворов. Так, для тетрациклина с исходной концентрацией 0,5 г/л степень окисления (α , %) при воздействии только УФ составила 52%, а при совместном воздействии УФ/ H_2O_2 85% соответственно.

Окисление с применением пероксида водорода и УФ-излучения сочетает в себе два механизма: прямой фотолиз и окисление гидроксильными радикалами. При этом первый процесс является селективным, а второй – неселективным, что обуславливает универсальность метода, поскольку облучение пероксида водорода ультрафиолетом приводит к дополнительному формированию гидроксильных радикалов [6]:



Химические превращения, которые претерпевают молекулы АФС в ходе окислительной деструкции, чрезвычайно сложны. Результатом этих превращений является разрушение функциональных группировок, входящих в состав исходных молекул. Были получены электронные спектры поглощения модельного стока тетрациклина в ультрафиолетовой области спектра. Сопоставление спектров позволяет на качественном уровне судить о влиянии добавки пероксида водорода в реакционную среду на общую эффективность процесса.

На Рисунке 2 приведены данные спектроскопии, которые свидетельствуют о более глубокой деструкции молекулы тетрациклина, при окислении в системе O_3/H_2O_2 , чем при окислении озоном индивидуально, о

чем свидетельствует отсутствие или снижение ярко выраженных полос поглощения на электронных спектрах при длине волны 255 нм, 285 и 380 нм. Схожие данные были получены и для системы УФ/ H_2O_2 .

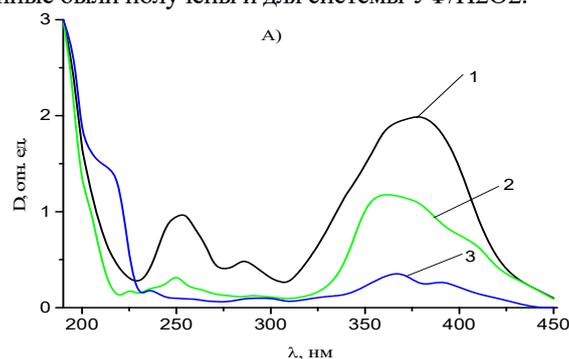


Рисунок 2. Электронные спектры водных растворов тетрациклина: исходный раствор (1), после обработки O_3 (2), после обработки O_3/H_2O_2 (3)

Заключение. Исследованные усовершенствованные окислительные методы показали достаточно высокую эффективность в отношении разложения тетрациклина. При этом степень окисления (α , %) при обработке УФ/ H_2O_2 (85%) выше, чем при обработке O_3/H_2O_2 и (75%). По видимому, это объясняется большим равновесным содержанием активных гидроксильных радикалов образующихся в растворе, в случае обработки УФ/ H_2O_2 .

На качественном уровне показано, что присутствие пероксида водорода в реакционной среде позволяет обеспечить более глубокую деструкцию молекул АФС, и обеспечить большую полноту очистки сточных вод.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что описанные в работе методы окислительной деструкции могут быть использованы при разработке технологических решений по очистке сточных вод фармацевтических предприятий от индивидуальных АФС. При этом выбор конкретного метода (УФ/ H_2O_2 или O_3/H_2O_2) будет определяться технико-экономическим анализом, проводимым для конкретного производства.

Список литературы

1. Баренбойм, Г.М. Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами / Г.М. Баренбойм, М.А. Чиганова // Вода: химия и экология. 2012. №10. С. 40-46.
2. K. Kummerer The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges // Journal of Environmental Management. 2009. №90. PP. 2354–2366.
3. A.Nikolaou Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments/A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, // Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007. №387. PP. 1225-1234.
4. Almudena Aguinaco Removal of pharmaceutical compounds by a sequential treatment of ozonation followed by Fenton process: influence of the water matrix / Almudena Aguinaco, Olga Gimeno, Fernando J. Beltrán, Juan Jose P. Sagasti // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2012. №69.
5. Kavanaugh, M. Removal of MTBE with Advanced Oxidation Processes / M. Kavanaugh, Z. Chowdhury, S. Kommimemi. – Publisher AwwaRF, 2004. – 272 pp.
6. Ф.В. Кармазинов Ультрафиолетовые технологии в современном мире: Коллективная монография / Ф.В.Кармазинов, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев, С.В. Храменков (ред.) – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. 392с.

УДК 658.567.1

Багданас В.В., Тихонова И.О.

РАЗРАБОТКА ТРЕБОВАНИЙ К ПРОИЗВОДСТВУ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ПОЛИГОНАХ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Багданас Владислав Валерьевич, магистрант 1 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: vladik-bag@yandex.ru;

Тихонова Ирина Олеговна, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проблема обращения с твердыми коммунальными отходами в настоящее время является одной из важнейших. Одним из решений этой проблемы является производство альтернативного топлива из высококалорийных компонентов твердых коммунальных отходов. В статье представлены основные характеристики альтернативного топлива, а также этапы его производства на полигоне твердых коммунальных отходов.

Ключевые слова: альтернативное топливо, полигоны твердых коммунальных отходов, утилизация отходов.

DEVELOP REQUIREMENTS FOR ALTERNATIVE FUEL PRODUCTION IN LANDFILLS OF SOLID MUNICIPAL WASTE

Bagdanas V.V., Tikhonova I.O.

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

The problem of municipal solid waste management is currently one of the most important. One solution to this problem is the production of alternative fuels from high-calorific components of municipal solid waste. The article presents the main characteristics of alternative fuels, and the stages of its production at the landfill of municipal solid waste.

Keywords: alternative fuel, landfills of solid municipal waste, recycling.

В настоящее время остро стоит проблема обращения с отходами производства и потребления, в частности, с твердыми коммунальными отходами (ТКО), которые преимущественно размещают на полигонах. Согласно Государственному докладу «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году», представленном на официальном сайте Минприроды России, в 2000 г. в окружающую среду – т.е. на свалки, полигоны и в другие места – было направлено около 144 млн м³ отходов (рассчитано как разница между вывозом и переработкой/сжиганием ТБО), а в 2015 г. эта величина составляла почти 255 млн м³. Следовательно, за пятнадцать лет возрастало не только негативное воздействие природную среду, но и также потери вторичных материальных ресурсов. Согласно тому же документу, в 2015 году только 7 % от общего объема вывоза было направлено на мусороперерабатывающие объекты и 2,4 % - на мусоросжигательные заводы. При этом захоронение ТКО на полигонах, даже если это современные экологически безопасные объекты, имеет ряд недостатков: изъятие больших площадей земли под захоронение отходов, потеря ценных компонентов ТКО, существенные затраты на транспортировку отходов, экологическая опасность. Тем не менее, полигоны будут оставаться основным решением проблемы обращения с ТКО еще долгое время.

Однако в Российской Федерации постепенно меняется взгляд на проблему обращения с отходами в пользу их переработки. Разработан проект

постановления Правительства РФ «Об утверждении Перечня видов отходов, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается» - перечисленные виды отходов могут рассматриваться в качестве вторичных материальных ресурсов, пригодных в соответствующих условиях и наличия мощностей к утилизации в целях получения продуктов и имеют спрос на рынке. В качестве полезных компонентов рассматриваются: металлы черные; металлы цветные, в том числе ртуть; полимерные материалы; резина; стекло; бумага и картон.

В связи с этим существует необходимость внедрения на полигонах (особенно действующих) современных технологий переработки отходов, подразумевающих получение продукта. Одной из таких технологий является извлечение высококалорийных фракций из ТКО и получение на их основе альтернативного топлива (АТ или RDF – refuse derived fuel). Так в США, Канаде и странах ЕС степень замещения минерального топлива в строительной промышленности и теплоэнергетике достигает 40% и имеет тенденцию к возрастанию [1]. ТКО обладают высоким потенциалом для производства из них RDF топлива, что объясняется высоким содержанием в них высококалорийных компонентов, таких как пластик, картон, бумага, кожа, резина, текстиль, дерево и др. В таблице 1 представлен усредненный морфологический состав ТКО, образующихся на территории г. Москвы в 2015 году [2].

Таблица 1. Усредненный морфологический состав ТКО, образующихся на территории города Москвы в 2015 году

Компоненты ТКО	Содержание (% по массе)	Компоненты ТКО	Содержание (% по массе)
Пищевые отходы	24,7	Камни	0,4
Бумага, картон	24,3	Пластмассы (в том числе ПЭТФ)	16,2 (3,3)
Дерево	1,7		
Металл черный	1,2	Композитная упаковка	2,5
Металл цветной	0,8	Гигиенические средства	2,6
Текстиль	3,6	Прочие (неклассифиц.)	5,2
Стекло	11,4	Отсев	4,7
Кожа, резина	0,7	Итого	100

Сжигание RDF топлива, как и сжигание несортированных ТКО, сопряжено с опасностью образования высокотоксичных соединений диоксинов и фуранов. Поэтому данное топливо целесообразно применять в цементных печах, где будут достигаться высокие экологические эффекты. Это обусловлено [1]:

- высокой температуры горения материала (до 1450 °С) и газовой среды (до 2000 °С);
- щелочной средой материала в печи при наличии кислых газов;
- значительного времени пребывания газов в горячей зоне – более 7 секунд при температуре выше 1200 °С, что обеспечивает распад диоксинов и фуранов;
- движения материала и газов в противотоке;
- интенсивного контакта между твердыми и газообразными фазами;
- связывания даже тяжелых и токсичных материалов при наличии жидкой фазы клинкера;
- наличия в печных установках эффективных пылеуловителей.

С точки зрения экономики и ресурсосбережения 1,7 кг RDF замещает 1 м³ природного газа, себестоимость производства 1 тонны RDF около 500 рублей, а средняя рыночная цена составляет 900 – 1100 рублей за тонну (расчет из стоимости 1 ГДж) [3].

Требования к производству альтернативного топлива

Для эффективного и безопасного использования топливо RDF должно обладать определенными характеристиками и свойствами. *Во-первых*, это высокая теплотворная способность, которая является определяющим показателем при внедрении любого вида топлива. Калорийность RDF должна быть не менее 16,8 Мдж/кг [4]. В противном случае его внедрение в качестве заменителя традиционных видов топлива нецелесообразно. Решением проблемы низкой калорийности альтернативного топлива является добавление при его производстве искусственных компонентов, обладающих высокой калорийностью, а также совершенствование сепарации (сортировки) ТКО, исключая балластные негорючие фракции

(камни, стекло и др.). Одной из характеристик АТ, влияющих на его теплотворность, является влажность отходов. Поэтому одним из основных этапов подготовки RDF является сушка.

Во-вторых, это экономическая целесообразность внедрения RDF на цементных заводах. Необходимо, чтобы стоимость производимого АТ с учетом его доставки до потребителя (200 км) должна составлять не более 70% стоимости традиционного топлива, используемого потребителем, при эквивалентном количестве получаемого тепла [4].

В-третьих, химический состав и зольность топлива. Эти показатели будут влиять на экологическую составляющую использования RDF. Особое внимание следует уделить содержанию хлора, серы, тяжелых металлов (особенно Hg, Cd, Pb). Основные характеристики топлива RDF «Топал 1» представлены в таблице 2 [5].

В-четвертых, размер и форма частиц, определяемые транспортной системой подачи топлива на горелку и размером сопел самой горелки. Так, размер частиц в разных литературных источниках варьирует от 20 до 60 мм. Наиболее пригодными для подачи в горелку являются частицы с ровными, резаными краями, формируемыми путем измельчения в шредерах.

Важно отметить, что RDF топливо должно поставляться потребителю в качестве готового продукта, что серьезно упрощает и ускоряет процесс его внедрения, так как исключается необходимость получения потребителем лицензии по обращению с отходами. Для этого необходима разработка ТУ и получение сертификата соответствия.

Производство RDF на полигонах ТКО

Для достижения перечисленных выше характеристик RDF необходима соответствующая обработка отходов, представленная на Схеме 1 - указанные операции являются обязательными при производстве RDF. Также может применяться брикетирование отходов при производстве топлива в виде брикетов.

Таблица 2. Характеристики альтернативного топлива

№	Показатель	Обозначение показателя	Единицы измерения	Значение показателя
1	Общая влажность	W _t	%	7,0-25,5
2	Зольность	A	%	14,0-17,3
3	Выход летучих веществ	V	%	64,2-78,0
4	Содержание хлора	Cl	%	0,80±0,04
5	Содержание фтора	F	Ppm	47,0±4,5



Схема 1. Этапы обработки ТКО для получения RDF

Существует два подхода к производству RDF: целевой, когда реализуется технология, целью которой является получение топлива, и остаточный, т.е. извлечение калорийных компонентов из «хвостов», образующихся после выделения из отходов вторичного сырья. Первый подход не подразумевает извлечение вторичного сырья, которое обладает большей стоимостью и меньше требует затрат на обработку чем RDF топливо. Второй подход обладает большим числом операций, включающих несколько этапов сепарации, и следовательно требует больших площадей и затрат, что затруднительно для действующих полигонов [6]. Поэтому в данной статье предлагается подход одновременного извлечения как вторичного сырья, так и калорийных компонентов.

Пожалуй, самым главным этапом при производстве RDF является сортировка отходов. Сортировка бывает двух видов: ручная и автоматизированная с оптическим распознаванием материала. Большинство действующих в России полигонов применяют ручную сортировку. При одновременном извлечении на одной линии сортировки вторичного сырья и калорийных компонентов необходимо выделить критерии сортировки, согласно которым операторы будут отбирать те или иные фракции. Сортировочная линия делится на две зоны. Вначале отбирается вторичное сырье: бумага и картон, пластик, стекло, черные и цветные металлы. Бумажные и картонные фракции отбираются крупных размеров – более 100 мм в двух измерениях. При извлечении пластика отбираются пластиковые бутылки и канистры. Вторая зона предназначена для отбора компонентов, идущих на производство RDF. Здесь отбираются компоненты, не извлеченные в первой зоне: бумага и картон преимущественно размером меньше 100 мм, пластик и пленка, резина, кожа, текстиль, а также деревянные фракции. Фракции, процентное содержание которых в отходах незначительное могут отбираться одним человеком. Например, один

и тот же оператор извлекает одновременно кожаные и текстильные фракции. Перед линией сортировки целесообразно устанавливать механические разрыватели пакетов в целях экономии времени и более эффективного извлечения полезных фракций. После сортировки следуют описанные выше стадии: измельчение, смешивание, сушка и при необходимости брикетирование.

Данный метод извлечения компонентов RDF более экономичен, чем описанные в литературе, и теоретически может быть внедрен на действующих полигонах, но при этом обладает рядом недостатков. Во-первых, при ручной сортировке не могут достаточно эффективно быть извлечены фракции размером менее 60 мм. Во-вторых, ручная сортировка не позволяет предотвратить попадание в RDF хлорсодержащих компонентов, таких как ПВХ.

Список литературы

1. Ломтев, А.Ю. Топливо из ТКО в современной России // ТБО. – 2015. - № 10. – С. 20-23.
2. Определение усредненного морфологического и фракционного состава твердых коммунальных отходов, образующихся в жилом секторе г. Москвы: научно-технический отчет / АКХ им. К.Д. Памфилова. 2016. 29 с.
3. Кайгородов, О. Переработка ТБО – сочетание многих технологий // Химический журнал. – 2015. - № 1-2. – С. 66-72.
4. Бушихин, В.В. RDF из ТКО / В.В. Бушихин, Г.П. Колтон, А.Ю. Ломтев // ТБО. – 2016. - №5. – С. 14-17.
5. Бушихин, В.В. Альтернативное топливо из твердых бытовых отходов // ТБО. – 2015. - № 4. – С. 38-41.
6. Вайсман, Я.И. Перспективы использования комплекса оптико-механической сортировки с целью извлечения энергетического потенциала ТБО // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. – 2013. - № 3. – С. 138-146.

УДК 621.311.22:504.3.054:546.264-31

Афанасьева Д.А., Кузнецов О.Ю.

МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИМИ СИСТЕМАМИ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ

Афанасьева Дарья Андреевна, обучающийся кафедры промышленной экологии, e-mail: dashytka2030@gmail.com
Кузнецов Олег Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры промышленной технологии; e-mail: kuznetsovico@yandex.ru
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125047, Москва, Миусская пл., д.9

За два с половиной столетия концентрация диоксида углерода в атмосфере увеличилась примерно в два раза. Перспектива накопления CO₂ в атмосфере имеет негативные последствия для климата Земли. Настоящая статья посвящена изучению механизма поглощения атмосферного углекислого газа ресурсосберегающими системами умягчения воды, к числу которых отнесены замкнутые системы декарбонизации добавочной и оборотной воды охлаждающих систем оборотного водоснабжения, а также умягчения технологической воды натрий-катионированием.

Ключевые слова: парниковый эффект; атмосферный углекислый газ; карбонатная система равновесий; декарбонизация; натрий-катионирование; известково-содовое умягчение; ресурсосбережение.

THE ABSORPTION MECHANISM OF ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE RESOURCE-SAVING SYSTEMS OF WATER SOFTENING

Afanasyeva D.A. Kuznetsov O.Y.

The concentration of carbon dioxide in the atmosphere has increased by about two times in two and a half centuries. The prospect of accumulation of CO₂ in the atmosphere has negative consequences for the Earth's climate. This article is devoted to the study of the mechanism of absorption of atmospheric carbon dioxide of resource-saving systems of water softening, which is related closed system of decarbonization of additional and circulating water of cooling systems, as well as softening of technical water by sodium cation exchange.

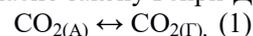
Key words: global warming; atmospheric carbon dioxide; carbonate system of equilibriums; decarbonization; sodium-cation exchange; lime-soda softening; resource conservation.

За два с половиной столетия, прошедших со времени мировой промышленной революции, в результате усилившейся потребности человечества в использовании энергии материи и технической деятельности, резко увеличилось потребление ископаемого топлива на сжигание и, следовательно, перевод углерода из залежей в атмосферу в виде CO₂. За это время концентрация диоксида углерода в атмосфере увеличилась примерно в два раза. Перспектива накопления индустриального CO₂ в атмосфере имеет существенные негативные последствия для климата Земли, так как находящаяся в атмосфере двуокись углерода способствует поглощению длинноволновой части солнечной инсоляции, мало влияя на ее коротковолновую часть. Это явление усиливает парниковый эффект, задерживая длинноволновые тепловые излучения Земли в пространство и не препятствуя солнечной инсоляции на Землю. Это приводит к повышению температуры приземного слоя воздуха и верхних слоев литосферы.

При современном уровне эмиссии углекислого газа, концентрация его в атмосфере будет неуклонно увеличиваться [1]. Стабилизация концентрации может быть достигнута посредством значительного сокращения объема выбросов и разработки технологий поглощения диоксида углерода. Здесь следует отметить, что необходимость разрабатывать любые системы поглощения углекислого газа выделена отдельной строкой Статьи 2 Киотского протокола к Рамочной конвенции Организации Объединенных Наций об изменении климата [2].

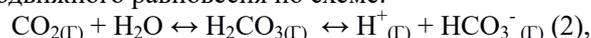
Как известно неорганические соединения углерода, находящиеся в атмосфере, гидросфере и литосфере взаимосвязаны друг с другом и образуют карбонатную систему подвижных равновесий в окружающей среде. Кроме производных угольной кислоты с данной системой неразрывно связаны ионы водорода и кальция [3].

Между содержанием CO₂ в атмосфере и поверхностных водах гидросферы существует непрерывный обмен, направленный на установление равновесия согласно закону Генри-Дальтона:

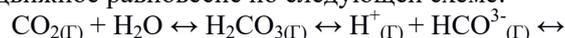


где CO_{2(A)} и CO_{2(Г)} – содержание углекислого газа в атмосфере и поверхностных водах гидросферы, соответственно. Согласно этому закону, в том случае, если парциальное давление растворенного в воде углекислого газа, выше, чем парциальное давление углекислого газа в атмосфере, то двуокись углерода выделяется в атмосферу, при обратном соотношении происходит поглощение двуокиси углерода поверхностной водой из атмосферы.

Попав в водную среду из атмосферы, диоксид углерода растворяется с образованием угольной кислоты, которая при величине pH < 8,4 диссоциирует по первой ступени с образованием в гидросфере ионов водорода и HCO₃⁻ до наступления подвижного равновесия по схеме:



Из-за того, что угольная кислота двухосновная и имеет две ступени диссоциации, то в зависимости от величины pH в водной среде может устанавливаться подвижное равновесие по следующей схеме:



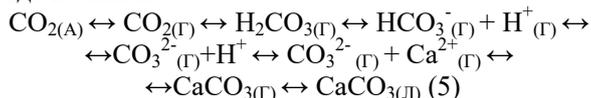


Основываясь на принципе Ле-Шателье можно утверждать, что удаление из водной среды углекислого газа или увеличение количества ионов водорода, ведет за собой сдвиг равновесия влево, что в свою очередь приводит к переводу гидрокарбонатов (HCO_3^-) и карбонатов (CO_3^{2-}) в углекислый газ. Эта зависимость существует и в обратном направлении. То есть при уменьшении количества ионов водорода, происходит распад угольной кислоты с образованием гидрокарбонатов и карбонатов в зависимости от величины pH водной среды.

Кроме производных угольной кислоты и ионов водорода с системой подвижных равновесий (3) неразрывно связано через ионы кальция, подвижное равновесие, определяющее растворимость карбонат содержащей твердой фазы литосферы по схеме:



Если к подвижной взаимосвязи системы равновесий в атмосфере и гидросфере по схеме (3) подключить её взаимодействие с литосферой через названную последней систему равновесий (4), то все они вместе составят общее подвижное равновесие карбонатной системы, существующее в окружающей среде по схеме:



где $\text{CO}_{2(\text{А})}$ – углекислый газ в атмосфере;

$\text{CO}_{2(\text{Г})}$ – углекислый газ в гидросфере;

$\text{CaCO}_3(\text{Г})$ – карбонат кальция в гидросфере;

$\text{CaCO}_3(\text{Л})$ – карбонат кальция в литосфере.

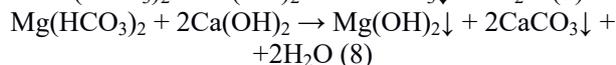
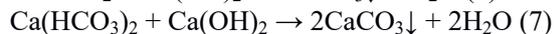
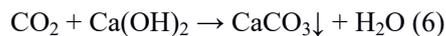
Каждое из отдельных равновесий карбонатной системы окружающей среды характеризуется константой, определяющей соотношение между концентрациями компонентов при данных условиях. Изменение в одной из частей общего равновесия вызывает изменение во всей цепи. При образовании в гидросфере твердой фазы карбоната кальция, которое вызывает увеличение его массы в составе литосферы, часть атмосферного CO_2 должна перейти в состав гидросферы с образованием новых ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} до установления в гидросфере нового равновесия между CO_2 и HCO_3^- и между CO_3^{2-} и Ca^{2+} . Другими словами любое пересыщение воды по CaCO_3 , способствующее выделению последнего в осадок, ведет к поглощению атмосферной углекислоты.

Технологической основой ресурсосберегающих систем умягчения воды, получивших наиболее широкое распространение в России, являются реагентная декарбонизация природной добавочной или оборотной воды и известково-содовое умягчение отработанного регенерационного раствора натрий-катионитных фильтров.

Основной задачей известкования является удаление из воды связанной и свободной углекислоты, снижение щелочности и сухого остатка исходной воды с одновременным ее умягчением. Плюс ко всему в процессе известкования достигается обезжелезивание поверхностной воды,

удаление органических веществ, убирается цветность воды и частичное ее обескремнивание. [4]

Ниже представлены реакции в молекулярной форме, которые протекают в процессе известкования:



Удаление магниевой некарбонатной жесткости (уравнение (9),(10)) проводить нецелесообразно, так как в результате протекающей реакции, образуется эквивалентное количество кальциевой некарбонатной жесткости:



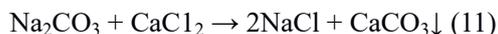
В представленных выше реакциях (6), (7) и (8), все продукты содержат карбонат кальция. Т.е., согласно схеме (5) общего подвижного равновесия карбонатной системы, все они служат подтверждением тому, что в процессе реагентной декарбонизации природной воды происходит поглощение углекислого газа из атмосферы в количестве эквивалентном содержанию в ней свободной углекислоты и карбонатной жесткости.

Что касается некарбонатной жесткости воды, то её удаление с поглощением углекислого газа из атмосферы возможно только за счет ресурсосберегающей технологии умягчения добавочной воды натрий-катионированием. Эта же технология позволяет удалять общую жесткость из умягчаемой воды с поглощением атмосферного углекислого газа в процессах водоподготовки котельных установок без предварительной реагентной декарбонизации.

Умягчение воды натрий-катионированием является одним из основных и широко распространенных методов водоподготовки котельных установок. Он основан на способности катионита, отрегенированного поваренной солью, обменивать подвижно расположенный в нем катион Na^+ на катионы жесткости. Отработанный регенерационный раствор поваренной соли после выхода из натрий-катионитных фильтров, содержит в своем составе продукты регенерации катионита хлорид магния, хлорид кальция и избыток регенерирующего агента – натрий хлор. Согласно ресурсосберегающей технологии отработанный раствор соли подвергают известково-содовому умягчению, в результате чего происходит восстановление использованного раствора поваренной соли из продуктов регенерации катионита. В этом процессе известь обеспечивает трансформацию хлорида магния, содержащегося в отработанном регенерационном растворе, в хлорид кальция по реакции:



а сода трансформацию в отработанном регенерационном растворе всего хлорида кальция, как поступившего из катионита при его регенерации, так и возникшего по реакции (10), в хлорид натрия по реакции:



Восстановленный раствор хлорида натрия, после завершения реакций (10) и (11) и отделения его от осадка гидроксида магния и карбоната кальция, вновь используют для регенерации, замыкая цикл регенерации катионита. Выделяющийся из отработанного регенерационного раствора по реакции (11) карбонат кальция, сдвигает представленное выше подвижное равновесие (5) вправо с поглощением атмосферной углекислоты в количестве эквивалентном общей жесткости поглощенной катионитом из умягченной воды.

Ресурсосберегающая система испарительного охлаждения оборотной воды отличается отсутствием вынужденного сброса продувочной воды в поверхностный водный объект, и предполагает, умягчение добавочной воды, взятой из природного источника по специальной технологии. Она включает декарбонизацию и натрий-катионирование в ресурсосберегающем режиме эксплуатации. На первом этапе осуществляется реагентная декарбонизация добавочной воды путем введения в умягчаемую воду известкового молока в количестве, обеспечивающем протекание представленных выше реакций (6), (7), (8) до конца. В результате образуется взвесь карбоната кальция и гидроксида магния, которую удаляют из умягченной воды сначала в осветлителях со взвешенным слоем осадка, а затем в скорых фильтрах, загруженных дробленным антрацитом. Следующая стадия подготовки добавочной воды предполагает натрий-катионирование осветленной воды по описанной выше ресурсосберегающей технологии. Что касается ресурсосберегающего режима эксплуатации сооружений на стадии декарбонизации, то он предполагает уплотнение осадка из осветлителей и перекачку осветленной воды, выделившейся в процессе его уплотнения, совместно с промывными водами фильтров в трубопроводы на входе в осветлители.

Умягченную таким образом добавочную воду, имеющую $\text{pH}=10,3-10,5$, с расходом, компенсирующим технологические потери воды в системе водоснабжения ТЭЦ, смешивают с оборотной водой, которая после охлаждения в градирнях приобретает $\text{pH}=8,4$, не зависимо от pH добавочной воды [5]. Это объясняется тем, что массовый поток углекислого газа, поступающий в охлаждаемую оборотную воду из потока атмосферного воздуха, охлаждающего оборотную воду, ориентировочно в 800 раз больше потока карбонатной щелочности поступающей в неё с добавочной водой. За счет этого в охлажденной оборотной воде на выходе из градирен может присутствовать только гидрокарбонатная форма всей щелочности (в виде гипотетической соли NaHCO_3), поскольку экспериментально доказано, что угольная кислота в воде практически полностью представлена только гидрокарбонатными ионами при величине водородного показателя около 8,4 [5]. С такой величиной pH умягченная оборотная вода не может

быть направлена в теплосеть, поскольку вызывает усиление коррозионной агрессивности сетевой воды. Требуемая величина pH достигается на стадии декарбонизации оборотной воды известкованием, гидрокарбонатная форма всей щелочности которой представлена гипотетической солью NaHCO_3 , за счет образования едкого натра и сопровождающегося поглощением эквивалентного количества атмосферного углекислого газа по реакции:



При этом вместо осветлителей со взвешенным осадком для удаления из декарбонизируемой воды карбоната кальция следует применять вихревые реакторы с получением его в виде крупки, которая легко утилизируется при производстве товарных продуктов строительной отрасли без ухудшения их технических характеристик.

В заключение необходимо отметить, что в рамках настоящей работы дана оценка поглощающей способности реальной системы технического водоснабжения ТЭЦ. Выполненные расчеты показали, что совокупность описанных выше ресурсосберегающих технологических операций, реализованных в условиях водного хозяйства ТЭЦ-25, способна поглотить около 2 тыс. т/год атмосферного углекислого газа или около полутора тонн в год в расчете на 1 МВт установленной электрической мощности. Основная же практическая значимость полученных результатов заключается в том, что при необходимости снизить водопотребление и исключить сброс минерализованных сточных вод в городскую канализацию за счет внедрения ресурсосберегающих систем умягчения воды на объектах теплоэнергетики, у экологической службы ПАО «МОЭК» появляется научно обоснованный аргумент для привлечения в этих целях дополнительных инвестиций, из числа направляемых на реализацию мероприятий по климатосбережению.

Список литературы

1. Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации. Техническое резюме / Под ред. А. И. Бедрицкого. – М.: Росгидромет, 2008
2. Киотский протокол [Электронный ресурс]. – М: Конвенции и соглашения. – Режим доступа: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/kyoto.shtml. Дата обращения 15.05.2017
3. Алекин, О. А. Основы гидрохимии [Текст]/О. А. Алекин. - Л.: Гидрометиздат, 1953. — 295 с.
4. Лифшиц, О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок [Текст] / О. В. Лифшиц. – М. : Энергия, 1976.
5. Техничко-экологические проблемы использования загрязненных фенолом природных вод в охлаждающих системах оборотного водоснабжения теплоэлектростанций. Кузнецов О.Ю. Чичеров Е.А., Панкратова Е.А., Бутылин В.В.// Энергоресурсосбережение и энергоэффективность – №2, 2012 г., стр. 15-19.

УДК 502.34;504.4.062.2

Маркелова С.А., Тихонова И.О.

ЗНАЧИМОСТЬ ЭКОСИСТЕМНЫХ УСЛУГ В УСТОЙЧИВОМ РАЗВИТИИ МЕГАПОЛИСОВ НА ПРИМЕРЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Маркелова Светлана Андреевна, магистрант 1 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: markelova-svetlana@yandex.ru

Тихонова Ирина Олеговна, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В этом исследовании наблюдалась классификация экосистемных услуг. Выявлена важность ценности экосистемных услуг. Рассмотрен экосистемный подход внедрения платежей за экосистемные услуги на примере водных объектов. Показана значимость экосистемных услуг в устойчивом развитии мегаполиса.

Ключевые слова: экосистемные услуги, экосистема, биоразнообразие, ценность, платежи, водные ресурсы.

THE IMPORTANCE OF ECOSYSTEM SERVICES IN THE SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF MEGACITIES ON THE EXAMPLE OF WATER

Markelova S.A., Tikhonova I.O.

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

In this study the classification of ecosystem services was observed. The importance of the value of ecosystem services is revealed. The importance of ecosystem services in the sustainable development of a megacity was noted. The importance of the value of ecosystem services is shown. An ecosystem approach to the introduction of payments for ecosystem services by the example of water bodies is considered.

Keywords: Ecosystem services, ecosystem, biodiversity, value, payments, water resources.

В настоящее время во всем мире нарастает беспокойство в связи с уничтожением и деградацией природных экосистем, что также способствует процессу потери биоразнообразия. Поэтому в мире активно ведется разработка круга вопросов, связанных с экосистемными услугами, включая их оценку. В документах международных организаций дается простое определение: экосистемные услуги – это выгоды, которые люди получают от экосистем [1].

Экосистемные услуги включают *обеспечивающие услуги*, такие как продовольствие, вода, древесина и волокно; *регулирующие услуги*, которые воздействуют на климат, наводнения, стихийные бедствия, отходы человеческой жизнедеятельности и качество воды; *культурные услуги*, которые обеспечивают рекреационные, эстетические и духовные потребности; *поддерживающие услуги*, такие как почвообразование, фотосинтез и круговорот питательных веществ.

Наибольший интерес уделяется исследованию негативного воздействия окружающей среды города на состояние здоровья человека, при этом отмечается дефицит изучений того, как наличие должного качества экосистемных услуг в городе отразится на здоровье его населения. Данная взаимосвязь проявляется в первую очередь в том, что деградация городских экосистем приводит к уменьшению числа экосистемных услуг и порождает потребность повышении затрат на

приобретение того же объема продукции определенных отраслей, а кроме того требует решения ряда проблем с благосостоянием населения [2].

Таким образом, к примеру, наличие малых рек на территориях крупных городов во все времена сопряжено существовало с огромной антропогенной нагрузкой: их используют для сброса стоков, берега и долины стремительно трансформируют и застраивают, сами русла зачастую заключают в коллекторы, что, безусловно, приводит к нарушению естественного состояния рек. Однако в настоящее время, особенно в условиях сильно урбанизированных территорий крупных мегаполисов, таких как Москва, социум приходит к осознанию необходимости восстановления, экологической реабилитации и поддержания максимально естественного состояния природных территорий, в том числе малых рек и их долин [3].

Состояние городских водных объектов в мегаполисе

Деградацию водных экосистем можно проиллюстрировать на примере малых рек г. Москва. Городские и пригородные водные объекты зачастую практически бесхозны и находятся в плачевном состоянии. В течении достаточно продолжительного периода, в особенности в минувшие 2-3 десятилетия, малые реки испытывают на себе различное колоссальное негативное воздействие со стороны интенсивно развитых промышленности, аграрного и

коммунально-бытового хозяйства. Все это без исключения привело к тому, что изобилие малых рек катастрофически уменьшилось, а их гидрологический, гидрохимический и гидробиологический режимы снизились до недопустимых уровней.

Городские водные объекты, как естественные, так и искусственные, испытывая повышенную техногенную нагрузку, утрачивают основные свойства природных (условия питания, самоочищения, взаимосвязь с другими сооружениями, гидрологический режим, система очистки и отвода поверхностных вод и пр.) Поэтому часть из них следует реконструировать, восстанавливать, а другие – создавать заново [4].

Вода многих функционирующих рек загрязнена разными химическими компонентами, концентрация которых зачастую существенно превосходит предельно допустимые санитарные нормы. В результате на дне рек скапливаются отложения ядовитых веществ (тяжелых металлов, газов и т.п.). Помимо этого, безосновательное строительство пойм и нижних террас рек повергло к нарушению фильтрационной функции прибрежных полос, а следовательно к накоплению взвешенных частиц в воде. В местности города прослеживаются оползневые, эрозийные процессы, подтопление грунтовыми водами городских земель, что грозит обрушению отдельных квартирных зданий, в том числе и кварталов. Также следует отметить, что бессистемная добыча гравия и песка на берегах уничтожает горизонты подпочвенных вод, подпитывающих реки, а чрезмерная добыча гравия из русел понижает уровень рек, что влечет за собой исчезновение заливных лугов, понижение горизонта подпочвенных вод и т.д. Исчезновение лесов в прибрежных районах лишает малые реки не только дополнительных источников водопополнения, но и их рекреационных функций.

Так как столичный город снабжается водой за счет волжского и московского регулируемого стока, кроме загрязнения и засорения значительную угрозу представляет собой истощение водных ресурсов Центральной России.

Оценка экосистемных услуг

Понимание опасностей вследствие ограниченности водных ресурсов и уменьшения возможностей естественного самовосстановления водных объектов вынуждает общество переосмыслить основные принципы его взаимодействия с природой и искать новые пути развития. Современный человек привык к количественным оценкам окружающего мира. Любое явление должно оцениваться в денежном эквиваленте. Ценность природы, и биологическая и эстетическая, тоже должна иметь свою стоимость, иначе сохранить ее в условиях глобального рынка очень сложно [5].

Смысл экономической оценки экосистемных услуг заключается в том, чтобы определить стоимость, а значит и важность для человека разного

рода выгод, получаемых от природы. По-другому такая оценка может называться природным или естественным капиталом.

На основе полученных оценок можно делать выводы о целесообразности различных видов использования территорий в долгосрочной перспективе, учитывая как экономическое развитие общества, так и экологическую устойчивость планеты.

Оценка стоимости экосистемных услуг важна для сравнения альтернатив использования и неиспользования территорий.

В настоящее время процедура экономической оценки экосистемных услуг включает четыре основных этапа [6]:

- 1) идентификацию экосистемных услуг;
- 2) определение их экономической ценности;
- 3) определение получателя выгод от услуги;
- 4) формирование механизма платежей (компенсации) за экоуслуги.

Важно определить, кто получит выгоду от изменения экосистемных услуг и кто будет нести издержки, то есть каким образом будут распределяться издержки и выгоды между различными заинтересованными сторонами, которые пользуются различными экосистемными услугами.

Экосистемный подход для внедрения платежей за экосистемные услуги

Платежи за экосистемные услуги - компенсации, выплачиваемые «поставщикам» экосистемных услуг их «потребителям».

Пользователями «водными услугами» обычно являются ГЭС, предприятия, использующие воду в своем производственном цикле (важно, чтобы качество этой воды влияло на качество финальной продукции или производительность труда), крупные города, муниципальные образования, домашние хозяйства. Как правило, оплата за эти услуги складывается из платежей водопользователей: либо выплат отдельных крупных компаний (к примеру, ГЭС), либо сборов за воду, собираемых с физических и юридических лиц муниципальными образованиями. Исследования, проведенные по всему миру, показывают, что осознание ценности ресурса «чистой воды» растет во всех странах, при этом увеличивается и готовность платить за эту услугу.

Услуги по обеспечению водой определенного качества – наиболее конкретный и поддающийся экономической оценке вид экосистемных услуг. В это понятие входят:

- 1) Регулирование водотока: предупреждение и борьба с наводнениями, поддержание водотока в засушливый сезон;
- 2) Регулирование качества воды: поддержание определенной концентрации питательных веществ, минеральных соединений, уровня солености и пр.;
- 3) Контроль за эрозией и осадконакоплением;
- 4) Сохранение водной среды обитания (поддержание определенных условий температуры,

солености и пр. в водоемах, необходимое для выживания ценных видов) и др.

В мировой теории и практике платежи за экосистемные услуги связаны с реализацией экосистемного подхода. Для водных экосистем этот подход охватывает внутренние водные ресурсы и прибрежную растительность, водно-болотные угодья, речные поймы и связанные с ними флору и фауну, среды обитания и людей.

В отношении рек сейчас доминирует понимание о воде как о ресурсе. Возникает необходимость изменения отношения к воде как к гидроресурсу и перехода к управлению реками как экосистемами. В настоящее время подавляющая часть экосистемных услуг остается бесплатной, что представляет собой классический пример «провалов рынка» с весьма негативными последствиями для устойчивости экосистем и качества жизни людей, в том числе в крупнейших городах.

Заключение

С экологической точки зрения снижение устойчивости развития мегаполисов проявляется в растущей уязвимости городской среды обитания и самих жителей и их материальных ценностей к воздействию природных и техногенных факторов риска [7].

В настоящее время подавляющая часть экосистемных услуг остается бесплатной, что представляет собой классический пример "провалов рынка" с весьма негативными последствиями для устойчивости экосистем и качества жизни людей, в том числе в крупнейших городах.

Переход к устойчивому развитию предполагает уделять больше внимания качеству жизни, благосостоянию людей, а также постепенно восстанавливать природные экосистемы и предоставляемые ими услуги.

Для поддержания экосистемных услуг водных объектов можно предложить ряд мероприятий: разработать единую схему регулирования малых рек путем сооружения простейших плотин и запруд, создания небольших по объемам регулирующих водоемов; установить береговые охраняемые зоны и превратить их в луговые массивы и водоохранные лесные насаждения; прекратить сброс в реки неочищенных промышленных и бытовых стоков; ввести контроль забора воды из малых рек; в целях использования энергетического потенциала разработать типовые конструкции малых гидроузлов и гидроэнергетических установок, обеспечивающих электроэнергией местные прилегающие сельскохозяйственные предприятия и жилые поселки; на основе малых рек создать сеть прудовых

хозяйств с оборотным водоснабжением для расширенного развития промышленного рыбоводства и контролируемого любительского рыболовства [8].

Список литературы

1. Millennium Ecosystem Assessment, 2005. Ecosystems and Human Wellbeing: Synthesis. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.millenniumassessment.org/documents/document.791.aspx.pdf> (дата обращения 22.03.2016)
2. Душкова Д.О., Хаазэ Д., Евсеев А.В. Оценка экосистемных услуг городской среды и их влияния на здоровье человека: опыт и подходы на примере городов России и Германии / Д.О. Душкова, Д. Хаазэ, А.В. Евсеев // Экология урбанизированных территорий.-2015.-№ 4.-С. 21-27.
3. Черных О.Н., Сабитов М.А., Алтунин В.И. Типизированные приемы экологического восстановления малых рек Москвы (на примере р. Сетунь) /О.Н. Черных, М.А. Сабитов, В.И. Алтунин // Гидротехническое строительство.-2015.-№ 3.-С. 57-64.
4. Маркова А. Н., Черных О. Н., Алтунин В. И. Принципы восстановления экологической реабилитации прудов г.Москвы // Социально-экономические и экологические проблемы сельского и водного хозяйства: материалы Международной научно-практической конференции. – Ч.П. – М.: ФГОУ ВПО МГУП, 2010. – С 176–184.
5. Bellona - международное экологическое объединение. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bellona.ru/2016/07/14/ecology-economy/>. (дата обращения 22.04.2017)
6. Бобылёв С. Н. Экосистемные услуги и экономика / С. Н. Бобылёв, В. М. Захаров. – М.: Типография ЛЕВКО, Институт устойчивого развития, Центр экологической политики России, 2009.-72с.
7. Бобылев С.Н., Порфирьев Б.Н. Устойчивое развитие крупнейших городов и мегаполисов: фактор экосистемных услуг /С.Н. Бобылев, Р.А. Перелет, С.В. Соловьева// Вопросы устойчивого развития.-2016.-№6.-С.3-20.
8. Минин А.А., Устойчивое развитие Москвы и экосистемные услуги ее природных территорий /А.А. Минин// Устойчивое развитие городов.-2014.-№69.-С.3-8.

УДК 620.9.004.18

Глушкова Д.В., Ермоленко Б.В.

ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ АВТОНОМНЫХ АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ

Глушкова Дарья Валерьевна, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, e-mail: bermol@mail.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Проведено экологическое и ресурсное обоснование целесообразности замещения традиционных технологий энергоснабжения автозаправочных станций технологиями, ориентированными на использование возобновляемых источников энергии и включение в функции АЗС операций заправки электромобилей. Предложены схемы электро- и теплоснабжения автономной автозаправочной станции. С учетом энергетического потенциала солнца, ветра и низкопотенциального тепла земли в точке размещения объекта осуществлен выбор генерирующего, аккумулирующего и другого оборудования разрабатываемой системы энергоснабжения. Оценены потенциальные эффекты ресурсосбережения и снижения негативного воздействия на окружающую среду в результате реализации предлагаемых решений.

Ключевые слова: автозаправочные станции, возобновляемые источники энергии, гибридные системы энергоснабжения, ресурсосбережение, окружающая среда

ELECTRICAL AND HEAT SUPPLY HYBRID SYSTEMS OF AUTONOMOUS AUTO FILLING STATIONS

Glushkova D.V., Ermolenko B.V.

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

Keywords: auto filling stations, renewable energy, hybrid system, energy supply, resource saving, environment

Использование больших объемов ископаемого органического топлива для производства электрической и тепловой энергии и обеспечения функционирования транспорта вносит существенный вклад в локальное и глобальное загрязнение окружающей среды и приводит к быстрому истощению ресурсов ценного химического сырья. В 2015 году в мире в единицах нефтяного эквивалента было израсходовано около 13271 млн.т н э энергии. На сжигание органических топлив в энергетических целях пришлось свыше 99% выбросов SO_x и NO_x, а также 85% выбросов твердых веществ. [1] В 2015 году энергетические процессы сопровождалась эмиссией в атмосферу 31761 млн. тонн парниковых газов в CO₂-эквиваленте.

С учетом этого, и исходя из соображений энергетической безопасности, надежности энергоснабжения и необходимости улучшения качества жизни населения большинство стран мира активно переходят от традиционной грязной «углеродной» к альтернативной экологически чистой возобновляемой энергетике. По состоянию на 2015 год 164 из 194 государств мира официально декларировали участие в развитии и использовании технологий возобновляемой энергетики. Так, в 2015 году в эксплуатацию было введено 147 ГВт электрогенерирующих и 38 ГВт теплогенерирующих мощностей на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ). В 2015 году Германия произвела всего 5682 млрд. кВт*час электроэнергии, из которых 19,6 % было получено за счет энергии

ветра и солнца, Великобритания – 4324 млрд. кВт*час и 14 % соответственно, США – 1368 млрд. кВт*час и 14% за счет ВИЭ, КНР – 569 млрд. кВт*час и 4,1%. Российская Федерация в мировом рейтинге оказалась на седьмом месте с конца по доле 0,04% выработки электрической энергии с использованием ветроэнергетических установок и фотоэлектрических солнечных панелей из 232 млрд. кВт*час ее годового суммарного производства.[2]

Одной из важных причин ухудшения состояния окружающей среды является непрерывно растущий автомобильный парк. В настоящее время в мире эксплуатируется более 800 млн. автомобилей, в Европе — свыше 100 млн., в России — 33,4 млн. Из них 83—85 % составляют легковые автомобили и 15—17 % — грузовые и автобусы. Они ежегодно потребляют 2,1 млрд. т топлива и выбрасывают в атмосферу ~700 млн. т вредных веществ.

Жидкое биотопливо и биометан позволяют снизить потребление бензинов и дизельного топлива и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду. Доля использования ВИЭ на транспорте в 2015 году достигла 4%. Активно развивается и производство электромобилей. Появились сообщения о существенном улучшении качества и повышении эффективности легковых и грузовых автотранспортных средств большой грузоподъемности, работающих на электричестве. [3] В своем новом отчете Международное энергетическое агентство (МЭА) приводит информацию о том, что в 2015 году число

электромобилей в мире составило 1,26 млн.[4] В 2015 году их было продано 549 тысяч штук, тогда как в 2014 - всего 317 тысяч. Рост продаж — 73%! Динамику роста парка автомобилей на электрических двигателях в пяти ведущих странах мира и в России можно наблюдать на графиках рис. 1. [5]



Рис. 1. Динамика парка автомобилей в России и мире

Таблица 1. Количество АЗС по округам Российской Федерации

Регионы	Всего АЗС	Федерального значения	Регионального значения	Местного значения
Центральный федеральный округ	6590	1639	2767	2184
Северо-Западный федеральный округ	2186	371	1006	809
Южный федеральный округ (без Крыма)	2988	433	873	1682
Крым (в составе ЮФО)	567	-	289	278
Северо-Кавказский федеральный округ	3246	579	1244	1423
Приволжский федеральный округ	5425	858	1623	2944
Уральский федеральный округ	2335	304	698	1333
Сибирский федеральный округ	4421	541	1167	2713
Дальневосточный федеральный округ	1270	182	290	798
Российская Федерация	29028	4907	9957	14164

Средний расход электроэнергии на одной АЗС составляет около 150 000 кВт*ч – 800 000 кВт*ч в год. В связи с этим, затраты электроэнергии на АЗС в стране будут находиться в диапазоне от 4,35 до 23,22 млрд. кВт*час/год, что при потреблении электричества по России в целом в 2016 году 1054,4 млрд. кВт*час/год соответствует 0,22 - 1,19 %. Для производства такого количества электроэнергии расходуется примерно 418 - 2261 тысяча тонн условного топлива в год, происходит локальное загрязнение атмосферы выбросами в количестве примерно 8100 – 43700 т/год загрязняющих веществ.

Автотранспортный комплекс потребляет большое количество бензина, дизельного топлива, сжиженных и компримированных газов, что влечет за собой значительное негативное воздействие на окружающую среду и человека. Годовое потребление топлива автомобильным транспортом страны (64 млн. тонн) имеет следующую структуру: расход бензина - 60%, дизельного топлива – 37,5 %, газомоторного топлива - 2,5 %.

Продолжаются исследования и в области использования технологий возобновляемой энергетики на станциях зарядки электромобилей.

В качестве одного из направлений развития возобновляемой энергетики в Российской Федерации может выступить перевод энергоснабжения автозаправочных станций традиционными источниками энергии к их энергообеспечению от местных ВИЭ и включения в состав электропотребителей АЗС заряжаемых электромобилей. Число автозаправочных станций в России увеличивается с каждым днем и по последним данным на конец 2016 года их насчитывалось 29028 . Таблица 1 дает представление об их количестве в федеральных округах Российской Федерации.[6]

По данным Росстата и Росприроднадзора, валовый объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании этого топлива составил 13815 тыс.т в год - 45% от суммарного объема выбросов в России. [7]

Электрические и гибридные автомобили, заряжаемые с использованием возобновляемых источников энергии, смогли бы способствовать решению задач ресурсосбережения и снижения негативного воздействия на окружающую среду. Стабильный рост мирового рынка электромобилей и гибридов, наблюдающийся в последние годы, а также постоянное совершенствование соответствующих технологий позволяют считать этот вид транспорта перспективным и для России. Согласно данным аналитического агентства «АВТОСТАТ», в России на 1 июля 2016 года насчитывается всего 722 электромобилей, представленных семью моделями. Развитие электромобильного транспорта в стране сдерживается отсутствием развитой заправочной

инфраструктуры. К решению этой проблемы подключилось Министерство промышленности и торговли. Первым его шагом в этом направлении была разработка проекта программы развития электрического транспорта в России до 2025 года. Для создания развитой зарядной сети ведомство предложило внести изменения в правила технической эксплуатации автозаправочных станций. С целью формирования условий для массового использования электромобилей в России подписано соглашение "О взаимодействии в сфере создания и развития электроразрядной инфраструктуры для электротранспорта на территории Российской Федерации" между концерном "Радиоэлектронные технологии" и компанией "Россети". К 2022 году эксперты ориентируются на расширение парка электромобилей до 200 тысяч штук. [8]

В качестве региона, в котором особенно целесообразен переход от тепловой энергетики, базирующейся на поставках топлива из центральной России через территорию зарубежной страны, к энергетике, ориентированной на использование местных возобновляемых источников энергии, может выступать Калининградская область. Здесь наряду с экологическими, ресурсосберегающими и социальными задачами должна решаться и задача обеспечения энергетической безопасности российского анклава. Основанием для такого выбора являются следующие особенности региона:

1. Связь энергосистемы Калининградской области с ЕЭС России осуществляется через энергосистемы прибалтийских государств.

2. Калининградская ТЭЦ-2 - единственный крупный генерирующий источник в региональной энергосистеме, обеспечивающий 96,9-98,6% от суммарного производства электроэнергии в энергосистеме Калининградской области.

3. Функционирование Калининградская ТЭЦ-2 полностью зависит от внешних поставок газа через территорию Литвы.

4. Имеет место высокая степень износа сетевого, трансформаторного и другого оборудования, требующего комплексной модернизации.

5. Высоки потери при передаче электрической энергии.

6. Уровень газификации малых и средних населенных пунктов не превышает 10%.

7. Развитие на территории Калининградской области курортных зон требует минимизации негативного воздействия хозяйственной деятельности и, в частности, энергетики и автотранспортного комплекса на окружающую среду.

Сформулирована задача проектирования системы электро- и теплоснабжения автономных автозаправочных станций с возможностью зарядки электромобилей на калининградском участке автодороги E28 европейской маршрутной сети, соединяющей Берлин с Минском. АЗС оснащается четырьмя бензозаправочными колонками, три из которых предназначены для заправки автомобилей

бензинами АИ-95, Премиум Евро -95, Супер Евро -98 и одна – бензином АИ-92 и дизельным топливом. Предусмотрена зона для замены и подзарядки аккумуляторных батарей электромобилей, а также три розетки для непосредственной электрозаправки.

Проведен расчет потребности в тепловой (22,5 кВт) и электрической энергии (69,5 кВт) для всех помещений и оборудования АЗС. Принято решение об использовании энергии солнца и ветра для обеспечения электрической энергией проектируемого объекта и низкопотенциального тепла земли для его теплоснабжения.

Спутниковая метеорологическая информация базы данных NASA позволила оценить электроэнергетический потенциал и коэффициенты использования мощности (КИУМ) солнечной и ветровой энергии в точке строительства АЗС в разные месяцы года с дифференциацией по трехчасовым интервалам суток. На основе этой информации для электроснабжения объекта осуществлен выбор одной ветроэнергетической установки VESTAS V-29 мощностью 225 кВт высотой 40 м, ста солнечных фотоэлектрических панелей Exmork ФСМ-300П общей площадью 200 м² мощностью 300 Вт каждая и таких необходимых элементов системы энергоснабжения, как управляемый выпрямитель, блок балластных нагрузок, конвертеры и инверторы напряжения. Для резервирования энергоснабжения будет использоваться дизельный генератор генератор FG Wilson F72-1 номинальной мощностью 57,6 кВт и максимальной 72 кВт. Структура гибридной ветро-солнце-дизельной системы электроснабжения АЗС представлена на рис. 2.

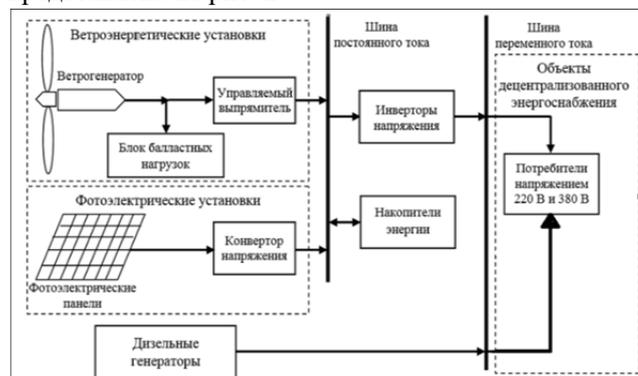


Рис. 2. Структура системы электроснабжения АЗС

С учетом вероятности шторма, пасмурной погоды и суточных графиков расхода электроэнергии подобраны литий-железо фосфатные аккумуляторы типа WB-LYP10000ANA емкостью 10000 А·час каждый в количестве 96 штук.

Для автономного снабжения АЗС теплом и горячей водой предложено использовать грунтовый тепловой насос VaillantgeoTHERM 220/3 с тепловой производительностью 21,5 кВт и коэффициентом преобразования энергии 4,4 и накопительный буферный бак «АНДИ Групп» PS400-R1 объемом 500 литров с послойным нагревом для комбинированного использования различных источников тепла.

Применение возобновляемых источников энергии позволит сэкономить при строительстве 100 АЗС рассмотренного типа около 63 тыс. тонн условного топлива в год. Эквивалентные объемы

ресурсосбережения в натуральных единицах и предотвращаемое снижение локального и глобального загрязнения атмосферы представлены в таблице 2.

Таблица 2. Экономия топлива и снижение загрязнения атмосферы при строительстве 100 АЗС

Название показателя	Дизельное топливо	Печной мазут	Природный газ*	Уголь
Эквивалентные объемы сберегаемого топлива, т/год (тыс. м ³ /год)*	12 000	13 000	15 000	23 000
Предотвращаемые выбросы, т СО-экв./год	88 000	35 500	3 200	534 000
Предотвращаемые выбросы, т СО ₂ -экв./год	37 600	38 200	30 300	59 100

Результаты оценки показателей ресурсосбережения и снижения негативного воздействия на окружающую среду свидетельствуют о ресурсной и экологической целесообразности замещения традиционных систем энергоснабжения автозаправочных станций автономными системами, использующими энергию экологически чистых возобновляемых источников.

Список литературы

1. Энергетический бюллетень. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации, №42, Ноябрь 2016. [Электронный ресурс]. URL: <http://ac.gov.ru/files/publication/a/10956.pdf> (дата обращения: 10.03.2017).

2. Мировая энергетическая статистика Ежегодник 2016. Enerdata. [Электронный ресурс]. URL: <https://yearbook.enerdata.ru/CO2-emissions-data-from-fuel-combustion.html#wind-solar-share-electricity-production.html> (дата обращения: 25.02.2017).

3. Состояние возобновляемой энергетики 2016. Глобальный отчет. REN21, 2016. [Электронный ресурс]. URL: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/10/REN21_GSR2016_KeyFindin

gs_RUSSIAN.pdf, 2НБЙ (дата обращения: 10.03.2017).

4. Возобновляемая энергия в России: от возможности к реальности /Изд. МЭА. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.iea.org/russian/pdf/RenewRussian2003.pdf> (дата обращения: 13.03.2017).

5. Динамика парка электромобилей в России и мире. [Электронный ресурс]. URL: <https://mediaspy.ru/tag.php?id=4313> (дата обращения: 15.03.2017).

6. Автотрансинфо. Справка: количество АЗС в регионах России. [Электронный ресурс]. URL: <http://ati.su/Media/News.aspx?ID=108719&HeadingID=11> (дата обращения: 13.04.2017).

7. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М.: Минприроды России; НИИ-Природа. – 2016. – 603 с.

8. Тысяча верст до розетки. Российская Газета, 01.11.2016. [Электронный ресурс]. URL: <https://rg.ru/2016/11/01/eksperty-predskazali-rost-prodazh-elektromobilej-k-2020-godu.html> (дата обращения: 15.04.2017).

УДК 663.18

Уханова А.А., Со Вин Мьинт, Градова Н.Б., Клушин В.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВ КОКОСА, В ТЕХНОЛОГИИ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ**Уханова Александра Анатольевна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; **Со Вин Мьинт**, аспирант кафедры промышленной экологии, разработчик активного угля;**Градова Нина Борисовна**, доктор биологических наук, профессор;**Клушин Виталий Николаевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры промышленной экологии, e-mail: klouch@mail.ru;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Сопоставимы ли между собой понятия «биоминерализация» и «микроорганизмы»? Технология биоминерализации в настоящее время – перспективное направление в науке. Использование сорбента в данной технологии решает несколько важных проблем: с одной стороны - переработка оболочек плодов кокосовых пальм на углеродные адсорбенты сокращает образование многотоннажных отходов, с другой стороны - сорбент выступает в роли защитного барьера для бактерий от агрессивной среды бетона, а значит, технологию биоминерализации можно считать настоящим прорывом в строительных технологиях.

Ключевые слова: биоминерализация, сорбент, уробактерии, иммобилизация.

RESEARCH ABOUT THE FEASIBILITY OF USING THE SORBENT, OBTAINED FROM COCONUT WASTE, IN BIOMINERALIZATION TECHNOLOGY

Ukhanova A.A., Saw Win Myint, Gradova N.B., Klushin V.N.

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

Are terms «biomineralization» and «microorganisms» comparable? Biomineralization technology today is a promising trend in science. Usage as sorbent in this technology solves several important problems: on the one hand - processing of coconut on carbon adsorbents reduces the formation of large-tonnage waste, on the other hand- the sorbent acts as a protective barrier for bacteria from the aggressive environment of concrete, and thus the biomineralization technology can be considered as a breakthrough in building technology.

Keywords: biomineralisation, sorbent, Uro-bacteria, immobilization.

Объектом исследования является штамм *Bacillus sphaericus* - палочковидные строго аэробные грамположительные спорообразующие уробактерии.

Целью работы явилось сравнение эффективности уже изученных сорбентов с активным углем, полученным на кафедре промышленной экологии в РХТУ им. Менделеева при переработке скорлупы плодов кокосовых пальм, при его использовании в технологии биоминерализации.

Биоминерализация – процесс, в ходе которого организмом осуществляется внеклеточное химическое осаждение минеральных фаз [1]. Бактерии рода *Bacillus* используются в качестве агента для биологического производства минералов на основе карбоната кальция. Исследования показали, что бактерии способны выделять CaCO₃ внутри трещин бетона, находясь в иммобилизованном состоянии. Высокое значение pH бетона препятствует росту бактерий, использование сорбента в данной технологии служит защитой микроорганизмов от агрессивной щелочной среды [2].

Исследование динамики роста и функциональной активности микроорганизмов на жидкой питательной среде

Состав жидких питательных сред

1) L-бульон (г/л): глюкоза – 20; дрожжевой экстракт – 5; пептон – 10; NaCl – 2; водопроводная вода – 1000 мл.

2) Среда Кристенсена (г/л): глюкоза – 1; пептон – 1; NaCl – 5; KH₂PO₄ – 2; мочевины – 20; водопроводная вода – 1000 мл.

3) Среда Дика (г/л): пептон – 3; NaHCO₃ – 2,12; мочевины – 10; водопроводная вода – 1000 мл.

Все среды стерилизовали при 0,5 атм. в течение 30 минут.

Для исследования динамики роста культуры были измерены значения оптической плотности (D₀), для исследования функциональной активности культуры измерялись значения pH в течение суток для каждой питательной среды. Результаты приведены в табл.1 и на рис.1:

Табл.1. Активность роста (D₀) и уреазная активность (pH) *Bacillus sphaericus* при культивировании на разных питательных средах

Измеряемый параметр	L-бульон	Ср.Кристенсена	Ср.Дика
pH (контрольный)	6,3	6,17	8,92
pH ₀	6,3	6,13	8,92
D ₀	0,075	0,065	0,065
pH ₁	5,83	6,08	8,84
D ₁	0,56	0,128	0,055
pH ₂	5,87	5,81	8,76
D ₂	1,75	0,15	0,1

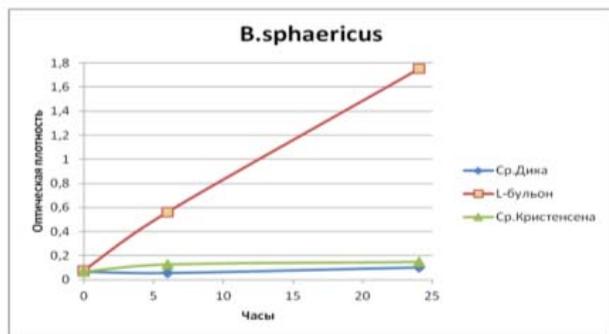


Рис.1. Сравнение активности роста культуры *B.sphaericus* в различных жидких питательных средах

Результаты показали, что наибольшая активность роста проявлялась в среде L-бульон.

Для исследования степени сорбции уробактерий проводилась иммобилизация на сорбентах активный уголь, торфяной сорбент «Норд» и перлит. Для определения числа иммобилизованных на сорбенте клеток, проводился подсчет колоний культуры *Bacillus sphaericus* до и после иммобилизации. Опыт показал, что количество клеток до иммобилизации $M_{(до\ иммоб.)}$ составляло $2,3 \cdot 10^8$.

Степень сорбции клеток на сорбентах представлена в табл.2:

Табл.2. Степень сорбции клеток на сорбентах (культивирование уробактерий в жидкой питательной среде)

Среда/сорбент	Процент иммобилизованных клеток, %
Среда Дика, торфяной сорбент	91,3
Среда Кристенсена, активный уголь	90,6
Среда Дика, активный уголь	96,7

Исследование показало, что наибольшая степень сорбции наблюдалась при культивировании уробактерий в среде Дика и иммобилизации клеток на активном угле.

Степень сорбции уробактерий, культивированных на твердой питательной среде, представлена в табл.3:

Табл.3. Степень сорбции клеток на сорбентах (культивирование уробактерий на твердой питательной среде)

Сорбент	Процент иммобилизованных клеток, %
Активный уголь	98,2
Торфяной сорбент	98,6
Перлит	89,5

При культивировании уробактерий на твердых питательных средах наибольшая степень сорбции наблюдалась при использовании торфяного сорбента «Норд» и активного угля.

Сравнивая два опыта можно заметить, что при выращивании культуры на твердых питательных средах иммобилизация проходит лучше, чем в жидких средах. Клетки, выращенные на твердой питательной среде, обладают более высокой адсорбционной способностью. По результатам проведения опытов на жидких и твердых питательных средах наиболее эффективным сорбентом оказался активный уголь.

Исследование жизнеспособности иммобилизованных микроорганизмов при разных сроках хранения высушенного сорбента.

Опыт проводился на протяжении 2 месяцев. Для исследования жизнеспособности уробактерий была измерена функциональная активность (рН) спустя 14 дней, 1 месяц и 2 месяца от начала эксперимента. В качестве сорбентов были использованы: активный уголь, диатомит, целлюлоза и трепел.

Функциональная активность иммобилизованных уробактерий представлена на рис. 2 и в табл. 4:

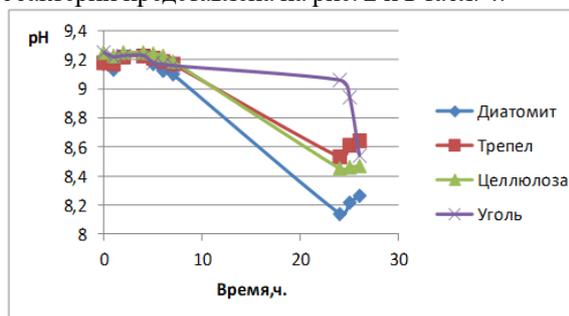


Рис.2. Функциональная активность иммобилизованных микроорганизмов спустя 2 месяца от начала эксперимента

Результаты показали, что спустя 2 месяца от начала опыта наблюдалась высокая степень сорбции уробактерий на всех сорбентах. Наибольшая степень сорбции наблюдалась при иммобилизации клеток на активном угле.

Табл.4. Функциональная активность (рН) микроорганизмов спустя 2 месяца хранения высушенных сорбентов с иммобилизованными на них клетками

Сорбент	Диатомит	Трепел	Целлюлоза	Уголь
Время, ч				
0	9,17	9,18	9,25	9,25
1	9,13	9,17	9,23	9,22
2	9,22	9,22	9,25	9,23
4	9,23	9,23	9,25	9,23
5	9,17	9,21	9,24	9,18
6	9,12	9,19	9,23	9,17
7	9,10	9,17	9,19	9,16
24	8,14	8,53	8,45	9,06
25	8,22	8,61	8,46	8,94
26	8,26	8,64	8,47	8,54

Исследование показало, что сохранение функциональной активности уробактерий наблюдается на всех сорбентах в течение 2 месяцев, однако, на активных углях в большей степени. Данный сорбент является эффективным носителем для иммобилизованных клеток и позволяет длительно сохранять их жизнеспособность. Результат настоящего исследования является научной основой для разработки технологии получения препарата для биоминерализации на основе активного угля.

Список литературы

- Navdeep Kaur Dharmi, Sudhakara M. Reddy, Abhijit M. Biofilm and Microbial Applications in Biomaterialized Concrete. - Thapar University, Patiala, India, 2003.
- Stocks-Fischer S., Galinat J. K., Bang S. S. Microbiological precipitation of CaCO_3 //Soil Biology and Biochemistry. – 1999. – Т. 31. – №. 11. – С. 1563-1571.

УДК 579.222

Павлицева Т.А., Градова Н.Б., Клушин В.Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗ КАРБОНИЗАТА КОКОСОВОГО ОРЕХА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИОПРЕПАРАТА ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Павлицева Татьяна Александровна, студентка 4 курса кафедры промышленной экологии, e-mail:

pavlisheva_tanya@bk.ru;

Градова Нина Борисовна, доктор биологических наук, профессор кафедры биотехнологии;

Клушин Виталий Николаевич, доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии

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

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

Проблема утилизации отходов, очистка почв загрязненных углеводородами нефти являются актуальными экологическими проблемами в настоящее время. Решением проблемы утилизации отходов кокосовых пальм может являться их использование в качестве сырья при производстве активного угля. В данной работе исследована возможность применения активного угля в качестве носителя иммобилизованных клеток при получении биопрепарата для ремедиации почв, загрязненных нефтью.

Ключевые слова: активные угли, биопрепарат, биоремедиация, иммобилизация.

TO DETERMINE THE EFFECTIVENESS OF USING ACTIVE COAL OBTAINED FROM HYDROCARBON COCONUT UPON RECEIPT OF A BIOLOGICAL PRODUCT FOR THE BIOREMEDIATION OF OIL-CONTAMINATED SOILS

Pavlishcheva Tatiana Aleksandrovna, Gradova Nina Borisovna, Klushin Vitaly Nickolaevich

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

The problem of waste disposal, cleanup of soils contaminated with petroleum hydrocarbons are the urgent ecological problems at present. The solution to the problem of waste utilization of coconut palms may be their use as raw materials in the production of active carbon. In this paper we investigate the possibility of using active carbon as a carrier of immobilized cells upon receipt of a biological product for remediation of soils contaminated with oil.

Keywords: active carbon, biological product, bioremediation, immobilization.

Одной из актуальных мировых проблем обеспечения качества окружающей среды является разработка способов утилизации отходов и ремедиации загрязненных природных сред. Особенно остро она стоит в странах Азии, где жаркий климат и высокая влажность могут привести к вспышкам всевозможных заболеваний. Масштабы неиспользуемых отходов кокосового ореха предопределяет актуальность их переработки. Производство активного угля может решить сразу несколько задач – получение сорбента для очистки окружающей среды и утилизация отходов.

Очистка почв, загрязненных нефтяными загрязнениями, является одним из важных направлений в экологии. Углеводороды нефти относят к приоритетным загрязнениям. Попадая в почву, нефть оказывает пагубное влияние на растения, мезофауну и микрофлору. Содержания нефтяных углеводородов в количестве 2-5% (по массе) может сделать почву непригодной для роста растений несколько лет. Содержание же свыше 5%

может привести к гибели мезофауны и микрофлоры, что делает почву безжизненной. Попадая в более глубокие слои почвы, нефть может достичь зеркала грунтовых вод. Растворимые соединения загрязняют весь объем вод, в то время как мало- и нерастворимые соединения остаются на поверхности «зеркала»[1].

В настоящей работе целью является оценка эффективности использования активных углей из скорлупы кокоса в качестве сорбента биопрепарата для биоремедиации нефтезагрязненных почв.

Полученный методом паро-газовой активацией активный уголь из карбонизата кокосовой скорлупы в представленной работе используется в процессе биоремедиации нефтезагрязненных почв. В соответствии со схемой опыта (таблица 1.) создаются условия загрязненной углеводородами нефти почвы, где количество нефтяных загрязнений составляет около 5% массовых. Уголь используется в качестве носителя микроорганизмов – нефтедеструкторов.

Таблица 1. Схема опыта

1. Контроль почвы (чистая)	7. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на угле	13. Почва + нефть + АУ
2. Контроль почвы загрязненной нефтью	8. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на угле	14. Почва + нефть + АУ
3. Контроль почвы загрязненной нефтью	9. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на угле	15. Почва + нефть + перлит
4. Почва + нефть + суспензия клеток	10. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на перлите	-
5. Почва + нефть + суспензия клеток	11. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на перлите	-
6. Почва + нефть + суспензия клеток	12. Почва + нефть + клетки иммобилизованные на перлите	-

Для очистки от нефти и ее углеводородов в настоящее время выделено и селекционировано большое разнообразие микроорганизмов. В работе используются две культуры микроорганизмов: *Rhodococcus erythropolis* и *Candida tropicalis*.

Rhodococcus erythropolis – это аэробные грамположительные актиномицеты. Благодаря своему широкому метаболическому разнообразию их используют как нефтеструкторов при биоремедиации почв. Они обладают способностью деградировать гидрофобные соединения, могут разрушать n-алканы C₈–C₂₀ и метилбензол.

Среди дрожжевых культур, в качестве компонента биопрепаратов, наиболее часто используется *Candida tropicalis*, которые используют углеводороды нефти в процессах своей жизнедеятельности [2].

Суспензия двух культур готовится путем смыва каждой с косяка, а затем смешивания их в одной колбе. В каждую чашку Петри к почве должно вноситься $50 \cdot 10^7$ клеток. Методом измерения оптической плотности суспензии можно

узнать концентрацию клеток в одном миллилитре для определения необходимого вносимого объема.

Для сравнения вносимые клетки иммобилизуют на два носителя: активный уголь и перлит. Также вносятся суспензия без иммобилизации и сорбенты в чистом виде для получения более полной картины их эффективности. Опыт завершает фито – тестирование. Тест – объект – семена пшеницы со всхожестью 100%.

В качестве контроля используется чистая дерново-подзолистая почва, а также почва загрязненная нефтью для выявления наличия в данной почве аборигенной микрофлоры, которая способна к деградации углеводородов.

За показатели тест-функций принимаем длину прорастания корней (рис 1.) и длину проростков (рис 2.). Фито – тестирование проводится три раза: на 7 сутки от начала опыта, на 14 и на 28. На рис. 1 представлена гистограмма длины корней. По гистограмме заметно резкое изменение длины корней пшеницы при попадании нефти в почву. Изменения длин ростков пшеницы в ходе опыта представлены на гистограмме рис. 2.

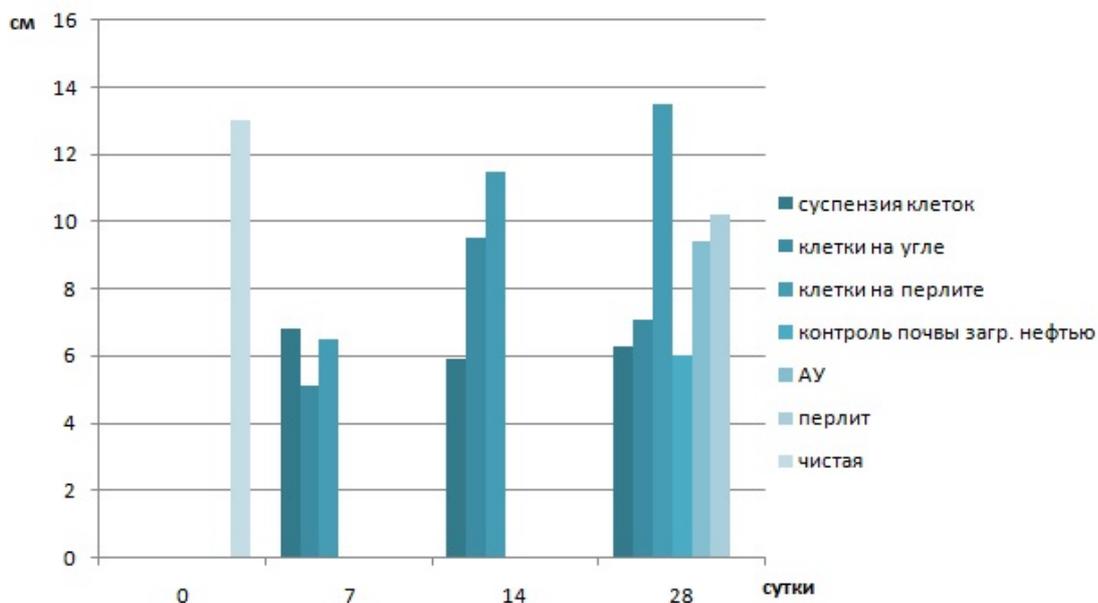


Рис.1. Длины корней проросшей пшеницы.

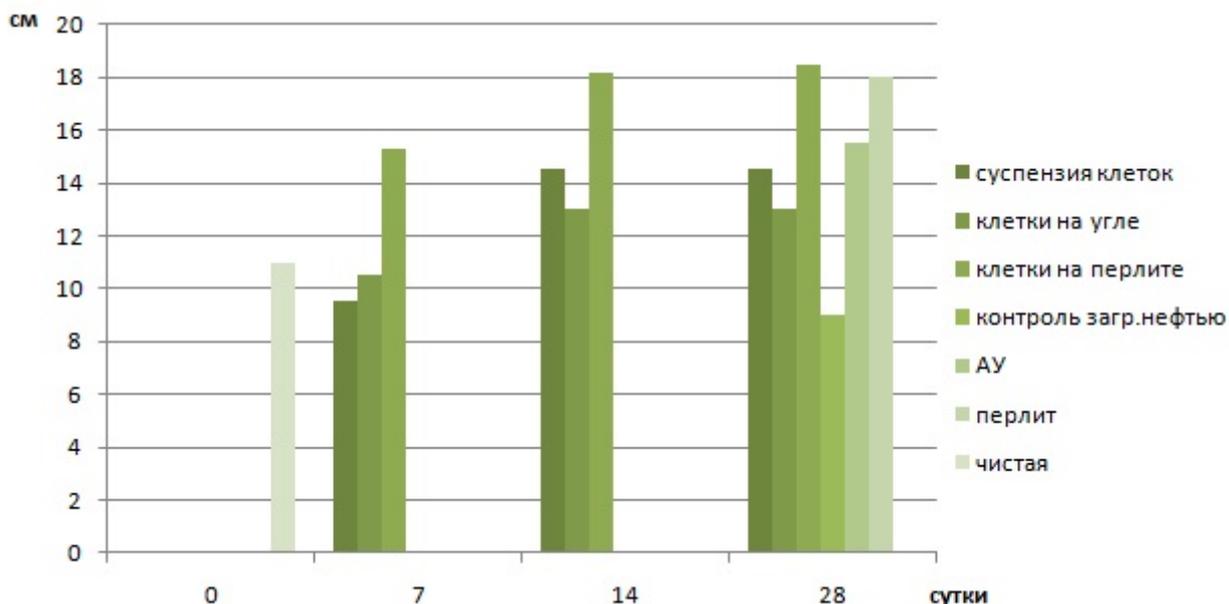


Рис.2. Длины ростков пшеницы.

Уголь, как и перлит, сам по себе способен очищать почву, адсорбируя углеводороды нефти в своих порах. В качестве носителя биопрепарата, активный уголь является средством защиты микроорганизмов – нефтеструктуров от неблагоприятных условий среды [3]. Внесение биодеструкторов на носители позволяет увеличить их численность, благодаря чему окисление углеводородов происходит быстрее, снижается негативное воздействие нефти, что может стимулировать механизмы самоочистки. Препарат в виде суспензии микроорганизмов показывает результаты практически на одном уровне с препаратом на носителе. Это может быть связано с угнетением жизнедеятельности микроорганизмов в связи с неподходящими условиями среды (влажность, аэрация, температура и др.). Внесение сорбента благотворно влияет на почву, увеличивая аэрационные свойства. При добавлении перлита увеличивается также и влагоемкость, в результате чего возможность снижения жизнедеятельности микроорганизмов из-за недостатка влаги снижается.

В соответствии с РД 52.18.575-96 и ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 определено содержание нефтепродуктов в пробах почв методом инфракрасной спектроскопии. После экстракции нефтепродуктов из почвы растворителем при комнатной температуре производится анализ на аппарате ИКН-025, который измеряет оптическую плотность. В первой пробе (чашка 3, таблица 1) содержание углеводородов 2,01% (по массе). Проба два (чашка 6, таблица 1) – 1,55% масс. Проба три

(чашка 9, таблица 1) – 1,8 % масс. Четвертая проба (чашка 14, таблица 1) - 1,97 % масс. Снижение массового содержания с 5% до 2,01 % говорит о том, что в почве существует аборигенная микрофлора, способная окислять нефтяные углеводороды. Биопрепарат помогает запустить процесс самоочистки, увеличивая количество микроорганизмов [4]. Использование биопрепарата на носителе позволяет сохранять активность клеток на длительное время, в отличие от биопрепарата в виде суспензии, где может произойти снижение активности и жизнедеятельности клеток в результате изменения условий среды.

Список литературы

1. Прикладная экобиотехнология: в 2-х т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 485 с. – 2 т.
2. Кузнецов А.Е. Научные основы экобиотехнологии: учебное пособие для студентов / А. Е. Кузнецов, Н. Б. Градова. – М.: Мир, 2006. – 504 с.: ил.
3. Мухин В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие / В. М. Мухин, В. Н. Клушин. – М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2012. -308 с.
4. Прикладная экобиотехнология: в 2-х т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 485 с. – 1 т.

УДК 621.357:628.3:661.185.1

Перфильева А.В., Малькова Ю.О., Бродский В. А., Матвеева Е.В., Губин А.Ф.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Перфильева Анна Владимировна*, к.т.н., научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес-2000+», Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Малькова Юлия Олеговна, студент кафедры промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Бродский Владимир Александрович, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Матвеева Елена Владимировна, к.т.н., начальник Управления закупок и централизованного снабжения, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Губин Александр Федорович, к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка «Экохимбизнес-2000+», Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*e-mail: anjik-83@mail.ru

В практике очистки сточных вод гальванохимических производств крайне редко встречаются системы, содержащие ионы одного металла. Сточные воды зачастую обрабатываются в общем потоке и поэтому содержат как минимум ионы двух-трёх металлов, которые образуют малорастворимые соединения при различных значениях pH, в частности гидроксиды и гидратированные оксиды. При этом, значения минимальной растворимости индивидуальных соединений могут отличаться друг от друга на 2 – 3 единицы. Проведена оценка влияния физико-химических свойств (размер, заряд) дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжёлых металлов на примере соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II) на эффективность их извлечения из водных растворов методом электрофлотации в широком диапазоне pH.

Ключевые слова: водоочистка, электрофлотация, сточные воды, дисперсная фаза ионы металлов, хром (III), никель (II), кобальт (II), электрокинетический потенциал, средний гидродинамический диаметр.

THE INFLUENCE OF pH ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND THE EFFECTIVENESS OF JOINT FLOTATION EXTRACTION OF THE DISPERSED PHASE OF LOW-SOLUBLE COMPOUNDS OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Perfilieva A.V., Mal'kova Yu.O., Brodskiy V. A., Matveeva E. V., Gubin A.F.

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

In the practice of wastewater galvanochemical productions are extremely rare systems containing ions of one metal. Wastewater is often handled in the General stream and therefore contain at least ions of two or three metals which form slightly soluble compounds at different pH values, in particular the hydroxides and hydrated oxides. In this case, the minimum solubility of individual compounds may differ from each other by 2 – 3 units. The influence of physico-chemical properties (size, charge) dispersnoi phase of low-soluble heavy metal compounds, for example compounds of chromium (III), Nickel (II) and cobalt (II) on the efficiency of their extraction from aqueous solutions by the method of electroflotation in a wide pH range.

Keywords: water treatment, electroflotation, wastewater, disperse phase, metal ions, chromium (III), nickel (II), cobalt (II), zeta potential, average hydrodynamic diameter.

Анализ диаграмм Пурбе показывает, что в зависимости от pH среды ионы металлов существуют в виде труднорастворимых соединений или растворимых комплексов и свободных ионов. Природа образующихся соединений зависит от потенциала и кислотности среды, валентного состояния металлов [1, 2]. Таким образом, одним из наиболее простых и эффективных способов извлечения ионов металлов из водных растворов является их выделение в виде малорастворимых гидроксидов или гидратированных оксидов путём регулирования pH среды. Основным критерием,

которым руководствуются при выборе pH среды для проведения процесса электрофлотационной очистки, является минимальная растворимость образующихся частиц дисперсной фазы, что, очевидно, способствует максимально полному извлечению ионов металлов из сточных вод [3]. В то же время, величина pH среды способна оказывать влияние на поверхностные характеристики частиц малорастворимых соединений, в частности их размер и заряд (электрокинетический потенциал ζ). Последние, как известно, оказывают влияние на

эффективность протекания электрофлотационного процесса [4, 5].

Известно, что рН гидроксообразования зависит от природы и валентности металла. Так, в соответствии с данными диаграмм Пурбе, ионы хрома (III) переходят в форму малорастворимых соединений начиная с рН 7 и выше, в то время как ионы никеля (II) и кобальта (II) – при значениях рН 8 и выше. Поэтому представляет интерес изучить процесс формирования дисперсной фазы в растворах содержащих ионы металлов с различным рН гидроксообразования, влияние физико-химических свойств дисперсной фазы на эффективность протекания электрофлотационного процесса в широком интервале рН.

Объектом исследований являлись растворы, содержащие смесь малорастворимых коллоидно-дисперсных соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II).

Изучено влияние рН среды на электрокинетический потенциал мВ (ζ), средний гидродинамический диаметр d_{av} , мкм, и электрофлотационную активность малорастворимых соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II), в воде α , %.

При исследовании однокомпонентных систем исходная концентрация ионов металлов составляла 50 мг/л. При исследовании многокомпонентных систем суммарная концентрация металлов также составляла 50 мг/л с массовым соотношением металлов 1:1. Эксперименты проводились в интервале рН 5–12. Процесс электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы проводился в непроточном аппарате объемом 0.5л с нерастворимыми электродами (анод – ОРТА, катод – сетка из нержавеющей стали) в интервале объёмных плотностей тока i_v 0.2–0.4 А/л в растворах содержащих 0.01 М SO_4^{2-} . Электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы оценивали по степени извлечения $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100$ (%), где C_0 и C_t – исходное и конечное содержание металла в

растворе (в дисперсной и ионной формах). Измерение массовой концентрации металлов в растворах осуществлялось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Размер частиц определялся с помощью лазерного анализатора частиц «AnalyseTTe NanoТес», измерение дзета-потенциала проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц «Photocor Compact Z».

На первом этапе работы изучено влияние рН среды на индивидуальную растворимость, соединений хрома(III), никеля(II) и кобальта(II). Установлено, что, начиная с рН = 7.5, более 98% процентов ионов хрома(III) образуют малорастворимые гидроксиды. Остаточная концентрация по ионам хрома(III) в растворе находится в диапазоне 0.05–0.1 мг/л. Максимально полный переход ионов никеля и кобальта в форму малорастворимых соединений (более 99%) происходит при рН = 9.0 и выше. При этом минимальные значения остаточной концентрации ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в растворе не превышают 0.02 (рН = 10) и 0.09 (рН = 11) мг/л, соответственно.

Исследовано влияние рН среды на значения электрокинетического потенциала ζ дисперсной фазы, образующейся в растворах, содержащих ионы Cr(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси. Полученные данные представлены на рисунке 1. Показано, что в растворе, содержащем ионы всех трёх металлов (крив. 1), происходит электрокинетический потенциал дисперсной фазы соответствует потенциалу частиц индивидуальных соединений Ni(II) и Co(II) (крив. 2, 3) и существенно положительнее потенциала индивидуальных соединений хрома, особенно в сильно щелочной области рН (крив. 4).

Изучено влияние рН среды на значения среднего гидродинамического диаметра d_{av} частиц малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси (рис. 2).

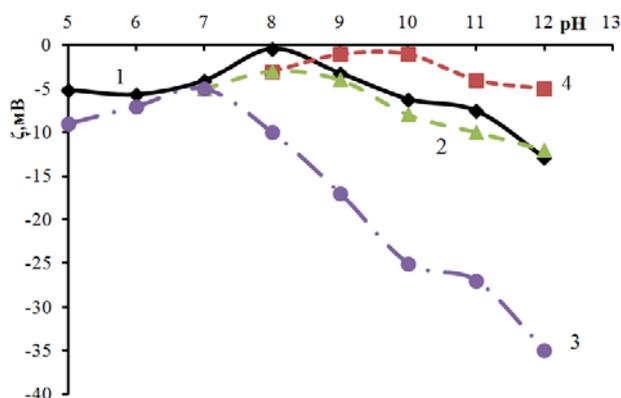


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала частиц малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II) и Co(II) от рН среды в 0.001 М SO_4^{2-} : 1 – $Cr(OH)_3$ - $Ni(OH)_2$ - $Co(OH)_2$; 2 – $Ni(OH)_2$; 3 – $Co(OH)_2$; 4 – $Cr(OH)_3$.

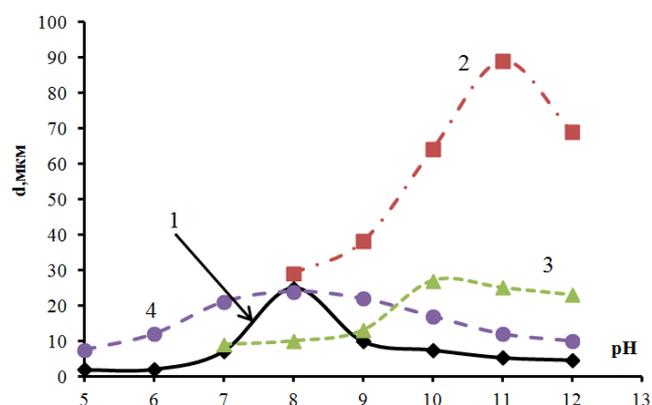


Рис. 2. Зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{av} частиц малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II) и Co(II) от рН среды в 0.001 М SO_4^{2-} : 1 – $Cr(OH)_3$ - $Ni(OH)_2$ - $Co(OH)_2$; 2 – $Ni(OH)_2$; 3 – $Co(OH)_2$; 4 – $Cr(OH)_3$.

Установлено, что в растворе, содержащем ионы всех трёх металлов (крив. 1) средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы практически совпадает с диаметром частиц гидроксида кобальта (II) и хрома(III) (крив. 3, 4 соотв.) и значительно меньше диаметра частиц гидроксида никеля (II). Можно предположить, что в области pH 7 – 8 дисперсная фаза представлена исключительно гидроксидом Cr(III), в области pH 9,5 – 10,5 смесью гидроксидов Cr(III), Ni(II) и Co(II). При этом наличие в растворе соединений хрома подавляет активную коагуляцию частиц, характерную для малорастворимых соединений никеля.

Во всех системах с повышением pH размер

частиц коллоидно-дисперсных соединений исследованных металлов проходит через экстремум. Это можно объяснить незначительным повышением растворимости дисперсной фазы в сильно щелочных областях и затруднением коагуляции частиц с высокими отрицательными значениями ζ -потенциалов [6].

Проведено сравнение физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II), Co(II) индивидуально и в составе трёхкомпонентной смеси в интервале pH 7–8 и 10–11. Проанализировано влияние заряда и размера дисперсной фазы на эффективность протекания электрофлотационного процесса. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние дисперсных характеристик и ζ -потенциала малорастворимых соединений хрома(III), никеля(II) и кобальта(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентной системы

Дисперсная фаза	pH 7-8			pH 10-11		
	d_{av} , мкм	ζ , мВ	α , %	d_{av} , мкм	ζ , мВ	α , %
Однокомпонентные системы Cr, Ni, Co						
Cr(III)	10-13,5	-(5-10)	80 - 83	6-7	-(25-30)	50 - 60
Ni(II)	10 -29	-(1-3)	0 -5	64 - 89	-(1-4)	97 - 98
Co(II)	9 - 10	-(3-5)	6 - 22	25 - 27	-(8-10)	97 - 98
Трёхкомпонентная система Cr-Ni-Co						
Cr(III)	7 - 8	-(1-5)	93-94	5-7	-(6-7,5)	94 -96
Ni(II)			64-72			94 -96
Co(II)			79-82			94 -95
0.01 M SO ₄ ²⁻ ; $\tau_{эф}$ = 10 мин						

Исследование физико-химических характеристик и электрофлотационной активности многокомпонентной системы Cr(III)-Ni(II)-Co(II) показало, что частицы дисперсной фазы оказывают друг на друга сильное влияние: значения электрокинетического потенциала и размера частиц усредняются. Наблюдается синергетический эффект, заключающийся в более полном извлечении ионов Ni(II) и Co(II) в интервале pH 7 – 8, что можно объяснить их сорбцией на малорастворимых гидроксидах Cr(III). В то же время эффективность извлечения гидроксидов Cr(III) в интервале pH 10-11 присутствия соединений Ni(II) и Co(II) выше, чем в растворе, содержащем только гидроксиды хрома, что можно объяснить повышением значения электрокинетического потенциала и облегчением взаимодействия дисперсной фазы с пузырьками электролитического газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 27.10.2015 № 14.577.21.0174,

уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

Список литературы

1. Справочник химика, т. III. Л.: Химия, 1969.
2. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под ред. Колесникова В.А. М.: Химия, 2007.
4. Бродский В.А., Колесников В.И., Губин А.Ф., Ильин В.И. Механизм формирования заряда дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С 46.
5. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Межфазные явления на границе раздела оксид/раствор электролита. М.: Изд. центр РХТУ, 2004.
6. Москвичева Е.В., Москвичева А.В., Игнаткина Д.О. и др. // Совр. пробл. науки и образов. 2014. № 6. С. 98.

УДК 661.183.2

Мухин В.М., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Алябышев С.В.

АКТИВНЫЙ УГОЛЬ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ФУРФУРОЛА ДЛЯ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Мухин Виктор Михайлович, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей
Гурьянов Василий Васильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Курилкин Александр Александрович, кандидат технических наук, научный сотрудник
Алябышев Сергей Вячеславович, доктор философии по химии, младший научный сотрудник
Открытое акционерное общество «Электростальское научно-производственное объединение «Неорганика», Электросталь, Россия
144001, г. Электросталь, Московская область, ул. К.Маркса, д.4
e-mail: info@neorganika.ru

Активные угли – универсальные углеродные адсорбенты, применяющиеся во многих областях науки, техники и экологии. Одним из самых эффективных активных углей является сферический адсорбент на основе фурфурола – марки ФАС, позволяющий решить многие промышленные и экологические задачи. Так, очень актуальной является рекуперация паров растворителей, особенно хлороорганических, во многих химических производствах и в нефтехимии. Благодаря своим уникальным физико-химическим показателям активный уголь ФАС сохраняет высокую активность при различных условиях газоочистки.

Ключевые слова: активный уголь, фурфурол, рекуперация, хлороорганические соединения, сферический углеродный адсорбент, реализуемая ёмкость (активность).

ACTIVE CARBON BASED ON PHURPHUROL COPOLYMER FOR RECUPERATION OF ORGANOCHLORINE SOLUTION VAPOURS

Mukhin V.M., Guryanov V.V., Kurilkin A.A., Alyabyshev S.V.
Joint-stock company “Elektrostal scientific-production entertainment “Neorganika”, Elektrostal, Russia

Active carbons are universal carbon adsorbents that are used in many fields of science, technology and ecology. One of the most effective active carbons is phurphurol adsorbent spherical – PAC allowing solving many industrial and ecological tasks. Thus, in many chemical productions and in oil chemistry, a problem of recuperation of solvent vapours, especially organochlorine, is very actual. Due to its unique physical and chemical properties active carbon PAC keeps it's high activity in different gaseous purification conditions.

Keywords: active carbon, phurphurol, recuperation, organochlorine compounds, spherical carbon adsorbent, realizable capacity (activity).

Как известно, активные угли (АУ) играют особую важную роль как в промышленности, так и в защите окружающей среды: они применяются во многих областях промышленности и сельском хозяйстве, медицине и с целью защиты здоровья человека. Это связано, прежде всего, тремя обстоятельствами: АУ, во-первых, обеспечивают получение в целом ряде производств продукции высокой степени чистоты; во-вторых, способствуют внедрению технологий повышенной интенсивности; в-третьих, что особо важно, позволяют создавать новые продукты и новые сферы их применения [1-3].

Одним из важных вопросов химического производства является рекуперация паров растворителей. Так, в нефтехимических производствах потери и выбросы растворителей в начале 1990-х годов оценивались в 600-800 тыс. тонн в год: при добыче, транспортировке и переработке нефти возможно возникновение случаев, когда жидкие или газообразные углеводороды попадают в

биосферу и необходимы меры по защите окружающей среды. Эта задача усложняется тем фактором, что жидкие углеводороды достаточно персистентны, а паро- и газообразные – чрезвычайно летучи. Учитывая, что динамика развития нефтехимии в Российской Федерации не снижалась, то и выбросы растворителей остались на прежнем уровне [4]. В большинстве случаев концентрация паров растворителей в отходящих газах низкая (несколько г в 1 м³), что предопределяет в большинстве случаев исключительность выбора адсорбционного метода их рекуперации с использованием активных углей – высокопористых твёрдых веществ, получаемых на основе углеродсодержащего сырья, обладающих развитой внутренней поверхностью – вплоть до 2500 м²/г – и имеющих высокие поглощательные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздухе, газах, воде, жидкостях и почве).

Например, отечественный активный уголь марки АГ-ПР со структурными характеристиками: предельный сорбционный объём пор $W_0 = 0,32 \text{ см}^3/\text{г}$, размер микропор $X_0 = 0,67 \text{ нм}$ и объём мезопор $V_{\text{ме}} = 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ обеспечивает эффективную рекуперацию широкого спектра паров растворителей [1].

В ОАО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь) доктором технических наук В.В. Гурьяновым разработана уникальная технология сферических углеродных адсорбентов из синтетического сырья – фурфурола (товарная марка ФАС) (диаметр частиц 0,5-3,0 мм). Их изготавливают жидкостным формованием сополимеров фурфурола и некоторых смол (эпоксидной, каменноугольной и др.), добавляемых в количестве 3-7 % масс, с последующим термоотверждением. Карбонизацию и активацию проводят на вращающихся электропечах с диаметром реторты 325 мм [5].

Уникальность активного угля ФАС состоит в его высочайшей прочности – почти 100 % по ГОСТ 16188-70, что соответствует прочности на раздавливание $7500 \text{ кг}/\text{см}^2$, его пористая структура полностью состоит из объёма ($0,8 \text{ см}^3/\text{г}$) только сорбирующих микро- и мезопор, а содержание золы

в нем близко к нулю, что очень важно для рекуперационных АУ (особенно используемых в рекуперации хлорорганических растворителей (ХОС)) для избегания их гидролиза и разрушения.

Для определения закономерностей адсорбции углем ФАС-3 паров хлорорганических соединений использованы метиленхлорид (МХ) и дихлорэтан (ДХЭ) как достаточно широко распространенные растворители. Существенное различие их физико-химических свойств обеспечивает достоверную оценку возможности и эффективности применения угля ФАС-3 для рекуперации всей гаммы ХОС. В таблицах 1 и 2 приведены результаты экспериментов, выполненных в цикле «адсорбция-регенерация адсорбента» на углях ФАС-3 (ТУ 6-16-28-1578-94) и АР-В (ГОСТ 8703-74) (последний широко применяют в рекуперационной технике) при следующих условиях опытов: на стадии адсорбции – линейная скорость газового потока – $0,3 \text{ м}/\text{с}$, начальная влажность адсорбента – 18% масс., относительная влажность паровоздушной смеси (ПВС) – 0%, температура ПВС – $25 \text{ }^\circ\text{C}$; на стадии десорбции – температура – $110 \text{ }^\circ\text{C}$, расход пара – $0,75 \text{ г}/\text{мин}$, время десорбции – 60 мин.

Таблица 1. Результаты экспериментов по адсорбции углями ФАС и АР-В паров дихлорэтана

Массовая концентрация в газовой фазе, $\text{г}/\text{м}^3$	Длина работающего слоя на угле ФАС-3, $\text{м} \cdot 10^2$	Реализуемая активность угля ФАС-3, % масс.		Реализуемая активность угля АР-В, % масс.
		опыт	расчёт	
1,5	4,3	29,6	34,5	16,1
4,0	5,3	39,1	41,8	18,8
9,1	5,9	47,5	48,3	20,3
29,0	10,2	51,9	56,8	21,1
32,2	10,6	54,5	57,5	21,3

Таблица 2. Результаты экспериментов по адсорбции углями ФАС и АР-В паров метиленхлорида

Массовая концентрация в газовой фазе, $\text{г}/\text{м}^3$	Длина работающего слоя на угле ФАС-3, $\text{м} \cdot 10^2$	Реализуемая активность угля ФАС-3, % масс.		Реализуемая активность угля АР-В, % масс.
		опыт	расчёт	
1,5	7,9	12,9	11,6	8,2
1,7	8,5	13,1	12,1	8,6
6,0	8,8	23,0	19,0	13,2
6,8	8,8	22,7	20,6	13,7
15,3	9,4	34,6	27,0	17,1
36,5	11,9	42,6	34,7	21,0

Как следует из данных таблиц 1 и 2, адсорбционная ёмкость угля ФАС-3 примерно в два раза выше таковой угля марки АР-В.

Следующим этапом работы было определение зависимости влияния линейной скорости и влаги на параметры адсорбции. Сначала изучалось влияние линейной скорости газового потока в сечении адсорбера на длину работающего слоя угля ФАС-3. Скорость варьировалась от 0,3 до 1,0 м/с. Установлено, что в случае паров ДХЭ длина работающего слоя сорбента изменилась с 5,9 до 7,7 см, а в случае паров МХ – с 9,4 до 14,3 см.

Однако в условиях многоциклового работы промышленных углеадсорбционных установок особое влияние оказывает влага, которая присутствует как в очищаемых газовых выбросах, так и в активных углях после стадии десорбции. Были проведены эксперименты по влиянию влажности газового потока и начальной влажности адсорбента на показатели поглощения ХОС.

При адсорбции дихлорэтана на угле начальная концентрация его в газовой фазе была 9,0 г/дм³, линейная скорость газового потока – 0,3 м/с, начальная влажность адсорбента (по массе) варьировалась от 0 до 30% при фиксированной относительной влажности ПВС 0%. Показано, что равновесная ёмкость адсорбции уменьшилась ~ на 10%. При изменении относительной влажности ПВС до 80% этот показатель уменьшился на 35%.

В тех же условиях было проведено изучение адсорбции метилхлорида на угле марки ФАС-3 с начальной концентрацией в газовой фазе 15,0 г/м³. Показано, что изменение начальной влажности адсорбента ведёт к снижению равновесной ёмкости адсорбции ~ на 20%, а относительной влажности ПВС – на 35%.

Стоит отметить, что результаты аналогичных экспериментов на углях типа АР-В и АГ-3 свидетельствуют, что величина равновесной адсорбции при влажности потока 80% и начальной влажности адсорбента 30% по парам МХ снижается в 2,7 раза, а по парам ДХЭ – в 1,8 раза.

Следовательно, использование угля ФАС-3 обеспечивает возможность проведения процесса рекуперации по двухфазному циклу (адсорбция-десорбция) с исключением стадии сушки и охлаждения адсорбента, что обещает существенное снижение себестоимости всего процесса и, естественно, уменьшение габаритов установки и капитальных затрат на ее сооружение.

При рекуперации ХОС на активных углях имеет место их частичный гидролиз с образованием соляной кислоты, что вызывает сильную коррозию газоочистной аппаратуры. Единственным коррозионностойким материалом в таких условиях, как свидетельствует практика, является титан,

имеющий высокую стоимость. В этой связи следует подчеркнуть, что, так как гидролиз ХОС происходит за счет катализа зольными элементами активного угля, то использование активного угля с чрезвычайно низкой зольностью (каким является ФАС-3) позволит существенно повысить срок эксплуатации углеадсорбционной рекуперационной аппаратуры, выполненной из обычных конструкционных марок стали [6].

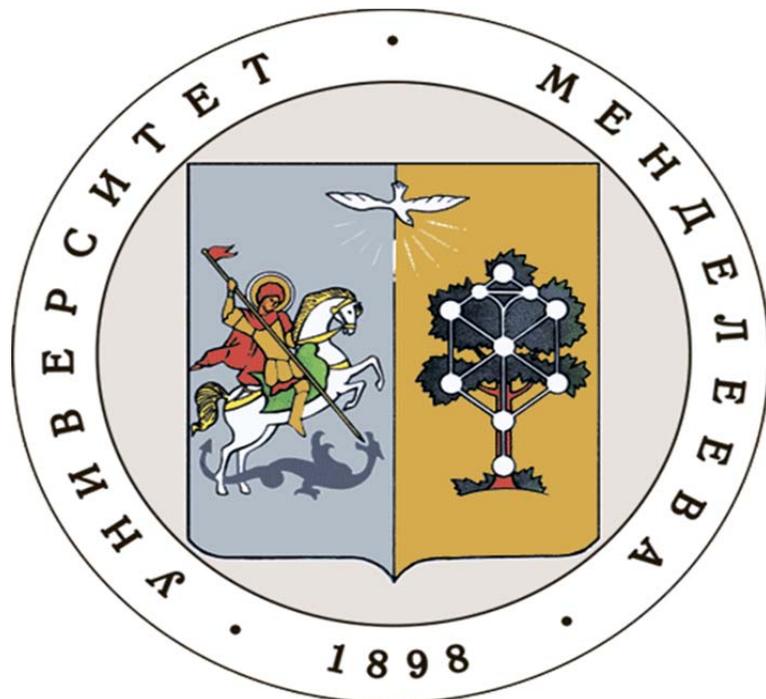
Таким образом, установлены возможность и рациональность использования угля марки ФАС-3 в процессах очистки отходящих газов от ХОС и их рекуперации. Реализуемые в этих областях преимущества угля ФАС-3 по сравнению с углями типа АР заключаются в более высокой ёмкости по парам ХОС, относительно небольшой длине работающего слоя, значительно меньшем влиянии влажности ПВС и адсорбента на адсорбцию ХОС, низкой каталитической активности в процессе гидролиза ХОС и высокой прочности при истирании, позволяющей его использование в установках с кипящим и движущимся слоями. Это также обуславливает его перспективность как носителя катализаторов при переработке углеводородного сырья.

Таким образом, результаты исследования показывают эффективность применения активного угля на основе сополимера фурфурола в областях промышленности, затрагивающих рекуперацию хлорорганических растворителей.

Список литературы

1. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 307 с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1976. – 511 с.
3. Мухин В.М., Курилкин А.А., Лексюкова К.В. и др. Место активных углей в экологии и экономике и новые технологии их производства// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. т. 16. №3. – с. 346-353.
4. Аминев С.Х. Основные показатели работы химического комплекса России за январь-декабрь 2014 г. // Вестник химической промышленности. – 2015. №1 (82). – с. 10-19.
5. Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов// Катализ в промышленности. – 2012. №2. – с. 41-48.
6. Кисаров В.М. Современное состояние техники рекуперации летучих органических растворителей. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. – 13 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

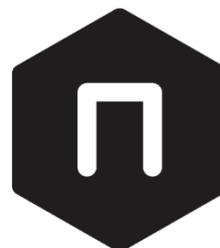
**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXI

№ 9 (190) 2017

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