

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXII**

**№ 12**

Москва  
2018

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 XXXII,  
У78 № 12 (208). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 88 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», 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, 2018

# Содержание

## БИОТЕХНОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

Ванюшенкова А.А., Ханафина А.А., Савельева Е. Е., Бркич Л.Л., Белов А.А.

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ТРИПСИНА ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ХИТОЗАНЕ В ПРИСУТВИИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ..... 6**

Васина Д.В., Мучкинова С.Д., Чернова К.С., Калёнов С.В., Баурина М.М.

**ПОЛУЧЕНИЕ РНК ИЗ ОСАДОЧНЫХ (НИЗОВЫХ) ДРОЖЖЕЙ ПИВОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА..... 9**

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

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛАЗ *TRICHODERMA VIRIDE* НА СОДЕРЖАНИЕ СЫРОЙ КЛЕТЧАТКИ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ ..... 12**

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

**ИЗУЧЕНИЕ КОЛОНИЗАЦИИ КОРНЕВОЙ СИСТЕМЫ ОГУРЦА ГРИБОМ *TRICHODERMA VIRIDE* ..... 15**

Зяблицев А.В., Пустынская А.С., Калёнов С.В., Нистратов А.В.

**ОЧИСТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫМ АЭРОБНЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ..... 18**

Логвинова А.Н., Бехбудзаде Н.Б., Дмитриева Е.Н., Марквичев Н.С.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АГЕНТОВ БИОКОНТРОЛЯ ПРОТИВ ФИТОПАТОГЕННЫХ АГРОБАКТЕРИЙ В РИЗОСФЕРЕ РАСТЕНИЙ ..... 21**

Пальчикова В.В., Балахонова А.А., Глуханова А.А., Гордиенко М.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ТБС-ВОДА НА ВНУТРЕНнюю СТРУКТУРУ АЛЬГИНАТНОЙ МАТРИЦЫ ..... 24**

Савельева Е.Е., Ванюшенкова А.А., Белов А.А.

**ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В МОДЕЛЬНОЙ СРЕДЕ..... 27**

Сальникова А.Г., Хромова Н.Ю., Кареткин Б.А., Гордиенко М.Г., Шакир И.В., Панфилов В.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ И КРИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОЛИЗАТА ПШЕНИЧНОЙ МУКИ ПРИ ФЕРМЕНТАЦИИ И ЛИОФИЛЬНОМ ВЫСУШИВАНИИ БИФИДОБАКТЕРИЙ ..... 30**

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

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА *S. CEREVISIAE* НА КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРОЛИЗАТАХ ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ..... 33**

Ханафина А.А., Ванюшенкова А. А., Савельева Е.Е., Аль Окби Хидаер Махмуд Али, Белов А.А.

**ВЛИЯНИЕ МИРАМИСТИНА НА СОХРАНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННОГО ПРОТЕОЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ГЕПАТОПАНКРЕАСА КРАБА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ..... 36**

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

**ОСОБЕННОСТИ КОЛОНИЗАЦИИ КОРНЕВОЙ СИСТЕМЫ ОГУРЦА БАКТЕРИЯМИ PSEUDOMONAS FLUORESCENS..... 38**

Кузнецов О.Ю., Афанасьева Д.А., Алябьева Д.А.

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НАТРИЙ-КАТИОНИТНЫХ ФИЛЬТРОВ..... 41**

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

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА АКТИВАЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОРГАНОПЛАСТИКА ..... 44**

Глушкова Д.В., Ермоленко Б.В.

**ЗАДАЧА РАЗРАБОТКИ РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ РАЗВИТИЯ СЕТИ АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ С СИСТЕМАМИ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ ..... 46**

Ермошкина А.Н., Ермоленко Б.В.

**ЗАДАЧА ОПТИМАЛЬНОГО ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЕГИОНАЛЬНОГО БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА..... 50**

Черкащенко Е. А., Ермоленко Б. В.

**ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ ..... 54**

Григорьева М.С., Тихонова И.О.

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ И ЕЁ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ..... 58**

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

**ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ В АКТИВНЫЕ УГЛИ ОБОЛОЧЕК СЕМЯН МАНГО..... 61**

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

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ ХЛОПЧАТНИКА И КОНСЕРВИРОВАНИЯ СЛИВЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ..... 64**

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

**ПОКАЗАТЕЛИ ВЫХОДА И СОСТАВА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПУИНКАДО..... 67**

Павлицева Т.А., Уханова А.А., Зубахин Н.П., Клушин В.Н.

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ КАРБОНАТА  
ОКСИЛЕННОЙ ШИХТЫ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ ..... 70**

Отырба Г.Г., Фидченко М. М., Клушин В.Н., Каменчук И.Н.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ И ОТХОДОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ ШИН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ  
АДСОРБЕНТОВ ..... 73**

Фидченко М.М, Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПРИРОДНЫХ  
ГЛИНАХ КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ И УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ,  
ПОЛУЧЕННЫХ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ..... 76**

Чернышев П. И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е., Халиуллина Д. Р.

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI) ..... 79**

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

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕ-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ... 82**

Савельев Д.С., Сычева О.В., Колесников А.В.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И  
КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ  
ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... 85**

УДК 577.15.08+606.61

Ванюшенкова А.А., Ханафина А.А., Савельева Е. Е., Бркич Л.Л., Белов А.А.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ТРИПСИНА ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ХИТОЗАНЕ В ПРИСУТВИИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

**Ванюшенкова Анна Алексеевна**, студент 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
**Ханафина Анна Андреевна**, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
**Савельева Елизавета Евгеньевна**, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
**Бркич Лилиана Любановна**, аспирант кафедры промышленной фармации, институт трансляционной медицины и биотехнологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования первый московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (СЕЧЕНОВСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ), 119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2  
**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

*Изучено действие различных терапевтических агентов (мирамистин, лидокаин, антиоксиданты, глицерин и др.) на панкреатический трипсин (из КРС) в присутствии хитозана. До массового соотношения фермент:терапевтический агент равного 50 в пределах погрешности определения ( $\pm 10\%$ ) исследованные препараты не влияют на ферментативную активность (по казеину) трипсина. При длительной термоинактивации в жидкой среде (до 72 ч,  $T + 37^\circ\text{C}$ , pH 6,2) хитозан стабилизирует трипсин.*

**Ключевые слова:** хитозан, трипсин, термоинактивация, стабилизация, УФ-спектры, мирамистин.

## STABILIZATION OF TRYPsin IMMOBILIZED ON CHITOSANE IN THE PRESENCE OF THERAPEUTIC AGENTS

Vaniushenkova A.A., Khanafina A.A., Savelyeva E.E., Brkich L.L., Belov A.A.\*

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

\*e-mail: abelov2004@yandex.ru

*The effect of various therapeutic agents (miramistin, lidocaine, glycerin, etc.) on pancreatic trypsin (from cattle) in the presence of chitosan was studied. Before the mass ratio of the enzyme: therapeutic agent equal to 50 within the error of the determination ( $\pm 10\%$ ), the studied preparations do not affect the enzymatic activity (casein) of trypsin. With prolonged thermal inactivation in liquid medium (up to 72 h,  $T + 37^\circ\text{C}$ , pH 6.2), chitosan stabilizes trypsin.*

**Keywords:** chitosan, trypsin, thermoinactivation, stabilization, UV spectra, miramistin.

Выбор биополимеров для медицинского препарата – сложная проблема, т.к. создаваемая система должна осуществлять направленную доставку лекарственного вещества к поврежденному участку, обеспечивать его высвобождение в нужный момент и в оптимальном количестве, необходимом для лечения. В настоящее время большое внимание уделяется проблеме придания раневым покрытиям дополнительных лечебных свойств путем введения в перевязочный материал ферментов и иных терапевтических агентов. Многолетний опыт применения протеолитических ферментов, вводимых в чистом виде непосредственно в рану, показал, что такой способ лечения себя не оправдывает: активность протеаз в гнойной ране быстро и резко падает, через 15–20 мин они теряют активность вследствие расщепления тканевыми и сывороточными ингибиторами крови. Преимущества иммобилизованных форм ферментов над нативными известны, наиболее важные из них – повышение стабильности и уменьшение иммунологической и аллергической реакций

организма за счет понижения способности модифицированного фермента стимулировать образование антител и реагировать с ними. Использование хитозана – природного полимера – обусловлено наличием у него ряда уникальных свойств, таких как биосовместимость, способность к биодеградации с образованием безвредных мономеров, нетоксичность и др. [1-3].

Необходимость изучения процессов взаимодействия хитозана (Хт) с терапевтическими агентами (ТА) (ТА-это вещества или их комбинации, которые применяются с целью лечения заболевания или в качестве превентивных мер) встает не только при разработке технологии получения тех или иных медицинских препаратов, но и для объяснения возможных механизмов действия созданного средства в организме человека. Причем следует иметь в виду, что хитозановые гели могут применяться как сами по себе, в виде лечебных мазей, или гелей, так и в виде аппликационных форм (при их нанесении на нерастворимые носители) [2,3].

Нами было изучено влияние на трипсин (Тр) как Хт, так и различных ТА: биоцида – мирамистина (Мир), некоторых антиоксидантов, органических растворителей и лидокаина (Лд) в присутствии и без Хт. На рис. 1,2 представлены УФ спектры бинарных и тройных систем (Тр, Мир, Хт). Аналогичные данные получены и для других систем. Как видно из полученных данных, нет сильного химического взаимодействия между компонентами смеси. Наличие в исследуемом спектре всей совокупности

полос с совпадающими (с точностью до 1нм) положениями максимумов и значениями максимальных коэффициентов экстинкции (с точностью до 10%) свидетельствует о тождественности исследуемого и сравниваемого соединений. Появление лишних полос или увеличение интенсивности отдельных максимумов может быть вызвано присутствием примесей или наличием межмолекулярных взаимодействий в исследуемом растворе.

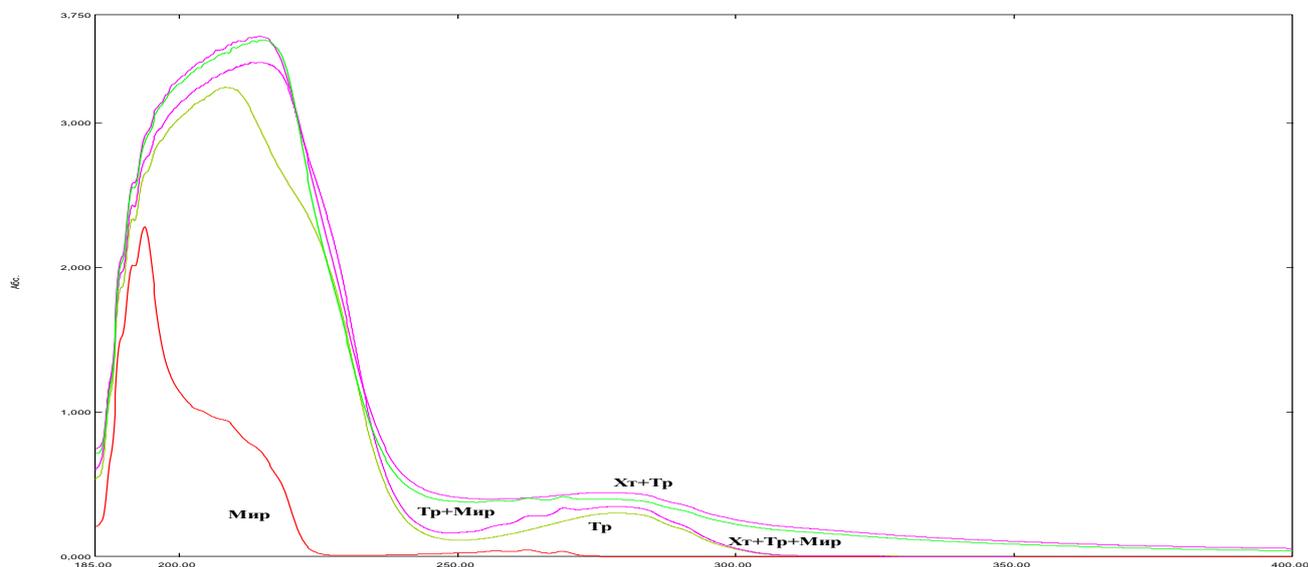


Рис. 1. УФ спектры растворов хитозана (Хт), трипсина (Тр) и мирамистина (Мир)

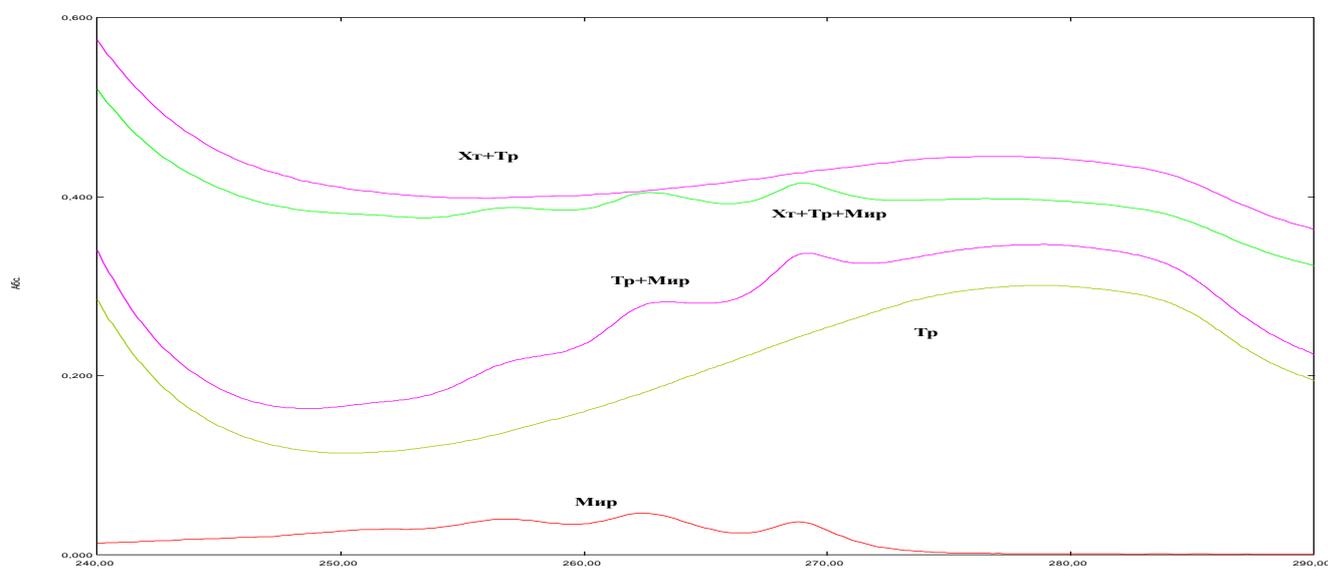


Рис. 2. УФ спектры растворов хитозана (Хт), трипсина (Тр) и мирамистина (Мир)

До массового соотношения фермент : терапевтический агент равного 50 в пределах погрешности определения ( $\pm 10\%$ ) исследованные вещества (мирамистин, лидокаин, хитозан, глицерин, алкилоксибензолы) не влияют на ферментативную активность (по казеину) трипсина.

Как нами было установлено при нахождение в растворе при повышенной температуре многие из изученных препаратов разрушают, что отражается в том числе на УФ-Вид спектрах.

Продукты деструкции могут инактивировать использованные ферменты (наиболее лабильный терапевтический агент). Была изучена кинетика термоинактивации Тр (в условиях отсутствия автолиза и ассоциации) в растворе 1/15M фосфатного буфера (рН 6,2) при различных температурах и времени выдерживания, в присутствии и без исследованных веществ. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица. Величины эффективных констант скорости инактивации ( $\text{ч}^{-1}$ ) исследуемых препаратов при разных температурах, субстрат казеин

t, °C	25°	37°	45°	55°	65°
Образец	k	k	k	k	k
Тр	0,006	0,112	0,325	0,66	2,59
Тр-Мир	0,003	0,042	0,3425	-	1,852
Хт-Тр-Мир	0,006	0,023	0,231	-	-
Хт-Тр	0	0,028	0,18	0,63	2,10
Тр-Глицерин (2% в ФБ 6,2)	0,008	0,025	0,269	-	-
Хт-Тр-Гл 27:1 (2% в ФБ 6,2)	0	0,031	0,186	-	-
Тр-лидокаин	-	-	-	-	2,4

В модельных условиях (рН 6,2 и 37°C) исследованные терапевтические агенты могут подвергаться гидролитической деструкции (модификации), что хорошо видно из данных УФ-вид спектроскопии. Это может отражаться на их биологических свойствах. Продукты деструкции не снижают протеолитическую активность трипсина в условиях эксперимента.

Как видно из полученных данных Хт стабилизирует Тр в процессе термоинактивации в растворе ( $\Theta = k_{\text{преп}}/k_{\text{Тр}} < 1$ ). Совместная инкубация Тр с Мир или продуктами его деструкции стабилизирует протеиназу от инактивации. Соиммобилизованные препараты Мир и ферментов сохраняют свою биоцидность [4].

#### Список литературы

1. Ефименко Н.А., Лысенко М.В., Стернин Ю.И., Новожилов А.А., Кнорринг Г.Ю.

Протеолитические ферменты в хирургии: исторические аспекты и современные представления о применении// Русский медицинский журнал, 2011, №5.-С.368-375.

2. Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества. Дисс. на соис. ученой степ. доктора технич. наук М.: РХТУ. 2009. С.385.

3. Досадина Э.Э., Бркич Л.Л., Пятигорская Н.В. и др. Использование хитозана в качестве носителя протеиназ и мирамистина для получения ферментсодержащего геля //Бутлеровские сообщения. 2016.Т.48.№10.с.49-59.

4. Савельева Е. Е., Досадина Э. Э., Бркич Л. Л. и др. Хитозансодержащие композиты протеиназ //Хим. пром. сегодня, 2017, №6, с. 32-42.

УДК 615.012.6

Васина Д.В., Мучкинова С.Д., Чернова К.С., Калёнов С.В., Баурина М.М.

## ПОЛУЧЕНИЕ РНК ИЗ ОСАДОЧНЫХ (НИЗОВЫХ) ДРОЖЖЕЙ ПИВОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Васина Дарья Валерьевна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: [baurinamm@mail.ru](mailto:baurinamm@mail.ru);

**Мучкинова Санда Давидовна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Чернова Ксения Сергеевна**, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Калёнов Сергей Владимирович**, к.т.н, доцент кафедры биотехнологии;

**Баурина Марина Михайдовна**, к.х.н, доцент кафедры биотехнологии;

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

*В настоящей работе предложен источник получения рибонуклеиновой кислоты - вторичное сырьё осадочные (низовые) дрожжи пивоваренных производств. Были проведены сравнительные исследования по определению потенциала РНК низовых дрожжей и при культивировании в биореакторе. Содержание РНК в образцах низовых дрожжей не превышало 2,6%. Подобраны условия для роста дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*: при культивировании дрожжей в биореакторе содержание рибонуклеиновой кислоты – свыше 8%.*

**Ключевые слова:** нуклеинат натрия, рибонуклеиновая кислота, низовые дрожжи, вторичное сырьё, пивоварение

## OBTAINING RNA FROM A BOTTOM YEAST OF BREWERY PRODUCTION

Vasina D.V., Muchkinova S.D., Chernova K.S., Kalenov S.V., Baurina M.M.

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

*In the present work, this paper, we propose a source for the production of ribonucleic acid, the secondary raw material of the sedimentary (bottom) yeast of breweries. Comparative studies were carried out to determine the potential of bottom yeast RNA and that during cultivation in a bioreactor. The RNA content in the samples of the bottom yeast did not exceed 2.6%. The conditions for the growth of yeast *Saccharomyces carlsbergensis* were selected: when yeast is cultivated in the bioreactor, the content of ribonucleic acid is more than 8%.*

**Keywords:** sodium nucleate, ribonucleic acid, bottom yeasts, brewing secondary raw materials

Анализ литературных источников и патентных материалов за последнее десятилетие показывает перспективность разработки технологий по переработке побочных продуктов пищевых производств. В мировой практике, например, в таких странах, как Германия, США, Франция, Великобритания и Япония, активно ведутся разработки по рациональному использованию сырья, а также безотходных технологий переработки вторичных ресурсов. Разработка технологий рационального использования побочных продуктов пищевых производств является важнейшей задачей развития современного промышленного биотехнологического производства, например, в такой отрасли пищевой промышленности, как пивоварение. В последнее время большое количество побочных материальных ресурсов таких производств создает неблагоприятную обстановку и в экологическом отношении. Основными побочными продуктами наряду с пивной дробинкой, бардой и солодовыми ростками являются остаточные пивные дрожжи [1,2]. Однако, основными факторами, препятствующими широкому использованию отработанных деактивированных пивных дрожжей, являются их небольшой срок хранения, создающий ряд проблем при реализации, и наличие нуклеиновых кислот.

Осадок пивных (низовых) дрожжей пивоваренного производства содержит набор

ценных биологически активных веществ - белков, аминокислот, углеводов, витаминов, пищевых волокон, микроэлементов. Клетки дрожжей содержат 8-12 мас. % суммарных нуклеиновых кислот, из которых на РНК приходится 90%. Дрожжевая РНК может рассматриваться как перспективное сырьё для получения ряда медицинских препаратов: нуклеозидов и их аналогов [3].

Дрожжи, применяемые в пивоварении, относятся к классу *Ascomycetes*, порядку *Endomycetales*, семейству *Saccharomycetaceae*, роду *Saccharomyces*, видам *Saccharomyces cerevisiae* и *Saccharomyces carlsbergensis* [4]. При низкой температуре и анаэробных условиях размножение дрожжей замедляется, но вырастают они крупными с большим запасом резервных веществ и высокой бродильной активностью. Эти дрожжи хорошо бродят при низких температурах и используются для приготовления стандартного и сортового пива. Образцы дрожжей, используемые в работе, были получены от Завода Московской Пивоваренной Компании (Мытищи, Россия) с мощностью производства пива 510 гектолитров в месяц. Побочные продукты пивоваренной промышленности, а именно остаточные пивные дрожжи являются значимыми ресурсами.

При низовом брожении используют дрожжи *Saccharomyces carlsbergensis* и *Saccharomyces*

*ivarum*. Дрожжи *Saccharomyces carlsbergensis* являются факультативными анаэробами, относятся к дрожжам низового брожения пивного сула, сбраживание происходит при температуре 6-8°C. Процесс сбраживания идет не интенсивно и дрожжи оседают на дно ферментера, при этом образуется плотный осадок. Низовые дрожжи – истощенные, так как процесс проходит в анаэробных условиях и при низких температурах. В большинстве случаев низовые дрожжи способны сбраживать спирт в бедных сахарами бражках при низких температурах, склонны к агглютинации. По окончании брожения, как правило, образуют плотный осадок с пониженной физиологической активностью и большим количеством мертвых клеток дрожжей.

Содержание нуклеиновых кислот в образцах определяли методом Спирина. В образце низовых дрожжей содержание РНК не превышало 2,6%.

Для изучения влияния физиологического состояния дрожжей на содержание РНК в дрожжевых клетках была выделена чистая культура методом Коха (Рис. 1). На агаризованной питательной среде колонии дрожжей имеют желтовато-белый цвет, круглую форму, выпуклый профиль, гладкий край, однородную структуру.

Изучение морфологии микроорганизмов методом микроскопии выявило, что формы клеток пивных дрожжей лимонopodobные, круглые или овальные, клетки достигают размеров 5-10 × 5-13 мкм (Рис. 2).



Рис. 1. Получение чистой культуры методом Коха

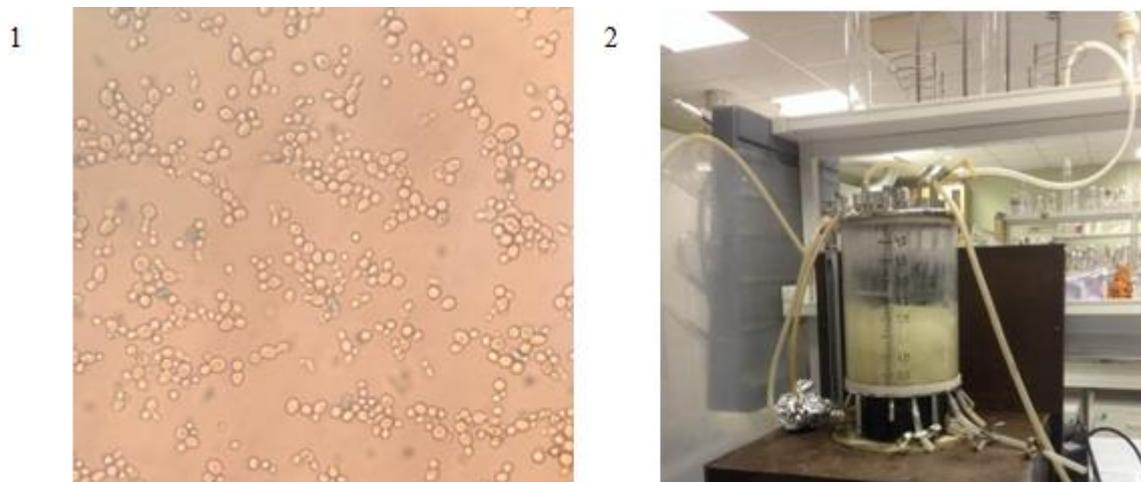


Рис. 2. 1 - Форма клеток дрожжей лимонopodobная, клетки достигают 20-25 мкм; 2 – Культивирование в биореакторе

Выращивание дрожжей проводили в колбах на шейкере и лабораторном ферментере из стекла емкостью 5 литров с заполнением 70% в режиме глубинного культивирования с контролем pH,  $pO_2$ , при температуре 28-30°C. Состав среды для культивирования дрожжей *S. carlsbergensis*, г/л:  $(NH_4)_2SO_4$  – 5,0;  $KH_2PO_4$  – 1,0; KCl – 0,15;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  – 0,2 г/л;  $CaCl_2$  – 0,05 г/л; дрожжевой экстракт – 0,5; сахароза – 30,0; вода – водопроводная, а значение pH 5,8. При закислении среды в ходе ферментации подтитровку вели 4М раствором NaOH.

В процессе культивирования проводился отбор проб каждые 2 часа, измеряли оптическую

плотность, проводился подсчет клеток в камере Горяева и контролировали величину pH. Показания оптической плотности снимались с помощью спектофотометра при длине волны  $\lambda=540$  (длина оптического пути 3 мм). Количество сахара в ферментёре определялось методом Бертрана.

Были проведены сравнительные исследования по определению потенциала РНК низовых дрожжей и при культивировании в биореакторе. Определены условия, обеспечивающие наибольшее количество РНК в биомассе дрожжей. Извлечение нуклеиновых кислот из микробной биомассы осуществлялось щелочной экстракцией. Экстракция проводится 0,2М или 0,4М раствором NaOH при 90°C в течении

45-60 минут при перемешивании. При этом в раствор экстрагируется 90% РНК в виде белково-нуклеинового комплекса.

Содержание нуклеиновых кислот в образцах определяли методом Спирина. В образце при культивировании дрожжей в биореакторе содержание РНК – свыше 8%.

Суммарная РНК дрожжей представляет собой гетерогенный полирибонуклеотид, включающий

основную и минорную фракции с константой седиментации 3S и 4S, молекулярной массой 18 850 и 43 200 Да, соответственно.

РНК, полученная из дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*, содержала не менее 75% суммарных нуклеотидов в пересчете на воздушно-сухое вещество; о чистоте препарата судили по спектру поглощения и соотношению  $A_{260/230}$  и  $A_{260/280}$  (Рис. 3).

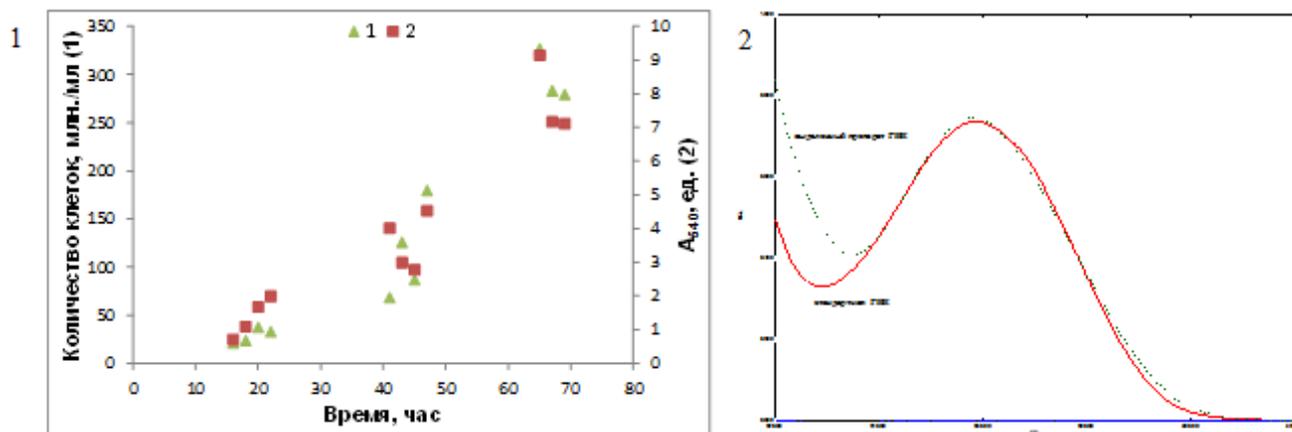


Рис. 3. 1 – Культивирование дрожжей в биореакторе; 2 - Спектр образцов полученного препарата РНК

В России производство продукции микробного происхождения допускается по согласованию с Институтом питания РАМН, если источник его известен (хлебопекарские или пивные дрожжи). Полученные полинуклеотиды являются смесью компонентов нуклеиновых кислот разных молекулярных масс, которые в основном рассматриваются как сырье для синтеза медицинских препаратов и пищевкусных добавок [5].

Препараты РНК были исследованы на токсичность по смертности и изменению плодовитости дафний в соответствии с ФР.1.39.2001.00283. Результаты биотестирования образцов показали отсутствие острого токсического действия.

#### Список литературы

1. Банницына Т. Е., Туан Л. А., Канарский А. В. Применение дрожжей и продуктов их переработки в пищевой промышленности // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. – 2015. – № 4 (47). – С. 176–183.

2. Куцакова В.Е., Фролов С.В., Т.В. Шкотова, Чичина Т.В. Технология переработки остаточных

пивных дрожжей на пищевые и кормовые нужды // Хранение и переработка сельхоз сырья. – Москва, 2014. – № 6. – С. 35–37.

3. Земсков В. М., Лидак М. Ю., Земсков А. М., Микстайс У. Я. Низкомолекулярная РНК – получение, гидролиз и применение в медицине – Зинатне, Рига, 1985. – 191 с.

4. Walther A., Hesselbart A., Wendland J. Genome sequence of *Saccharomyces carlsbergensis*, the world's first pure culture lager yeast // *G3: Genes, Genomes, Genetics*. – 2014. – Т. 4. – №. 5. – С. 783-793. [doi: 10.1534/g3.113.010090](https://doi.org/10.1534/g3.113.010090)

5. Шабанова М.Е., Якубович Л.М., Баурина М.М. Изучение защитного действия препарата энкад // Материалы XXV Российского национального конгресса «Человек и лекарство», М. – 2018. – С. 330-331.

6. Шабанова М.Е., Баурина М.М., Никоноров С.И. Повышение адаптационных возможностей при применении иммуномодулятора - препарата энкад // Материалы VI Международной научно-практической конференции «Фармацевтические и медицинские биотехнологии», М. – 2014. – С.212-213.

УДК 602.3:579.8

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛАЗ *TRICHODERMA VIRIDE* НА СОДЕРЖАНИЕ СЫРОЙ КЛЕТЧАТКИ В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ

Епишкина Юлия Михайловна, студентка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: epishkina.yulia2906@gmail.com

Тур Александра Владимировна, студентка 4 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,

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

*В данной работе исследована способность Trichoderma viride продуцировать целлюлолитические ферменты на различных питательных средах, в присутствии ионов металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) и лактозы в качестве индуктора. Наибольшая ферментативная активность была определена на обогащенной среде и достигла 1,39 МЕ/мл. Была исследована возможность применения культуральной жидкости Trichoderma viride для предобработки депротеинизированного шрота подсолнечника с целью снижения содержания сырой клетчатки в сырье. В результате ферментативной обработки содержание клетчатки уменьшилось на 13,1%*

**Ключевые слова:** целлюлолитические ферменты, ферментативная активность, Trichoderma viride, сырая клетчатка, депротеинизированный шрот подсолнечника, ферментативная предобработка

## TRICHODERMA VIRIDE CELLULASES FOR CRUDE FIBRE REDUCTION IN PLANT RAW MATERIALS

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

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

*In this paper the ability of Trichoderma viride to produce cellulolytic enzymes in various medium with the presence of metal ions ( $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) and lactose as an inducer has been studied. The highest enzymatic activity was obtained in enriched medium and reached 1.39IU/mL. The method of using of Trichoderma viride culture liquid for preprocessing of deproteinized sunflower meal to reduce the content of crude fiber was developed. As the result, the content of crude fiber after enzymatic pretreatment decreased by 13.1%.*

**Keywords:** cellulolytic enzymes, enzymatic activity, Trichoderma viride, crude fiber, deproteinized sunflower meal, enzymatic pretreatment

Поиск новых экономичных методов предобработки растительного сырья для дальнейшей биоконверсии, согласующихся с принципами зеленой химии, остаётся актуальной задачей. Одним из видов возобновляемого растительного сырья является экстракционный шрот подсолнечника. Шрот является ценным вторичным продуктом, образующимся после экстракции масла и может быть использован, как высокобелковая кормовая добавка для сельскохозяйственных животных. Белки подсолнечника сбалансированы по аминокислотному профилю, не содержат токсичных и антипитательных компонентов в отличие от многих других растительных культур (рапс и соя). Однако использование подсолнечного шрота и других растительных компонентов в рационе сельскохозяйственных животных ограничено из-за высокого содержания клетчатки. В шроте подсолнечника содержание клетчатки варьирует в пределах 32-39% в зависимости от сорта, степени извлечения и метода экстракции масла [1].

Клетчатка – основной компонент клеточной стенки растений, который не подвергается

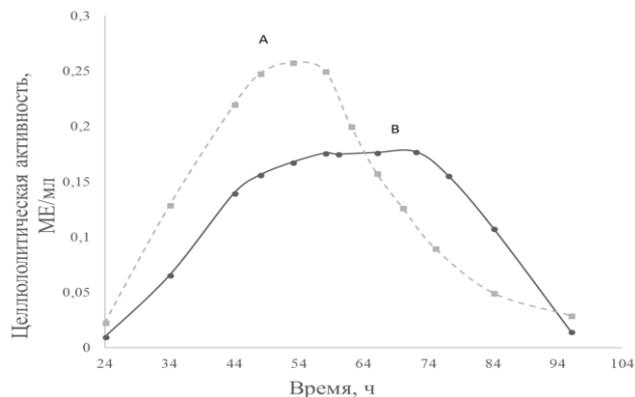
гидролизу в пищеварительном тракте моногастричных животных. Клетчатка состоит из полисахаридов (целлюлозы, гемицеллюлозы) и лигнина [2]. Содержание клетчатки во вторичном сырье может быть уменьшено путём удаления шелухи перед экстракцией и методами сухого фракционирования растительного сырья [3]. Существует несколько методов предобработки, среди них наиболее распространёнными являются химический и ферментативный гидролиз. Ферментативные методы обработки имеют преимущества перед химическими, так как являются менее энергозатратными, экологически безопасными и высокоэффективными. Кроме того возможность формирования фурфурола и его производных сведена к минимуму, что является важным аспектом для дальнейшей биоконверсии. Большинство коммерческих препаратов состоят из мультиферментных комплексов, например препарат CellicCtec3 компании Novozymes (Дания) основан на целлюлолитической активности гриба Trichoderma reesei и содержит целлюлогидролазы, эндоглюканазы и  $\beta$ -глюкозидазы. Ферментный

препарат ЦеллоЛюксА компании Сиббиофарм (Россия) производится путём культивирования *Trichoderma viride* и обладает высокой эндоглюканазной, целлюлазной и  $\beta$ -глюканазной активностями. Для предобработки растительного сырья целесообразно применение полиферментных препаратов, так как они способны наиболее эффективно гидролизовать связи, основываясь на специфичности ферментов, входящих в состав препарата.

Грибы рода *Trichoderma* занимают основную позицию среди микроорганизмов, применяемых в качестве продуцентов целлюлаз и гемицеллюлаз в промышленности из-за широкой субстратной специфичности, способности продуцировать широкий спектр целлюлолитических ферментов (целлюлазы,  $\beta$ -глюкозидазы, эндо- и экзоглюканазы) [4]. Известно об использовании грибов рода *Trichoderma* при производстве кормовых добавок. [5].

В данной работе была изучена возможность применения культуральной жидкости *Trichoderma viride* для предобработки депротеинизированного подсолнечного шрота с целью снижения содержания сырой клетчатки без применения коммерческих препаратов целлюлаз. Депротеинизированный шрот подсолнечника (ДПШ) имеет низкую питательную ценность из-за невысокого содержания белка 12–19% и высокого содержания клетчатки 39,2%. Целлюлолитическая активность *Trichoderma viride* была увеличена при помощи обогащения среды источниками углерода, азота, а также солями металлов. Содержание пептона и дрожжевого экстракта было уменьшено, так как в высоких концентрациях они способны замедлять рост микроорганизмов.

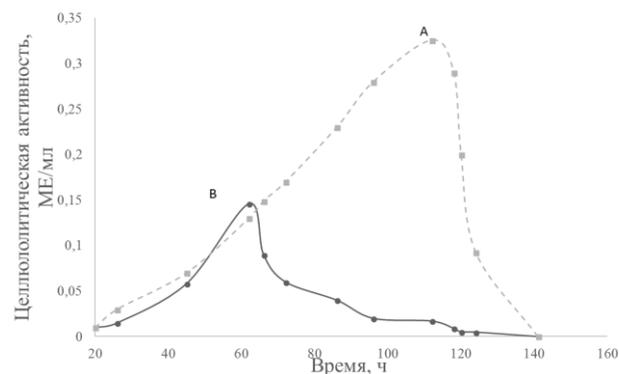
Для эксперимента культивирование *Trichoderma viride* проводили в колбах Эрленмейера (250мл) с рабочим объёмом 100мл при температуре 25°C при постоянном перемешивании 220 об/мин в течение 5 суток. Каждые 2 часа производился отбор проб для определения целлюлолитической активности и значений pH. В качестве питательных сред использовали среду Чапека, обогащённую среду Чапека со следующим составом: KCl – 0,5 г/л; NaNO<sub>3</sub> – 2г/л; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 1 г/л; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,5 г/л; FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,1 г/л; глюкоза – 30 г/л; пептон – 2 г/л; дрожжевой экстракт – 0,5 г/л, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3 г/л., и обогащённую среду, содержащую лактозу в качестве индуктора в концентрации 0,15 г/л. Целлюлолитическую активность определяли колориметрическим методом с 3,5 – динитросалициловой кислотой, направленным на определение количества высвобождаемых сахаров в результате расщепления биополимера под действием ферментов.



**Рисунок 1.** Целлюлолитическая активность *Trichoderma viride* в среде Чапека, с повышенным содержанием ионов металлов (Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>): А– кривая целлюлолитической активности в среде Чапека содержащей ионы металлов , В – кривая целлюлолитической активности в среде Чапека

Наличие металлов в питательной среде способно как активировать, так и ингибировать целлюлолитическую активность из-за образования связей с амино- или карбоксильной группами аминокислот. Зависимость ферментативной активности от времени культивирования в среде, содержащей ионы двухвалентных металлов (Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), показана на рисунке 1. Максимальная ферментативная активность была определена в среде с концентрацией Fe<sup>2+</sup>– 0,4 г/л, Mg<sup>2+</sup>– 0,7 г/л и составила 0,257 МЕ/мл на 53 час культивирования. Также проводилось культивирование на стандартной среде Чапека, пик активности был достигнут на 72 час культивирования и составил 0,177 МЕ/мл.

На рисунке 2 показана зависимость ферментативной активности от времени культивирования в среде, содержащей лактозу в качестве индуктора. Целлюлолитическая активность увеличилась, была определена на 112 часе культивирования и достигла 0,325 МЕ/мл. Оптимальная концентрация лактозы в среде была определена на кафедре биотехнологии РХТУ им. Д.И Менделеева ранее.



**Рисунок 2.** Целлюлолитическая активность *Trichoderma viride* в среде Чапека, с содержанием лактозы 0,15 г/л: А– кривая целлюлолитической активности в среде Чапека, содержащей лактозу , В – кривая целлюлолитической активности в среде Чапека

Лактоза не является легкодоступным источником углерода для микроорганизмов рода *Trichoderma*, однако её наличие в среде привело к увеличению активности. В третьем эксперименте было рассмотрено влияние первого и второго фактора на изменение целлюлолитической активности *Trichoderma viride*. Полученные результаты представлены на рисунке 3. Максимальная активность 1,39 МЕ/мл была определена на обогащённой среде и достигла своего пика на 52 час культивирования.

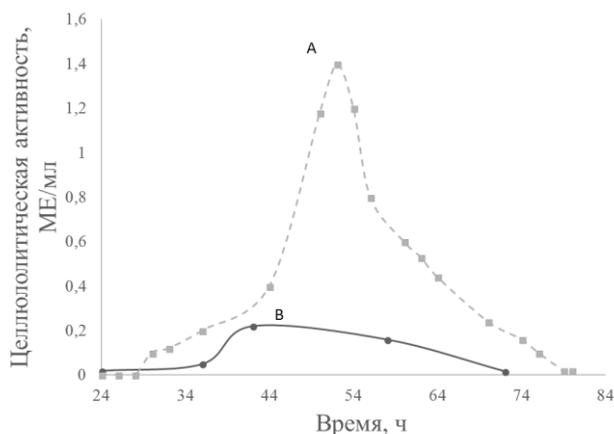


Рисунок 3. Целлюлолитическая активность *Trichoderma viride* в обогащённой среде Чапека: А – кривая целлюлолитической активности в обогащённой среде, В – кривая целлюлолитической активности в среде Чапека

Также было исследовано влияние ферментов, выделяемых культурой *Trichoderma viride* на содержание сырой клетчатки в ДПШ. Перед ферментативной обработкой субстрата культуральная жидкость была отделена от клеток с помощью центрифугирования (4°C, 8000 об/мин) в течение 10 мин. После центрифугирования надосадочная жидкость была отфильтрована и использована для дальнейшей предобработки субстрата. Предобработку производили в соотношении 1:5 (ДПШ: раствор, содержащий ферменты соответственно). Раствор был приготовлен смешением культуральной жидкости с ацетатным буфером (рН=5) в различных соотношениях. Предобработка производилась при 50°C в течение 24 часов. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание сырой клетчатки в ДПШ после предобработки

Объём ацетатного буфера (рН 5.0), мл	Объём культуральной жидкости <i>Trichoderma viride</i> , мл	Сырая клетчатка, %
75	25	28.4
50	50	25.1
25	75	35.1
0	100	34.8
100	0	38.2

Анализ полученных данных показал, что содержание лактозы и ионов двухвалентных металлов приводит к увеличению ферментативной активности *Trichoderma viride*. Максимальная активность определялась на обогащённой среде и составила 1,39 МЕ/мл. Как и предполагалось, обработка депротеинизированного шрота подсолнечника культуральной жидкостью *Trichoderma viride* приводит к значительному понижению содержания сырой клетчатки в субстрате. Наименьший процент содержания сырой клетчатки наблюдался в результате обработки субстрата раствором ацетатного буфера и культуральной жидкости, взятых в соотношении 1:1, что связано со стабилизацией целлюлаз под влиянием ацетатного буфера. Данный метод может быть использован как альтернативный метод предобработки без использования коммерческих препаратов целлюлаз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00628\18.

#### Список литературы

1. Kargopoulos A. и др. Use of Sunflower Cake in the Diet of ISA Brown Pullets // J. Agric. Sci. Technol. 2017. Т. 7. С. 129–134.
2. Madadi M., Tu Y., Abbas A. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Based on Improving Enzymatic Hydrolysis // Int. J. Appl. Sci. Biotechnol. 2017. Т. 5, № 1. С. 1–11.
3. Kaczmarek P. и др. Chemical composition of rapeseed products and their use in pig nutrition // Polish J. Nat. Sci. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, 2016. Т. 31, № 4. С. 545–562.
4. Bailey M.J., Tähtiharju J. Efficient cellulase production by *Trichoderma reesei* in continuous cultivation on lactose medium with a computer-controlled feeding strategy // Appl. Microbiol. Biotechnol. Springer, 2003. Т. 62, № 2–3. С. 156–162.
5. Sadykova V. S. et al. Production of a feed additive based on selenium-containing mycelium of fungi of the genus *Trichoderma* // Russian agricultural sciences. – 2012. – Т. 38. – №. 3. – С. 234-238.

УДК 58.071

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

## ИЗУЧЕНИЕ КОЛОНИЗАЦИИ КОРНЕВОЙ СИСТЕМЫ ОГУРЦА ГРИБОМ TRICHODERMA VIRIDE

**Журавлёва Александра Сергеевна**, студент 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: Sashka.Zhuravliova@yandex.ru;

**Шагаев Антон Александрович**, магистрант 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Дмитриева Евгения Николаевна**, заведующая лабораторией кафедры биотехнологии;

**Белов Алексей Алексеевич**, д.х.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.

*В данной работе была исследована колонизация корней огурца агентом биологического контроля Trichoderma viride, а также изучено развитие этого гриба на поверхности корневой системы в течение периода вегетации.*

**Ключевые слова:** корневая система; колонизация; агент биологического контроля.

## THE STUDY OF THE COLONIZATION OF THE ROOT SYSTEM OF CUCUMBER WITH THE FUNGUS TRICHODERMA VIRIDE

Zhuravleva A.S.\*, Shagaev A.A., Dmitrieva E.N., Belov A.A., Markvichev N.S.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia. \*e-mail: Sashka.Zhuravliova@yandex.ru.

*In this work, the colonization of cucumber roots by the biological control agent Trichoderma viride was studied, as well as the development of this fungus on the surface of the root system during the growing season.*

**Key words:** root system; colonization; agent of biological control.

Одним из главных вопросов сельского хозяйства является защита растений от патогенных микроорганизмов, в частности, от корневых гнилей. Любое растение в ходе своей жизнедеятельности метаболизирует в окружающую среду так называемые экссудаты – комплекс органических веществ, состав которого определяет разнообразие микроорганизмов в ризосфере. Такие вещества, во-первых, являются питанием для микробиоты, что было доказано проведённым *in vitro* экспериментом [1], во-вторых, служат защитной реакцией растения против патогенов. Нередко растительные метаболиты или даже их концентрация влияет на характер взаимоотношений растения-хозяина и прикорневых микроорганизмов, будь то симбиоз или паразитизм [2]. Вследствие резкого изменения различных абиотических факторов или наступления условий стресса у выращиваемой культуры возможно замедление или прекращение экссудации. Фитопатогенные микроорганизмы, на которые прекращают действовать различного рода фитоалексины, входящие в состав экссудатов, соответственно, получают доступ к поверхности корня. В случае корневых гнилей микроорганизмы выделяют набор литических ферментов, разрушающих растительную клеточную стенку, проникают в ткани, а затем в сосудистую систему. Так как рассматриваемые нами патогены являются факультативными паразитами (сапротрофами), то они очень агрессивны по отношению к хозяину [3], из-за этого развитие болезни или даже гибель происходят быстро. А в случае выращивания в теплицах, где осуществляется капельный полив и

круговорот использованной воды, происходит быстрое распространение инфекции.

Изначально с фитопатогенными микроорганизмами начали бороться химическими методами. Такие способы защиты имеют ряд недостатков, одним из которых является развитие резистентности вредоносных штаммов к часто используемым препаратам [4]. Кроме того, используемые химикаты накапливаются в плодах культурных растений. Другим решением стал биологический контроль развития паразитов. У фитопатогенов не вырабатывается резистентность по отношению к биологическим препаратам защиты растений, как это происходит в случае с использованием химических препаратов. Это более экологично и со стороны биоразнообразия, ведь в этом случае ризосферные микроорганизмы не уничтожаются полностью, а лишь контролируется их содержание в ризосфере, и со стороны отсутствия загрязнений почвы чужеродными химическими веществами. Одним из таких агентов биологической защиты является гриб *Trichoderma viride*, который не только паразитирует на фитопатогенных грибах (*Fusarium spp.*, *Pitium spp.*), конкурирует за субстрат и выделяет вещества фунгицидного свойства, литические ферменты, но и служит ростстимулирующим агентом, а также повышает уровень устойчивости растения к абиотическим факторам [5].

Данная работа посвящена анализу результатов по колонизации корневой системы огурца на ранних стадиях его развития микроорганизмом *Trichoderma viride*. В работе

использовали семена огурца сорта Атлет гибрида F1 компании Гавриш, в качестве объектов исследования был использован штамм *Trichoderma viride* F2001, взятый из коллекции РХТУ им. Д. И. Менделеева, кафедры биотехнологии.

Эксперимент проводился в изначально стерильных условиях. Для этого использовалась приготовленная суспензия конидий *Trichoderma viride* концентрации  $10^6$  кое/мл. В неё опускались семена огурца, выдерживались на протяжении 15 минут и высаживались в установку в стерильных условиях. Семена огурца были заранее простерилизованы в 70% спирте и промыты в стерильной воде. В эксперименте использовалась модифицированная установка, ранее разработанная в соответствии с методикой [6]. Для этого были использованы три колонки с фильтрами Шотта, заполненные 50 мл агроперлита, диаметр частиц которого в среднем составлял 2-2,5 мм. Каждый реактор был накрыт ватно-марлевой пробкой, и к каждому из них подводился минеральный раствор Хогланда [7] к корневой зоне выращиваемых в них огурцов. Лишняя жидкость с реакторов сливалась в колбы. Описанная выше установка была простерилизована в автоклаве при 1 ати на протяжении часа. После того, как обработанные семена были посажены в стерильные реакторы с агроперлитом на глубину 1 см, запускался непрерывный контролируемый капельный полив с определённой скоростью (2,7 мл/ч), огурцы выращивались при температуре 25°C. Таким образом условия выращивания максимально похожи на тепличные. После того, как семена взошли, через разные промежутки времени из каждого реактора извлекались растения, и в стерильных условиях помещались на агаризованную среду Чапека. Чашки помещались в термостат, где инкубировались при температуре 28°C до образования видимых колоний. Таким же методом была проанализирована совместная колонизация корневой системы огурца грибом *Trichoderma viride* и бактерией *Pseudomonas fluorescens*, так как последняя также является агентом биологической защиты растения, обладая фунгицидными и выраженными ростстимулирующими свойствами. Отличие состояло в том, что семена обрабатывались рабочей культуральной жидкостью, которая готовилась смешением чистых культуральных жидкостей гриба и бактерии, титр которых составлял  $10^6$  кое/мл.

В результате выращиваемые по описанной выше методике огурцы с *Trichoderma viride* были извлечены из системы на 5 и 10 сутки, соответственно, были проанализирован процесс колонизации корневых систем грибом. Что следует отметить, развитие корней происходило так же, как и у растений, не обработанных агентом биологического контроля, то есть ингибирования не наблюдалось. Как видно на представленных ниже фотографиях, после термостатирования микроорганизм развивался либо только у поверхности, либо концентрируясь у поверхности, в зоне коневой шейки, прорастая в меньшей степени

по всей длине корня. Кроме того, следует отметить, что на стебле *Trichoderma viride* не развивается. Анализ эксперимента с семенами огурца, обработанными *Trichoderma viride* и *Pseudomonas fluorescens* показывает, что данные два организма развиваются в корневой системе по-разному: гриб, как и в первом опыте, колонизирует корневую шейку растения, в то время как бактерия развивается по всему корню, причём роста ни одного из этих микроорганизмов не наблюдалось на стебле.



а)



б)



Рис. 1. Колонизация *Trichoderma viride* корневой системы: а) 5 сутки, б) 10 сутки, в) совместно с *Pseudomonas fluorescens*

Основываясь на описанных выше результатах, можно сделать несколько выводов. Во-первых, возможно изучение колонизации *Trichoderma viride* корневой системы огурца по описанной методике в стерильных условиях. Во-вторых, было доказано, что *Trichoderma viride*, являясь аэробом, аккумулируется в области корневой шейки растения, при этом имея возможность контактировать с воздухом. Соответственно, предполагается, что, покрывая верхние слои почвы, *Trichoderma viride* может препятствовать попаданию фитопатогенных организмов вглубь и колонизации их корневой системы. Результаты второго эксперимента указывают на то, что *Trichoderma viride* и *Pseudomonas fluorescens* колонизируют ризосферу огурца, не влияя друг на друга или влияя незначительно. Следовательно, возможно совместное применение исследуемых штаммов с целью защиты растений от корневых гнилей: *Trichoderma viride* будет защищать корневую систему в верхних слоях почвы, а *Pseudomonas fluorescens* – в более глубоких слоях, в зависимости от роста корня. Отсутствие и *Trichoderma viride*, и *Pseudomonas fluorescens* на стебле огурца указывает на возможное выделение растением фитоалексинов, препятствующих развитию гриба и бактерии, а

также выделением экссудатов только корневой системой.

#### Список литературы

1. Шагаев А.А., Соколова В.В., Самородова А.А., Балабанова Т.В., Дмитриева Е.Н., Марквичёв Н.С. Исследование роста *Trichoderma viride* и *Fusarium oxysporum* на твёрдых микробиологических средах, содержащих экссудаты растений огурца // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №. 9. – С. 39-41.
2. Xing-Feng Huang, Jacqueline M. Chaparro, Kenneth E. Reardon, Ruifu Zhang, Qirong Shen, Jorge M. Vivanco rhizosphereinteractions: root exudates, microbes, and microbial communities// NRC Research Press. – 2014. – С. 267 – 275.
3. Желдакова Р.А., Мямин В.Е. Фитопатогенные микроорганизмы: Учебно-методический комплекс. – 2006. – 116 с.
4. Буланов А.Г., Титова Д.Г., Дмитриева Е.Н., Горюнова О.Б., Марквичёв Н.С. Исследование действия фунгицидного препарата «Максим» на фитопатогенный микроорганизм *Fusarium oxysporum* // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. - №. 4. – С. 129-134.
5. Rojan P. John, R.D. Tyagi, D. Prévost, Satinder K. Brar, Stéphan Pouleur, R.Y. Surampalli Mycoparasitic *Trichoderma viride* as a biocontrol agent against *Fusarium oxysporum* f. sp. adzuki and *Pythium arrhenomanes* and as a growth promoter of soybean // Crop Protection. – 2010. - №. 29. – С. 1452 – 1459.
6. Шагаев А. А. и др. Поверхностное культивирование грибов рода *Fusarium* и *Trichoderma* при непрерывном подводе компонентов питания // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – №. 5. – С. 65-72.
7. Hoagland D. R. et al. The water-culture method for growing plants without soil // Circular. California agricultural experiment station. – 1950. – Т. 347. – 2nd edit.

УДК 628.358

Зяблицев А.В., Пустынская А.С., Калёнов С.В., Нистратов А.В.

## ОЧИСТКА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫМ АЭРОБНЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

**Зяблицев Артем Владимирович**, студент 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: zyaublitsev@aol.com;

**Пустынская Алеся Сергеевна**, студентка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

**Калёнов Сергей Владимирович**, к.т.н, доцент кафедры биотехнологии;

**Нистратов Алексей Викторович**, 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 настоящей работе предложен метод очистки медьсодержащих модельных стоков промывных вод гальванических производств гранулами адаптированного к стрессу аэробного активного ила. Приведены данные по составу микроорганизмов, формирующих гранулы. Исследованы условия культивирования микроорганизмов. Отслежена кинетика сорбции ионов меди в присутствии ионов аммония и поверхностно-активных веществ.*

**Ключевые слова:** гранулированный аэробный активный ил, медь, гальваническое производство, очистка сточных вод, промывные воды, меднение.

## TREATMENT OF COPPER-CONTAINING RINSING WATER OF PLATING INDUSTRY BY AEROBIC GRANULAR SLUDGE

Zyaublitsev A.V., Pustynskaya A.S., Kalenov S.V., Nistratov A.V.

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

*There is a treatment method of copper-containing rinsing model water effluents from plating industry by stress-resistant aerobic granular sludge in the present work. The information on the composition of microorganisms forming granules are provided. Optimal conditions for the cultivation of microorganisms have selected. Kinetics of copper sorption in presence of ammonium ions and surfactants were tracked.*

**Keywords:** aerobic granular sludge, copper, plating industry, wastewater treatment, rinsing water, thinning.

Проблема загрязнения водных ресурсов соединениями меди в связи с её высокой токсичностью по-прежнему актуальна. Согласно государственным санитарно-эпидемиологическим нормативам России предельно допустимая концентрация (ПДК) меди в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования равняется 1 мг/л, класс опасности 3 [1]. Одной из отраслей промышленности, которая сбрасывает в сточные воды большие количества тяжелых металлов, является гальваническое производство. На данных предприятиях в составе промывных вод содержатся не только неорганические соединения, но и органические комплексы с анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ), такие как додецилсульфат натрия (SDS) и додецилбензолсульфат (DBS) натрия. Данные соединения попадают в стоки, очищение которых с помощью традиционных методов очистки представляет известные трудности из-за их невысокой концентрации и образования устойчивых комплексов. Сброс таких веществ в объекты водопользования представляет экологическую угрозу для флоры и фауны, а также налагается экологическими сборами, что наносит экономический ущерб предприятиям. Для операции удаления соединений меди повсеместно используются базовые методы очистки, такие как химическое осаждение, электрофлотация, извлечение на ионообменных смолах. Данные способы позволяют минимизировать выбросы токсичных комплексов в окружающую среду, однако имеют достаточно

высокую стоимость установок очистки и расходных материалов[2][3].

В качестве альтернативы используемым методам очистки может быть предложен вариант удаления повышенного количества вредных веществ с помощью гранулированного аэробного активного ила (ГААИ), который образуется из сообщества, полученного из очистных сооружений (аэротенков) под воздействием окислительного стресса. Данный подход к очистке высокотоксичных сточных вод промышленных предприятий можно считать перспективным, рациональным и отвечающим требованиям ресурсосбережения.

ГААИ был селективирован в отъемно-доливном режиме с циклическими стадиями окислительного стресса, одномоментного внесения подпитки и голодания, с целью получения плотных, устойчивых гранул. Наиболее важные линии ГААИ изображены на рисунке 1. Образцы под номерами 1 и 3 обладают большим размером гранул по сравнению с образцом 2 из-за количественного преобладания грибных культур по отношению к бактериальным. Культивирование сообщества микроорганизмов проводили в шейкере-инкубаторе Infors minitron, при 150 об/мин и температуре 25-30 градусов, используя жидкую модифицированную среду Гаузе №1, с содержанием крахмала 2,5 – 3 г/л. Для определения микробиологического состава гранул использовался макрометод последовательных разведений по Коху и высев в чашки Петри на агаризованную твердую среду Эшби с последующим подсчетом КОЕ.

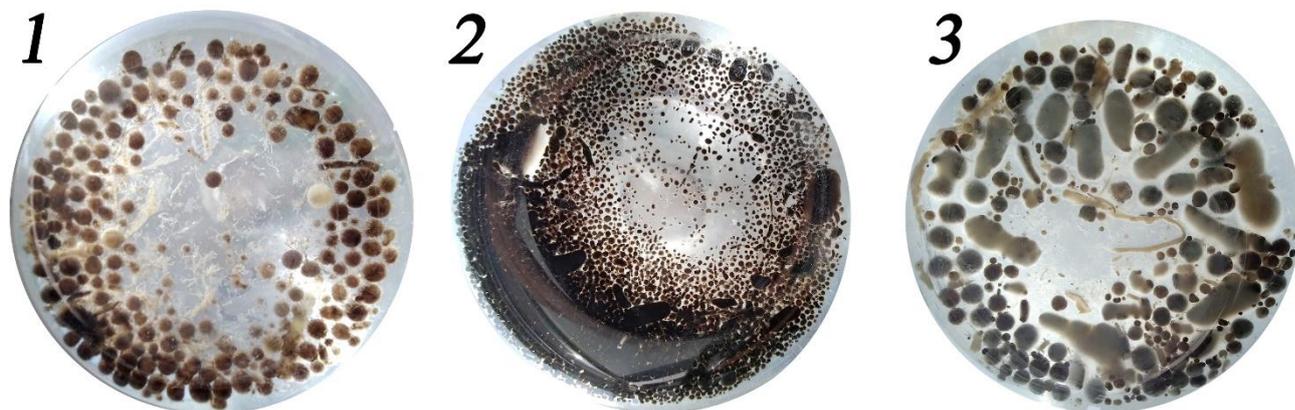


Рис. 1. Образцы гранул аэробного активного ила в жидкой среде

В работе [4] проведен анализ фрагментов ДНК, кодирующей 16S рРНК культур микроорганизмов, входящий в состав ГААИ. Определено, что в состав гранулы входят *Microbacterium oxidans*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Bacillus amiloliqefaciens*, *Fusarium nivale*, *Fusarium oxysporum* и *Penicillium glabrum*. Морфологические данные полностью соответствуют высевам. В настоящей работе исследовано, что меньший диаметр гранул соответствует большому количеству бактериальных единиц, её образующих.

Проводились 4 линии адаптации ГААИ к загрязняющим факторам: адаптация к меди, ионам аммония, ПАВам SDS и DBS, а также их смеси. В работе [5] на изолированных культурах грибов показано, что с ростом концентрации меди в растворе, повышается его количество в клетках соответствующих организмов. Таким образом, с каждым последующим поступлением тяжелых металлов из раствора, сорбционная емкость культуры будет уменьшаться. Проведено исследование биосорбции меди на адаптированном ГААИ на фоне комплекса с аммиаком и ПАВ - SDS. Анализ проводился на атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией Квант-2А, в центре коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Менделеева. Исследовано, что на скорость извлечения оказывают влияние не лиганды комплекса, а технические возможности забора проб в нулевой момент времени, в связи с чем определено, что после незначительного перемешивания основная биосорбция происходит в период до 10 мин.

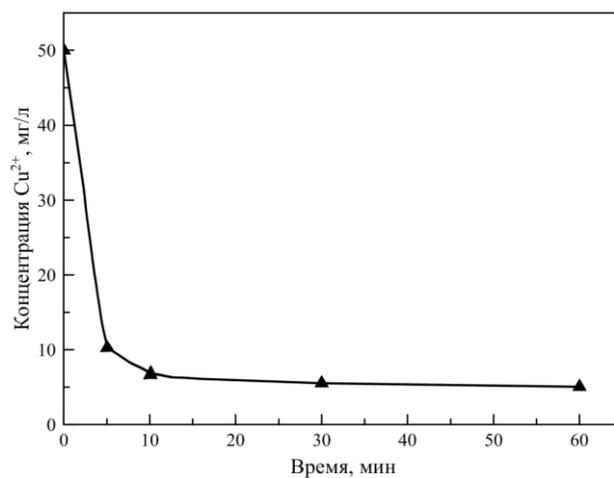


Рис. 2. Адсорбция меди в комплексе с аммиаком и SDS

В образце с внесенной концентрацией 50 мг/л  $\text{Cu}^{2+}$ , на фоне SDS остаточная концентрация после 10 минут исследования остается на уровне 5 мг/л, что показано на рис. 2. Данное количество меди в растворе уменьшается до 10 раз по сравнению с введенным, этот факт подтверждает возможность использования ГААИ в качестве адсорбента меди в комплексах с аммиаком и ПАВ.

Следующая линия - адаптация микроорганизмов к аммиаку, который в больших количествах содержится в стоках. Поступление  $\text{NH}_3$  в водном растворе приводит к защелачиванию и нитрификации среды, что является достаточно большой проблемой для развития устойчивого сообщества микроорганизмов в ГААИ, особенно для азотфиксирующих бактерий, которые образуют центр гранулы.

Исследована кинетика потребления ионов аммония с начальной концентрацией 100 мг/л из водной среды активным илом (рис. 3). В построении данного графика использовался фотометрический метод определения в комплексе с реактивом Несслера с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2600. Наилучшее потребление  $\text{NH}_4^+$  показано образцом 2, в гранулах которого содержалось большее количество бактерий, по сравнению с другими линиями ГААИ.

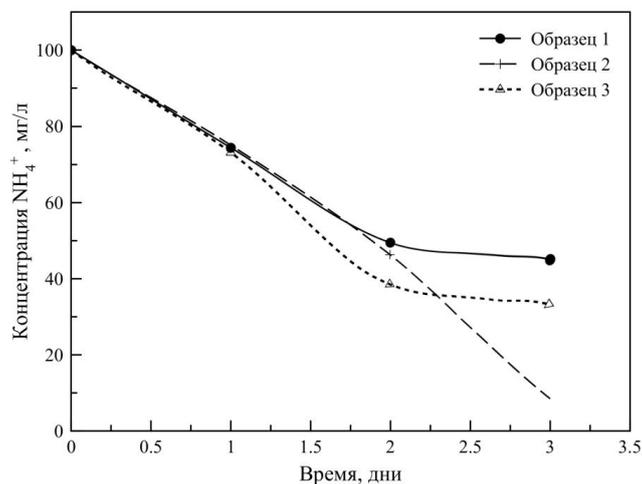


Рис. 3. Кинетика потребления ионов аммония гранулами разных этапов созревания

В итоге, показана действительная возможность биосорбции меди гранулированным аэробным активным илом, в том числе и с мешающими агентами в виде комплексных лигандов аммония, ПАВ (SDS и DBS). Перспективно использование ГААИ в этой области очистки высокотоксичных сточных вод. Возможна проработка потоковой [6] очистки  $\text{Cu}^{2+}$  - содержащих сточных вод с помощью ГААИ. Более глубокая оценка влияния состава комплексов меди, а также других тяжелых металлов на эффективность биоизвлечения с помощью ГААИ требует дальнейших исследований, как в отъемно-доливном, так и в проточных режимах. Важно уделить особое внимание реальному применению данного метода очистки в промышленных условиях.

## Список литературы

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: ГН 2.1.5.1315-03. – Введ. 15.06.2003 – М.: НИЦПИ, 2003. – 94 с.
2. Григорьева М.С., Жданова А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Колесников В.А. Динамика ионообменного извлечения медьорганических комплексов из промывных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25, № 4. – С. 37-43.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007. – С. 107-111.
4. Соколова Л.С. Формирование и функционирование гранул на основе азотфиксирующего сообщества и культур грибов гранулированного аэробного активного ила: Магистерская диссертация 19.04.01. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2017.
5. Тюпа Д.В., Каленов С.В., Суясов Н.А. Биосорбенты тяжелых металлов на основе микромицетов активного ила // Бултеровские сообщения. – 2017. – Т.50, №5. – С. 57-64.
6. Christoforidis A.K., Orfanidis S., Papageorgiou S.K., Lazaridou A.N., Favvas E.P., Mitropoulos A.Ch. Study of Cu (II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 277, P. 334-340.

УДК 632.35

Логвинова А.Н., Бехбудзаде Н.Б., Дмитриева Е.Н., Марквичев Н.С.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АГЕНТОВ БИОКОНТРОЛЯ ПРОТИВ ФИТОПАТОГЕННЫХ АГРОБАКТЕРИЙ В РИЗОСФЕРЕ РАСТЕНИЙ

Логвинова Анастасия Николаевна, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: nast.logwinowa2013@yandex.ru

Бехбудзаде Нурлан Башир оглы, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Дмитриева Евгения Николаевна заведующая лабораторией кафедры биотехнологии

Марквичев Николай Семенович к.т.н., доцент кафедры биотехнологии

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

*Различные виды заболеваний растений приводят к значительному уменьшению урожайности во все мире. Основными бактериальными фитопатогенами, поражающими большое количество сельскохозяйственных культур, являются агробактерии, подавление которых возможно за счёт внесения в почву непатогенных форм, используемых в качестве агентов биоконтроля. В результате того, что существует всё больше исследований молочнокислых бактерий, как микроорганизмов, выделяющих антибактериальные соединения, то необходимо определить их влияние на агробактерии, в частности, на *A. tumefaciens*.*

**Ключевые слова:** пестициды, ризосфера, фитопатоген, почва, агробактерии

## DETERMINATION OF THE EFFECTIVENESS OF BIOCONTROL AGENTS AGAINST PHYTOPATHOGENIC AGROBACTERIUM IN THE RHIZOSPHERE OF PLANTS

Logvinova A.N., Behbudzade N.B., Dmitrieva E.N., Markvichev N.S.

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

*Various types of plant diseases lead to a significant reduction in crop yields throughout the world. The main bacterial phytopathogens affecting a large number of crops are agrobacteria, the suppression of which is possible due to the introduction into the soil of non-pathogenic forms used as biocontrol agents. As a result of the fact that there are more and more studies of lactic acid bacteria, like microorganisms that release antibacterial compounds, it is necessary to determine their effect on agrobacteria, in particular *A. tumefaciens*.*

**Keywords:** pesticides, rhizosphere, phytopathogen, soil, agrobacteria

Сельское хозяйство является важнейшим видом деятельности человека с начала цивилизации. Неизбирательная эксплуатация ресурсов ограничивает их продуктивность, и люди ищут альтернативные источники для удовлетворения своих потребностей в средствах к существованию. Деструктивный потенциал болезней растений усилился благодаря современным методам ведения сельского хозяйства. Основной проблемой, нарушающей экологический баланс, является чрезмерная зависимость сельского хозяйства от химических удобрений, часто приводящих к распространению опасных для жизни веществ, которые нарушают взаимодействия между растениями и микробами путем изменения биогеохимических циклов. Вследствие возникновения резистентности к пестицидам, каждый год появляются все более токсичные препараты, поэтому необходимо сосредоточить внимание на биологических методах защиты растений в качестве жизнеспособной альтернативы для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и фитопатогенными микроорганизмами [1].

Существует широкий круг микроорганизмов, которые находятся в динамической почвенной зоне, называемой ризосферой, попадающей непосредственно под влияние корневых экссудатов, выступающих в качестве источников питания. Экссудаты - органические соединения, выделяемые корнями растений, включающие аминокислоты, жирные кислоты, нуклеотиды, органические кислоты и т.д. Среди ризосферных микроорганизмов могут быть и патогенные формы, вызывающие биотический стресс у растений, что приводит к значительному снижению урожайности сельскохозяйственных культур [1].

Мировое производство продуктов питания страдает в основном из-за фитопатогенов. Наиболее распространенными из них являются агробактерии, как бактериальные возбудители болезней растений, в частности, *A. tumefaciens*, имеющий широкий диапазон хозяев. Данный вид бактерий вызывает такое заболевание, как «корневой рак», считающийся глобальной проблемой сельского хозяйства на данный момент, экономические потери из – за которого во всем мире только растут. В основном, это касается питомников фруктовых

деревьев, орехов, виноградной лозы, овощей и декоративных растений [2], но в последнее время все чаще данное заболевание можно встретить и в условиях защищенного грунта. Основная причина потери урожайности в том, что галлы опоясывают большую часть корня растения, тем самым ухудшая транспорт питательных веществ и воды. Более того, раны, образовавшиеся на опухоли, представляют поверхность для развития других патогенных почвенных микроорганизмов, что ещё больше увеличивает вредоносность. В настоящее время не удается избавиться от *A. tumefaciens* химическим методом, поэтому перспективным вариантом является биологический контроль агробактерий за счёт внесения антагонистических непатогенных форм [3], а также управление биоценозом микроорганизмов в ризосфере растения.

В качестве исследуемых микроорганизмов, потенциально влияющих на данный фитопатоген,

были выбраны *Trichoderma viride* (штамм F2001), *Bacillus subtilis* (штамм B1018) и *Pseudomonas fluorescens* (штамм B1001), как наиболее распространенные агенты биоконтроля. Эти и остальные штаммы, используемые в работе, были взяты из коллекции штаммов кафедры биотехнологии РХТУ им. Менделеева. Взаимодействие данных микроорганизмов вместе с *A. tumefaciens* (штамм B1120) рассматривалось на модели экссудатов, состоящей из 0,5 г/л янтарной кислоты; 0,5 г/л лимонной кислоты и 0,1 г/л дрожжевого экстракта (рис.1). Данная модель выбрана исходя из анализа литературных данных о составе экссудатов огурца. Засев полезных микроорганизмов к агробактериям производился штрихом в стерильных условиях методом «Перекрестия», чашки инкубировали 5 суток при температуре 26-28 градусов.



Рис. 1. Взаимодействие *A. tumefaciens* с *T. viride* (слева), *P. fluorescens* (в центре), *B. subtilis* (справа)

На основе полученных данных выявлено, что предложенные микроорганизмы не оказывают влияние на исследуемый патоген, поэтому необходимо найти такой микроорганизм, который, при внесении элективного компонента, будет подавлять *A. tumefaciens*.

Одним из перспективных в этой области микроорганизмов могут быть молочнокислые бактерии, в частности, *L. plantarum*, которые способны метаболизировать молочную кислоту и разнообразные противомикробные соединения. Помимо прямого антагонизма к фитопатогенам, обработка *L. plantarum* может изменить реакцию растения на патогены, тем самым улучшая их врожденный иммунитет [4].

Так как растения, выделяющие значительную долю фотосинтетического фиксированного углерода в корневые экссудаты (сахара, сигнальные соединения, ферменты и другие химические вещества), изменяют почвенную среду для отбора конкретных микробных сообществ, где органические кислоты быстро распадаются, ограничивая способность *L. plantarum* подкислять ризосферу в свою пользу [4], то на основании данного фактора необходимо определить элективный компонент, активизирующий рост *L. plantarum*, позволяющий стать им доминирующим микроорганизмом в смешанных культурах,

благодаря их способности подкислять окружающую среду почвы до уровня, при котором уменьшается выживаемость патогенных микроорганизмов.

Для проведения данного эксперимента на первом этапе определяли антагонистическую активность *L. plantarum* (штамм B1100) по отношению к агробактериям на питательной среде MRS (рис.2). Микроорганизмы засевали методом «Перекрестия», причём посев агробактерий *A. tumefaciens* производили одновременно, а также через 3 и 5 суток после молочнокислых микроорганизмов. Чашки инкубировали 2 суток, затем анализировали результаты.



Рис. 2. Взаимодействие *L. plantarum* и *A. tumefaciens* на 1 сутки (слева), 3 сутки (в центре), 5 суток (справа)

В ходе данного эксперимента было обнаружено что, при посеве агробактерий вместе с *L. plantarum* наблюдается подавление фитопатогена,

проявляющееся ростом *L.plantarum* на поверхности *A. tumefaciens*. При посеве *A. tumefaciens* к *L.plantarum* на 3 сутки образуется зона просветления между двумя микроорганизмами, что говорит о подавлении *A. tumefaciens* исследуемыми молочнокислыми бактериями за счёт выделения *L.plantarum* продуктов метаболизма. При посеве на 5 сутки зона подавления становится больше, что доказывает тот факт, что *L.plantarum* метаболизирует различные антибактериальные бактерицины, действуя как агент биоконтроля. По опытным данным следует, что рост агробактерий заметно уменьшается, что является результатом выделения ещё большего количества противопатогенных соединений с течением времени, обеспечивающих подавление *A. tumefaciens*.

В дальнейшем было решено исследовать взаимодействие *L.plantarum* с *A.tumefaciens* на питательной среде, основанной на модели экссудатов огурца, которая является наиболее приближенной к реальным условиям существования ризосферных микроорганизмов. Но, поскольку молочнокислые микроорганизмы обладают слабым ростом на данной среде, было целесообразно подобрать такой стимулирующий элективный компонент, при внесении которого обеспечивался бы рост *L.plantarum* и подавление *A.tumefaciens*. В качестве такого компонента был исследован дрожжевой экстракт, как источник свободных аминокислот и пептидов. В среду, содержащую модель экссудатов огурца, описанную выше, добавляли дрожжевой экстракт в концентрациях 0,10,20,40 г/л. Результаты представлены на рис.3.

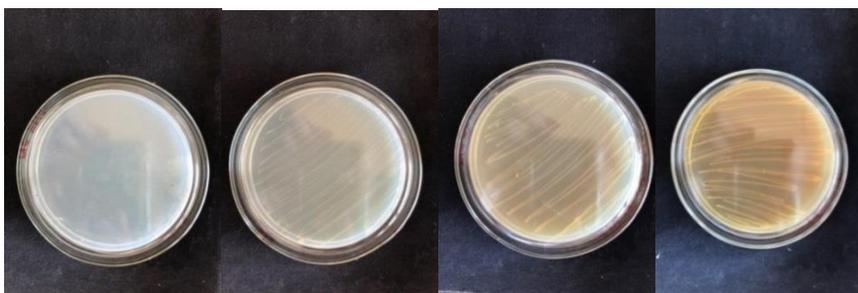


Рис. 3. Рост *L.plantarum* на агаризованной среде с концентрацией ДЭ: 0,10,20,40 г/л (слева направо)

Было выявлено, что *L.plantarum* способен расти на среде, содержащей экссудаты и дрожжевой экстракт, причём с увеличением концентрации стимулирующего агента, наблюдается усиление роста молочнокислых бактерий.

Данный опыт позволяет провести дальнейшие исследования, основанные на определении взаимодействия *L.plantarum* с исследуемым патогенным микроорганизмом на экссудатах, при положительном результате которых возможен контроль бактериальных заболеваний сельскохозяйственных культур.

Таким образом, данная статья демонстрирует возможное регулирование биоценоза микроорганизмов за счёт питательных компонентов среды, как альтернативный подход для подавления *A. tumefaciens* в почве, где по меньшей мере 20-40% потерь урожая вызывают фитопатогенные микроорганизмы. В качестве основного микроорганизма, влияющего на заболевания, вызываемые *A. tumefaciens*, можно использовать *L.plantarum*, как агент, метаболизирующий разнообразные противомикробные соединения,

поэтому необходимо проводить дальнейшее изучение взаимодействия молочнокислых бактерий с *A. tumefaciens*, с целью подавления его в ризосфере растения.

#### Список литературы

1. Sushanto, G., Rout G. K. Revitalization of plant growth promoting rhizobacteria for sustainable development in agriculture // Microbiological Research. – 2018. – Т. 206. – Р. 131-140.
2. Păcurara D. I., Hans T.-C. *Agrobacterium tumefaciens*: From crown gall tumors to genetic transformation // Physiological and Molecular Plant Pathology. – 2011. – Vol.76. №2. - P. 76-81.
3. Tarkowski, P. Threats and opportunities of plant pathogenic bacteria / P. Tarkowskia, D. Vereecke // Biotechnology Advances. – 2014. – Vol. 32. № 1. – P. 215-229.
4. Lamonta, J., Wilkinsa, O. From yogurt to yield: Potential applications of lactic acid bacteria in plant production // Soil Biology and Biochemistry. – 2017. – V. 111. – P. 1-9.

УДК 637.5

Пальчикова В.В., Балахонова А.А., Глуханова А.А., Гордиенко М.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ТБС-ВОДА НА ВНУТРЕННЮЮ СТРУКТУРУ АЛЬГИНАТНОЙ МАТРИЦЫ****Пальчикова Вера Викторовна**, студент 2 курса магистратуры факультета Информационных технологий и управления, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва. e-mail: [vverapalchik@gmail.com](mailto:vverapalchik@gmail.com)**Балахонова Анастасия Андреевна**, студент 3 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, Кафедра кибернетики химико-технологических процессов.**Глуханова Анастасия Александровна**, студент 3 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, Кафедра кибернетики химико-технологических процессов.**Гордиенко Мария Геннадьевна**, к.т.н., доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, МоскваРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

*В настоящее время сублимационная сушка в вакууме - это хорошо зарекомендовавшая себя технология, которая имеет широкий спектр применений от фармацевтики и пищевой технологии до производства таких материалов, как криогели. Лиофильная сушка растворов полисахаридов, таких как альгинат, с использованием в качестве растворителя воды/трет-бутанола позволяет контролировать соотношение макро/мезопор высушенной полимерной матрицы и генерировать иерархическую пористость. Альгинатные матрицы с различной пористой структурой получали пятистадийным способом, состоящим из гелеобразования в воде, добавления ТБС к желаемому соотношению ТБС-вода, сублимационной сушки, сшивания катионами кальция в растворе этанола и вторичной сублимационной сушки.*

**Ключевые слова:** сублимационная сушка, полисахаридные матрицы, контроль соотношения макро/мезопор, эвтектический состав.

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE MIXTURE OF TBA-WATER SOLVENTS ON THE INNER STRUCTURE OF THE ALGINATE MATRIX**

Palchikova V.V., Balakhonova A.A., Glukhanova A.A., Gordienko M.G.

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

*Nowadays a freeze-drying at vacuum is well-established technique, which has a wide range of applications from pharmaceuticals and food technology to tailored materials like cryogels. The freeze-drying of water/t-butanol solutions of polysaccharides such as alginate allows to control of the macro/mesopore ratio of dried polymer matrix and to generate hierarchical porosity. The alginate matrix with different porous structure were prepared in a five-step process consisting of gelation in water, addition of TBA to the desired TBA-water ratio, freeze-drying, cross-linking by calcium cations in ethanol solution and secondary freeze-drying. The crystal morphology of the frozen alginate matrix as well as freeze-dried materials depends on the molar composition of the cosolvents.*

**Keywords:** freeze drying, polysaccharides matrix, control of the macro/mesopore ratio, eutectic composition.

Гидрогелями являются гидрофильные сшитые полимеры, способные набухать в воде и образовывать нерастворимую трехмерную пространственную сеть. Плотность сшивок непосредственно влияет на другие фундаментальные свойства гидрогелей, такие как степень набухания, механическая прочность и эластичность, проницаемость и даже диффузия. Сеть остается в равновесии с водной средой, при этом наблюдается баланс эластичных сил поперечно-сшитых полимеров с осмотическими силами раствора. Химический состав и молекулярный вес определяют плотность поперечных сшивок, которая, в свою очередь, влияет на набухание и величину пор геля. Если в основе сшивки гидрогелиевой сети которых лежат водородные связи, гидрофобные взаимодействия и Ван-дер-ваальсовы силы, то такие гидрогели называют «обратимыми» или «физическими» [1]. Гидрогели, называемые «перманентными», или «химическими», имеют ковалентно-сшитую сетку [1]. Твердые

биоразлагаемые матрицы могут быть получены путем удаления растворителей из гидрогелей. Биосинтетические полисахаридные матрицы представляют интерес для широкого круга применений, таких как медицинские сорбенты, системы доставки лекарств, подложки для клеток, и являются предшественниками мезопористых углеродных материалов [2].

Пористую матрицу получали путем сушки полисахаридных гидрогелей. Стоит отметить, что метод сушки влияет на физические свойства полученных материалов. Ряд самых популярных методов сушки включает атмосферную, вакуумную сублимационную сушку и сверхкритическую сушку [2]. Методы термической сушки обычно сопровождаются значительной усадкой и растрескиванием матрицы гидрогеля из-за действия капиллярных сил. Давление жидкости, находящееся в капилляре, может быть выражено уравнением Лапласа:

$$\Delta p = 2 \cdot \sigma \cos(\theta) / r, (1)$$

Уравнение 1 показывает, что более низкое давление в мезопорах возможно за счет уменьшения поверхностного натяжения жидкости в капилляре. Два метода сушки позволяют достичь этого эффекта: сублимационная сушка и сверхкритическая сушка. Последняя требует замены воды на органический растворитель, поскольку параметры критического состояния воды лежат в области высоких давлений и температур, что усложняет применение используемого оборудования. Сублимационная сушка широко используется в широких масштабах и позволяет избежать взаимодействия с жидкостью и паром, преодолевая проблемы поверхностного натяжения.

В то же время, используя воду в качестве растворителя и низкие скорости замерзания, сублимационная сушка дает макропористые материалы с малой плотностью, с большими порами (диаметром до 1 мкм), с ограниченной площадью поверхности и незначительной долей пор в области мезопор 2-50 нм [3].

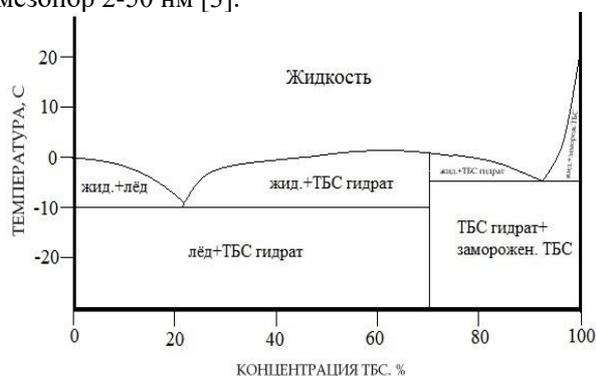


Рис. 1. Фазовая диаграмма ТБС-вода

Известно, что взаимодействие ТБС и воды дает два эвтектических состава при  $\approx 23\%$  и  $90\%$  ТБС [4]. Фазовая диаграмма ТБС-вода представлена на рис. 1. Морфология кристалла в ледяной фазе определяется молярным составом раствора: во время затвердевания эвтектического состава образуется тонкая пластинчатая структура, а за пределами эвтектической области образуются более крупные кристаллы преобладающего компонента, окруженные тонкой микроструктурной эвтектической фазой. При затвердевании эвтектического состава образуется тонкая пластинчатая структура. Известно, что вдали от этих эвтектических областей образуются более крупные кристаллы доминирующего компонента, окруженные тонкой микроструктурированной эвтектической фазой [5].

Как видно из фазовой диаграммы, соотношение растворителей отклоняется от эвтектической точки, следовательно, замороженная матрица будет содержать кристаллы одного из растворителей и ТБС-гидрата.

Следует отметить, что в системе соразтворителей ТБС-вода при определенных соотношениях образуются клатратные гидраты: при  $20,5\%$  ТБС как можно ближе к составу гипотетически стабильного клатратного гидрата

(ТБС \*  $17\text{H}_2\text{O}$ ), а при  $37,0\%$  мас. % - к составу метастабильного гидрата (ТБС \*  $7\text{H}_2\text{O}$ ).

В гидратных соединениях кристаллическая решетка хозяина построена из молекул воды, соединенных вместе водородными связями, и молекул (атомов, ионов) гостя, которые полностью или частично расположены в полостях решетки. В решетчатых гидратах молекулы гостя не имеют химической связи с хозяином, другими словами, они не участвуют в строительстве водородной связи (взаимодействие гостя-хозяина происходит только силами Ван-дер-Ваальса). Образование гидратов при упомянутых выше соотношениях воды и ТБС должно также способствовать формированию упорядоченной внутренней структуры.

Для получения матрицы с внутренней мезопористой структурой можно использовать эвтектический состав двух растворителей, одной из них является система растворителей ТБС-вода, которая характеризуется двумя эвтектическими точками ( $20-23\%$  и  $90\%$  ТБС) [4].

В этой работе исследовали влияние концентрации ТБС на внутреннюю структуру и сорбционную способность лиофилизированной альгинатной матрицы.

Альгинатные матрицы ( $0,5\%$  и  $1,0\%$  мас.%) получали путем растворения альгината в воде, включая добавление ТБС до желаемого соотношения ТБС-вода, первичной сублимационной сушкой, сшивкой ионами кальция в этаноле, заменой растворителя на воду и вторичной сушкой.

Точно взвешенный альгинат натрия растворяли при перемешивании в горячей воде в закрытом сосуде до образования однородного раствора. Раствор охлаждали до  $25$  градусов и при перемешивании добавляли необходимое количество ТБС. Полученные растворы разлили в чашки Петри и заморозили в морозильной камере при  $-21$  °C.

Замороженный раствор альгината помещали в камеру сублимационной сушки, выкачивали воздух до достижения остаточного давления  $30$  МПа. Сублимационная сушка осуществлялась по следующему режиму:  $10$  часов - неоттапливаемые полки;  $10$  часов - полки при  $-5$  °C; затем каждые последующие  $6$  часов температура полок повышалась на  $5$  °C до достижения  $20$  °C. После сублимационной сушки массовое содержание остаточного растворителя не превышало  $3\%$ .

Полученные альгинатные матрицы помещали в  $5\%$  раствор  $\text{CaCl}_2$  в этаноле в течение  $2$  дней для сшивания путем ионного замещения  $\text{Na}^{+1}$  на  $\text{Ca}^{+2}$ . Сшитые матрицы промывали от непрореагировавших катионов кальция, а этанол заменяли на воду, замораживали и высушивали лиофильно в том же режиме.

На рис. 2 изображены фотографии поверхности образцов  $1\%$ -ой альгинатной матрицы после сублимационной сушки. Аналогичная картина наблюдалась для матриц альгината с  $0,5\%$ -ой концентрацией. Следует отметить, что при концентрации ТБС в соразтворителе вода-ТБС меньше  $30\%$  собственной массы, полученные

матрицы имеют длинные, узкие и довольно глубокие трещины (иногда полностью пронизывающие матрицу), образовавшиеся в результате роста игольчатых кристаллов воды.

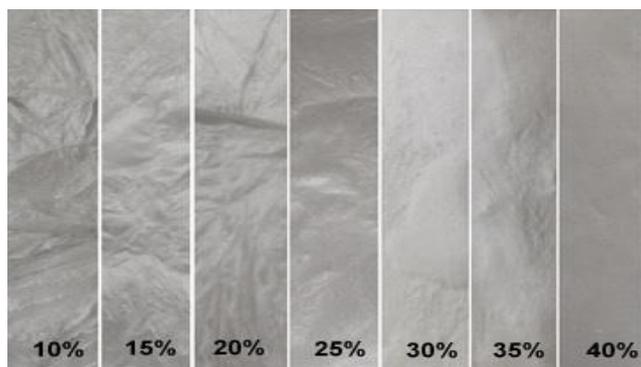


Рис. 2. Фотографии поверхности образцов 1%-ой альгинатной матрицы после второй сублимационной сушки

На рис.3 показано влияние концентрации ТБС в смеси соразвителей на сорбционную емкость 0,5 мас. % и 1,0 мас. % альгинатных матриц. Образцы, полученные при 20% ТБС, показали максимум сорбционной емкости при концентрациях ТБС соответствующей первой точки эвтектики (около 20-23%) и точкой формирования стабильного клатратного гидрата ТБС • 17H<sub>2</sub>O (около 20,5%) до 30 мас. % ТБС; и выше точки образования метастабильного гидрата ТБС • 7H<sub>2</sub>O (около 37%) до 40 мас.% ТБС. Сдвиги могут быть объяснены известными взаимодействиями между молекулами растворителя и поверхностью полисахаридов, снижающих объемную доступность растворителя.

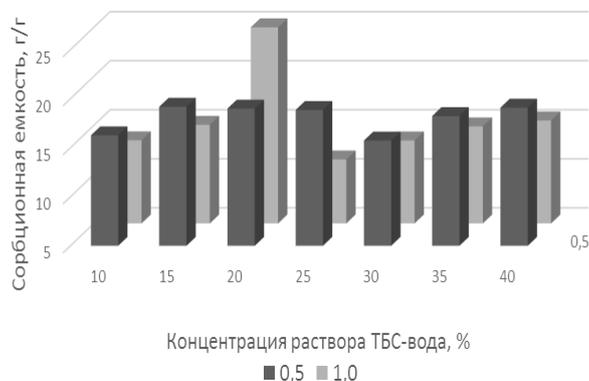


Рис. 3. Влияние концентрации ТБС в смеси соразвителей на сорбционную емкость

Таким образом, была установлена возможность использования сублимационной сушки для получения полисахаридной матрицы с разветвленной мезопористой структурой. Было получено, что более упорядоченная структура образуется не только в эвтектической точке, но и при концентрациях ТБС и воды более близких к концентрациям клатратных гидратов. Следует отметить, что присутствие молекул альгината в системе ТБС-вода вызывает сдвиг эвтектической точки и точек образования клатратных гидратов.

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

#### Список литературы

1. Dyadin Y. A., Bondaryuk I. V., Zhurko F. V. Clathrate hydrates at high pressures //Inclusion compounds. – 1991. – Т. 5. – С. 213-275.
2. Zhao N. et al. Bioinspired materials: from low to high dimensional structure //Advanced Materials. – 2014. – Т. 26. – №. 41. – С. 6994-7017.
3. Borisova A. et al. A Sustainable Freeze-Drying Route to Porous Polysaccharides with Tailored Hierarchical Meso-and Macroporosity //Macromolecular rapid communications. – 2015. – Т. 36. – №. 8. – С. 774-779.
5. Palchikova V., Gordienko M., Gurikov P., Menshutina N., Alves-Filho O. Freeze-drying of alginate water/t-butanol solutions as a perspective technique to produce the polysaccharides matrixes with pre-defined structure// The 20th International Drying Symposium (IDS 2016). – 2016. – №1. – P. 1-4.

УДК 577.15.08.606.61

Савельева Е.Е., Ванюшенкова А.А., Белов А.А.

## ДЕСТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В МОДЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

**Савельева Елизавета Евгеньевна**, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
**Ванюшенкова Анна Александровна**, студент 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

*Исследован процесс физической (рН 6,2 при 37°C) и биологической (под действием лизоцима (Лиз)) деструкции биополимеров в модельных условиях раны. Показано, что окисленные периодатом целлюлозные материалы в большей степени подвержены биодegradации в сравнении с немодифицированной целлюлозой. Установлено, что иммобилизация хитозана (Хт) на диальдегидцеллюлозу (ДАЦ) приводит к стабилизации ДАЦ и увеличению времени разложения материала. Изучено влияние лизоцима на процесс деструкции целлюлозы, ДАЦ, ДАЦ-Хт.*

**Ключевые слова:** целлюлоза, диальдегидцеллюлоза, хитозан, лизоцим, гидролитическая деструкция, биологическая деструкция.

## DESTRUCTION OF POLYSACCHARID CARRIERS IN MODEL MEDIUM

Savelyeva E.E., Vaniushenkova A.A., Belov A.A.\*

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

\*e-mail: abelov2004@ yandex.ru

*The process of physical (pH 6.2 at 37°C) and biological (the action of lysozyme) destruction of biopolymers under the model conditions of the wound was studied. It was shown that cellulosic materials oxidized by periodate are more susceptible to biodegradation in comparison with unmodified cellulose. It has been proved that the immobilization of chitosan with dialdehyde cellulose leads to an increase in the time of decomposition of the material. The influence of lysozyme on the destruction of cellulose, dialdehyde cellulose, dialdehyde cellulose chitosan was studied.*

**Key words:** cellulose, dialdehyde cellulose, chitosan, lysozyme, hydrolytic degradation, biological destruction.

Одними из важных направлений в области создания и исследования лекарственных средств является оптимизация терапевтического действия активного вещества и изучение взаимодействия лекарственного препарата и его составляющих с организмом.

В последнее время большое значение находят применение пролекарственных средств в терапии гнойно-некротических ран. Пролекарство – это такое фармакологически инертное соединение, которое в организме в результате различных химических и (или) биохимических воздействий превращается в лекарственное средство [1].

Одним из таких воздействий является биодegradация в условиях раны (под действием ферментов организма человека, температуры и рН). Биодegradация (биоразрушение) – это преобразование сложных веществ с помощью биологической активности. Это широкое понятие включает три более узких процесса: трансформацию, или незначительные изменения молекулы; фрагментацию, или разложение сложной молекулы на более простые соединения и минерализацию, или превращение сложного вещества в самые простые (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> и т.д.) [2].

Процесс деструкции биополимера обычно делят на две стадии. На первой происходит разрыв

макромолекулярных цепей без потери веса образца, на второй стадии низкомолекулярные фрагменты вымываются из полимера, соответственно вес образца начинает снижаться [3].

Деструкцию классифицируют в зависимости от места разрыва химических связей: в основных и боковых цепях полимера. Деструкция в основной цепи может протекать по закону случая (равновероятный разрыв химической связи в любом месте макромолекулы) и как деполимеризация (отщепление мономерных звеньев с концов полимерной цепи).

В зависимости от типа воздействия, вызывающего разложение полимера, различают химическую, биологическую и физическую деструкции. Химическая происходит при взаимодействии с химическими реагентами. Наиболее распространенный вид химического воздействия – гидролитическая деструкция. Биологическая деструкция вызывает разрушение полимерной цепи под воздействием микроорганизмов, ферментов и среды живого организма. Физическая протекает при воздействии физических и механических факторов, таких как температура (особенно повышенная), свет, радиация, влага, механические напряжения и др [4].

С точки зрения деструкции биополимеров особый интерес представляет дegradация под

воздействием внешних факторов, существующих в среде живого организма [4].

На практике, как правило, происходит одновременное протекание нескольких видов деструкционных процессов [4].

Как показано в литературе [5] лизоцим и различные ферменты организма человека способны разрушать биополимеры, такие как хитозан или окисленные полисахариды, причем на степень деградации значительно влияют такие параметры, как свойства самого полимера (степень полимеризации, степень ацилирования, степень окисления и др.), так и свойства среды: рН, температура, ионная сила.

Для определения гидролитической и биологической деструкции навеску материала помещали в стеклянные пробирки, добавляли 1/15М фосфатный буферный раствор (рН 6,2) (гидромуль 30-50) при определении гидролитической деструкции или раствор лизоцима (2 мг/мл в ФБ 6,2) для определения биодеструкции и помещали в водяной термостат при периодическом встряхивании при 37°С. Через заданное время определяли количество общих сахаров, вышедших в раствор по фенол-серному методу [7]. Для этого отбирали 0,5

мл образца, добавляли 0,5 мл раствора фенола и 2,5 мл концентрированной серной кислоты, после чего пробы выдерживали в темном месте и измеряли оптическую плотность при 448 нм. Затем было рассчитано время полураспада по формуле  $T_{1/2} = 0,69/K$  [6]. Полученные данные представлены в таблице 1, где К – константа гидролитической деструкции,  $T_{1/2}$  – время полураспада.

Таблица 1.

Препарат	К, ч <sup>-1</sup>	T <sub>1/2</sub> , ч
Целлюлоза	2,3 * 10 <sup>-6</sup>	300000
ДАЦ	2,2 * 10 <sup>-5</sup>	31000
ДАЦ-Хт	1,3 * 10 <sup>-5</sup>	51000
Цел + Лиз	3,8 * 10 <sup>-6</sup>	181500
ДАЦ + Лиз	1 * 10 <sup>-5</sup>	69000
ДАЦ-Хт + Лиз	1,8 * 10 <sup>-5</sup>	38000

Были сняты спектры исследуемых образцов (целлюлоза, ДАЦ, ДАЦ-Хт), для этого препарат навеской 200 мг заливали 5 мл ФБ 6,2 и помещали в термостат на заданное количество времени (1, 2, 24, 48 и 72 ч).

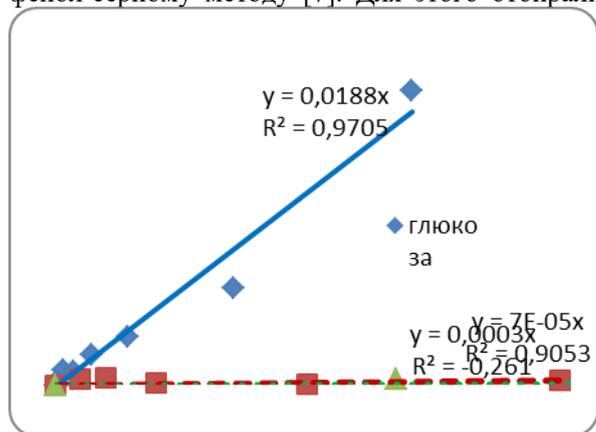


Рис. 1. Калибровочные кривые для глюкозы, глюкозамина, хитозана

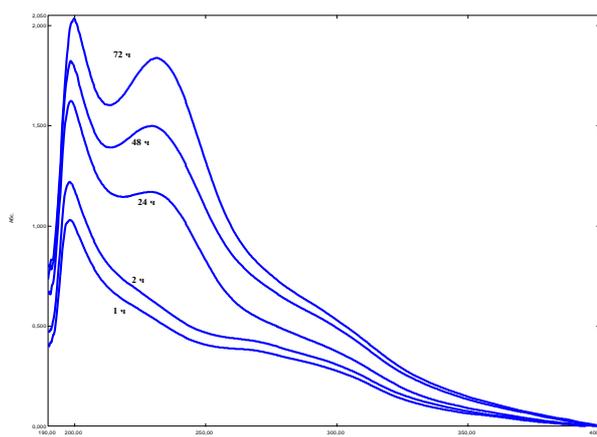


Рис. 2. Спектры растворов (37° С, ФБ 6,2) ДАЦ во времени

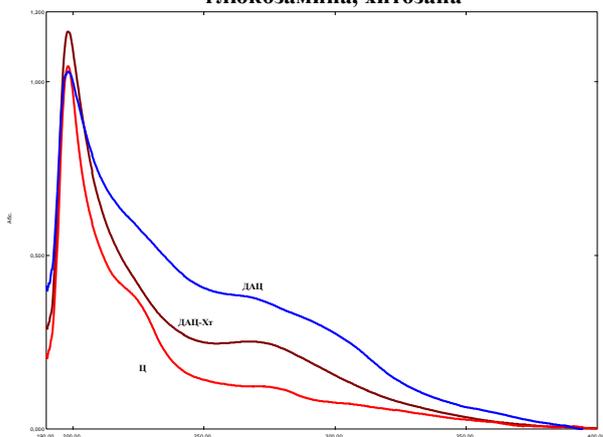


Рис. 3. Спектры растворов (37° С, ФБ 6,2) целлюлозы, ДАЦ, ДАЦ-Хт. 1 час выдержки

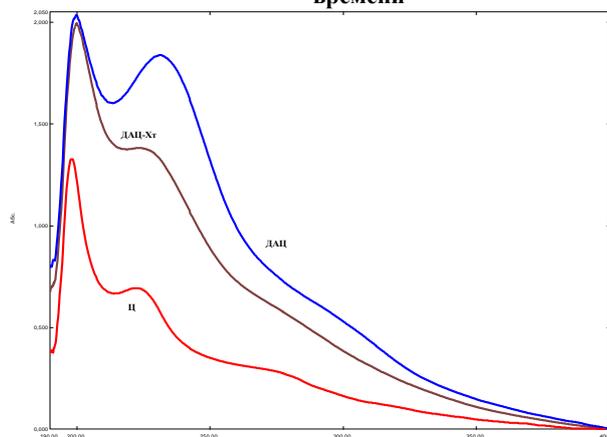


Рис. 4. Спектры растворов (37° С, ФБ 6,2) целлюлозы, ДАЦ, ДАЦ-Хт. 72 часа выдержки

Из полученных данных (рис. 2-4) видно, что в ходе биологической и гидролитической деструкции изученных полисахаридов происходит значительная деполимеризация биополимеров (что проявляется в увеличении оптической плотности образцов при их выдерживании при 37°C, в ФБ рН 6,2).

Расчетные данные показывают, что константа гидролитической деструкции для ДАЦ в 1,5 раза выше, чем для ДАЦ-Хт и в 10 раз для немодифицированной целлюлозы. Соответственно время полураспада препарата на основе ДАЦ-Хт и целлюлозы больше, чем для окисленной матрицы в то же число раз. Таким образом, при окислении целлюлозного волокна его прочность уменьшается. При иммобилизации Хт происходит стабилизация ДАЦ, что можно объяснить его задержкой на матрице. При гидролитической деструкции Хт полностью не выходит с носителя, тем самым препятствуя разрушению материала. Низкие значения констант гидролитической деструкции для целлюлозы получены, предположительно, из-за вязкости, которая входит в состав целлюлозы в количестве до 30%. Незначительную погрешность согласно калибровке (рис. 1) вносит и то, что фенол-серный метод позволяет определить только молекулы глюкозы, вышедшие в раствор. К Хт, который содержится в количестве 30-40 мг на 1 г препарата ДАЦ-Хт и глюкозамину метод не чувствителен. Также в процессе гидролитической деструкции волокно может разрушаться до небольших фрагментов. Частицы, переходящие в раствор, могли оказаться в пробе, пошедшей на

анализ, тем самым преувеличив истинное значение оптических плотностей.

#### Список литературы

1. Головенко Н.Я., Кравченко И.А. Биохимическая фармакология пролекарств // Одесса, «Астропринт», 2007, с.360.
2. Штильман М.И. Биодegradация полимеров //Journal of Siberian Federal University. Biology 2015,2 (8), с.113-130.
3. Бычук М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксипропиридата и поли-ε-капролактона // Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н., М., МГУДТ, 169 с.
4. Попов А.П.. Системный анализ, моделирование и управление периодическим процессом термоокислительной деструкции полимеров в растворе // Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н., Воронеж, ВГУ, 242 с.
5. Vincenzo Guarino, Tania Caputo, Rosaria Altobelli, Luigi Ambrosio. Degradation properties and metabolic activity of alginate and chitosan polyelectrolyte's for drug delivery and tissue engineering applications //AIMS Materials Science, 2(4): P.497-502.
6. Филатов В.Н., Рыльцев В.В.. Биологически активные текстильные материалы // Москва, Терапевтические системы «Дальцекс-трипсин», 2002, с. 90.
7. Dubois, M. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // Anal. Chem. – 1956. – 28.– P.350-356.

УДК 579.6:663.18

Сальникова А.Г., Хромова Н.Ю., Кареткин Б.А., Гордиенко М.Г., Шакир И.В., Панфилов В.И.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТОВЫХ И КРИОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОЛИЗАТА ПШЕНИЧНОЙ МУКИ ПРИ ФЕРМЕНТАЦИИ И ЛИОФИЛЬНОМ ВЫСУШИВАНИИ БИФИДОБАКТЕРИЙ

Сальникова Анна Геннадьевна, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

e-mail: anutkasalnikovamz@rambler.ru

Хромова Наталья Юрьевна, аспирант, ведущий инженер кафедры биотехнологии

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., младший научный сотрудник кафедры биотехнологии

Гордиенко Мария Геннадьевна, к.т.н., в.н.с. НИЧ РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

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

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

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

*В работе исследована кинетика роста штамма бифидобактерий *B. adolescentis* ATCC 15703 на экспериментальной среде, содержащей в качестве основного источника пептидов панкреатический гидролизат пшеничной муки, показана их высокая продуктивность ( $3,0 \times 10^9$  КОЕ/мл). Установлено, что использование гидролизата в качестве защитной среды для лиофильного высушивания культуры бифидобактерий позволяет обеспечить высокую степень сохранения жизнеспособности клеток в лиофилизате (90%). Гибель лиофилизированных клеток в ходе длительного хранения не превышает 10%.*

**Ключевые слова:** зерновое сырье, ферментативный гидролиз, бифидобактерии, лиофильная сушка, криопротекторы.

## INVESTIGATION OF THE GROWTH AND CRYOPROTECTIVE PROPERTIES OF WHEAT FLOUR HYDROLYSATE DURING FERMENTATION PROCESS AND FREEZE-DRYING OF BIFIDOBACTERIA

Salnikova A.G., Khromova N.Yu., Karetkin B.A., Gordienko M.G., Shakir I.V., Panfilov V.I.

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

*The growth kinetics of *B. adolescentis* ATCC 15703 strain in an experimental medium containing a pancreatic hydrolysate of wheat flour as the main protein source was shown. Also, the high productivity ( $3.0 \times 10^9$  CFU/mL) of *B. adolescentis* ATCC 15703 strain was shown. It has been found that the use of the hydrolysate as a freeze-drying protector of bifidobacterium culture allows to obtain high viable cells count in the lyophilizate. The number of survived cells was 90%. The death of cells does not exceed 10% during long-term storage.*

**Keywords:** grain raw materials, enzymatic hydrolysis, *Bifidobacterium*, freeze-drying, cryoprotectants

### Введение

Издавна было известно, что некоторые продукты способны приносить значительную пользу здоровью человека. Однако, научные исследования по выявлению связи между питанием и его воздействием на здоровье, начатые еще Ильей Ильичом Мечниковым, приобрели широкое распространение лишь в середине ХХ века [1]. Сам термин «функциональные продукты питания» был впервые введен в обращение в 1993 году [2]. Такие продукты обогащаются витаминами, ценными пищевыми веществами, пробиотиками и другими компонентами, оказывающими благоприятное воздействие на здоровье человека и, в то же время, препятствующими возникновению и развитию тех или иных заболеваний [3]. Пробиотики предназначены для поддержания состава и активности нормальной микрофлоры кишечника [4]. Основными пробиотическими культурами являются представители родов *Bifidobacterium*, *Lactobacillus*, *Lactococcus*, некоторые штаммы вида *Escherichia*

*coli*, а также *Bacillus*, *Saccharomyces*, *Streptococcus*. Бифидобактерии составляют основную часть нормофлоры человека и широко применяются при производстве пробиотиков [5].

Эффективность пробиотического продукта зависит от вида входящих в него микроорганизмов, а также от его формы. Так, известно, что сухие препараты имеют значительно больший срок хранения, чем суспензии [6]. Однако процесс высушивания может повлечь за собой повреждение и гибель клеток. Поэтому для получения пробиотических культур обычно применяют лиофильную сушку [7]. Процесс включает в себя заморозку суспензии и последующую возгонку влаги под вакуумом [8]. Высушивание проводится в два этапа: первичная сушка осуществляется для удаления кристаллов льда, которые могут повредить клетки, вторичная – для дальнейшего обезвоживания замороженной суспензии [7].

Большая часть инактивируемых в процессе лиофильного высушивания клеток теряет жизнеспособность во время заморозки, а не при

высушивании [8]. Использование криопротекторов позволяет повысить эффективность процесса, так как делает возможным достаточно интенсивное проведение лиофилизации при сохранении жизнеспособности клеток [9]. Часто в качестве криопротектора используют обезжиренное молоко или его компоненты (сывороточный белок, лактозу), углеводы (глюкозу, трегалозу, сахарозу, декстраны, крахмал), глицерин [8-10]. Криопротекторное действие углеводов заключается в повышении температуры стеклования содержимого клетки, из-за чего клетка переходит в стеклообразное состояние до формирования кристалликов льда, которые могли бы разорвать клеточную мембрану [10].

Цель настоящей работы заключалась в изучении ростовых характеристик бифидобактерий *Bifidobacterium adolescentis* ATCC 15703 на питательной среде, содержащей в качестве основного источника азота белковый гидролизат пшеничной муки, и возможности его использования для лиофильного высушивания культуры в виде защитной среды.

### Материалы и методы

В качестве исходного сырья использовали пшеничную муку высшего сорта состава (на 100 г): белки – 10,3 г, жиры – 1,1 г, углеводы – 69,0 г. Ферментативный гидролиз проводили ферментным препаратом панкреатин (Pancreas), обладающим протеолитической и амилолитической активностью, при оптимальных условиях pH 8.0, T = 40 °C,  $\tau = 2$  часа в количестве 2 % от содержания белка в муке, гидромодуль 5,43. Полученный гидролизат центрифугировали в течение 10 мин при 6000 об/мин. Надосадочную жидкость использовали в качестве основы для приготовления питательных сред для культивирования бифидобактерий.

В качестве микробного объекта был выбран штамм *Bifidobacterium adolescentis* ATCC 15703. Глубинное периодическое культивирование микроорганизмов проводили с постоянным перемешиванием и поддержанием pH в биореакторе при температуре 37°C в течение 30 ч на питательной среде на основе ферментализата пшеничной муки, используемого в качестве источника азота, с добавлением дополнительных компонентов: глюкозы – 10 г/л; дрожжевого экстракта – 5 г/л; хлорида натрия – 2,5 г/л; L-цистеина – 0,5 г/л; сульфата магния – 0,5 г/л; аскорбиновой кислоты – 0,5 г/л; натрия уксуснокислого – 0,3 г/л; pH 6,8-7,2. В процессе ферментации проводилась подтитровка 25% водным раствором аммиака.

Культуральную жидкость, содержащую биомассу бифидобактерий, центрифугировали при 6000 g, ресуспендировали со стерильным 0.9 %-ным раствором NaCl в буфере до 1/2 исходного объема и смешивали со стерильными защитными средами (обезжиренное молоко или гидролизат пшеничной муки, полученный при обработке панкреатином) в соотношении 1:1 для лиофильной сушки. Сушка проводилась в аппарате CoolSafe 110 (ScanLaf,

Дания). Полученные лиофилизаты хранили при температуре от +3 до +6 °C.

Определение количества жизнеспособных клеток бифидобактерий (КОЕ/г) проводили методом последовательных десятикратных разведений в полуагаризованную «Бифидум-среду».

### Результаты и их обсуждение

На первом этапе для получения биомассы пробиотических микроорганизмов было проведено культивирование бифидобактерий *B. adolescentis* на экспериментальной питательной среде, содержащей ферментативный гидролизат муки в качестве единственного источника азота, в условиях поддержания pH в биореакторе (кривые роста и потребления субстрата приведены на рисунке 1).

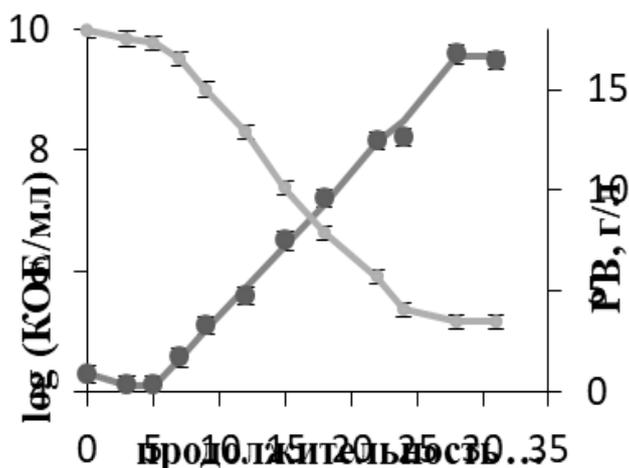


Рис. 1. Кривые роста и потребления субстрата культуры *B. adolescentis*

По результатам культивирования были определены характеристики роста культуры: продолжительность лаг-фазы составляла около 5 часов, максимальная удельная скорость роста в процессе ферментации достигала  $0,53 \text{ ч}^{-1}$ , стационарная фаза роста наступала на 27 час культивирования. Конечный титр клеток составлял  $3 \times 10^9$  КОЕ/мл, что позволяет предположить, что ростовые свойства экспериментальной среды идентичны ростовым свойствам стандартной среды MRS.

На следующем этапе культуральную суспензию подвергали сублимационной сушке. Для лиофильного высушивания биомассы *B. adolescentis* в качестве защитных сред использовали обезжиренное молоко (стандарт) и гидролизат пшеничной муки, содержащий крахмал. Известно, что молочный белок предотвращает повреждение клеток путем стабилизации клеточной мембраны, а кальций, содержащийся в молоке, повышает выживаемость бактерий после дегидратации [9]. С другой стороны, ферментализат пшеничной муки содержит в составе пептиды, крахмал и декстрины, а также пробиотические вещества (ксилоолигосахариды), которые тоже являются хорошими протекторами и могут способствовать выживаемости культуры. Данные о выживаемости бифидобактерий в процессе лиофилизации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Количество жизнеспособных клеток и показатель выживаемости штамма *B. adolescentis*, лиофилизированного с различными защитными средами

Криопротектор	Количество жизнеспособных клеток (КОЕ) на 400 и 200 мл исходной суспензии		Выживаемость, %	Количество жизнеспособных клеток после высушивания, КОЕ/г
	до высушивания	после высушивания		
–	$1,2 \times 10^{12}$	$3,2 \times 10^{11}$	26,8	$2,30 \times 10^{10}$
Обезжиренное молоко	$6,0 \times 10^{11}$	$5,6 \times 10^{11}$	93,3	$1,24 \times 10^{10}$
Гидролизат пшеничной муки	$6,0 \times 10^{11}$	$5,4 \times 10^{11}$	90,0	$1,00 \times 10^{10}$

Из результатов видно, что показатель выживаемости бифидобактерий в процессе высушивания при использовании гидролизата в качестве криопротектора идентичен показателю выживаемости при использовании модельного криопротектора (обезжиренного молока) и составлял около 90 %. Показатель же выживаемости при сушке культуральной жидкости без добавления криопротекторов был достаточно низким.

На третьем этапе исследовали стабильность численности бифидобактерий при длительном хранении полученных лиофилизатов (рис. 2).

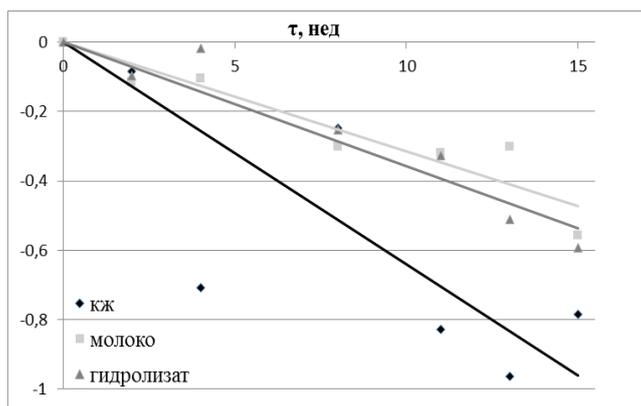


Рис. 2. Зависимость отношения  $\lg(\text{КОЕ}/\text{г})$  в момент времени  $\tau$  (недели) к  $\lg(\text{КОЕ}/\text{г})$  в начальный момент времени от времени  $\tau$  (недели)

Было обнаружено, что потеря жизнеспособности биомассы в лиофилизате с гидролизатом муки происходит не быстрее, чем в лиофилизате с обезжиренным молоком и не превышает 10%.

### Выводы

1. Установлено, что использование гидролизата пшеничной муки высшего сорта в качестве единственного источника азота для культивирования бифидобактерий позволяет получить высокий титр жизнеспособных клеток  $3 \times 10^9$  КОЕ/мл.

2. Применение гидролизата пшеничной муки, полученного обработкой панкреатином, в качестве защитной среды для лиофильного высушивания культуры позволяет получить выживаемость

бифидобактерий не менее 90%, что подтверждает его высокие криопротекторные свойства.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10469.*

### Список литературы

- Mellentin J., Heasman M. The functional foods revolution: Healthy people, healthy profits. – Routledge, 2014.
- Swinbanks D. Japan explores the boundary between food and medicine //Nature. – 1993. – Т. 364. – С. 180.
- Горева Е. А., Петренко А. В. Пребиотики как функциональные компоненты питания //Непрерывное медицинское образование и наука. – 2015. – Т. 10. – №. 1. – С. 32-36.
- Ардатская М. Д. Пробиотики, пребиотики и метабиотики в коррекции микробиологических нарушений кишечника //Медицинский совет. – 2015. – №. 13.
- Янковский Д. С., Дымент Г. С. Бифидобактерии и лактобациллы как оптимальная основа современных пробиотиков //Современная педиатрия. – 2006. – Т. 3. – №. 12. – С. 1-10.
- Гордиенко П. А. и др. Научное обоснование создания новых лекарственных форм пробиотиков (обзор литературы и результаты собственных экспериментов) //Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. – 2015. – Т. 32. – №. 22 (219).
- Iaconelli C. et al. Drying process strongly affects probiotics viability and functionalities //Journal of biotechnology. – 2015. – Т. 214. – С. 17-26.
- Wang L. et al. Cryoprotectant choice and analyze of freeze-drying drug suspension of nanoparticles with functional stabilizers //Journal of microencapsulation. – 2018. – №. just-accepted. – С. 1-26.
- Несчислаев В. А. и др. Повышение эффективности процесса лиофилизации в технологии пробиотиков //Фундаментальные исследования. – 2007. – №. 12-2. – С. 369-370.
- Meng X. C. et al. Anhydrobiotics: The challenges of drying probiotic cultures //Food Chemistry. – 2008. – Т. 106. – №. 4. – С. 1406-1416.

УДК 623.19.47

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

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА *S. CEREVISIAE* НА КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРОЛИЗАТАХ ДЕПРОТЕИНИЗИРОВАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

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

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

*В данной работе представлены результаты математического моделирования роста культуры *S.cerevisiae* на комплексных гидролизатах депротенизированного подсолнечного шрота с получением кормового белка. Были протестированы различные биологические модели и сопоставлены с экспериментальными данными роста культуры и потребления субстрата. Проведенная оценка значимости моделей показала, что модель Станнарда является наиболее подходящей для прогнозирования динамики процесса ферментации и роста культуры.*

**Ключевые слова:** депротенизированный подсолнечный шрот, биологическая конверсия, ферментативный гидролиз, оптимизация

## MATHEMATICAL MODELING OF *S.CEREVISIAE* GROWTH ON DEPROTEINIZED PLANT RAW MATERIAL COMPLEX HYDROLYSATES

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

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

*This paper presents a mathematical model and solution strategy of *S.cerevisiae* single cell protein accumulation on deproteinized sunflower meal hydrolysates. Different biological models were tested with the experimental data. The temporal profiles of sugar and cell concentrations were modelled by a set of ordinary differential equations. The model was validated by the experimental data and the agreement between the model and experimental results demonstrates that the Stannard model is reasonable for prediction of the dynamic behavior of the fermentation process.*

**Keywords:** deproteinized sunflower meal, plant raw materials, growth model, bioconversion

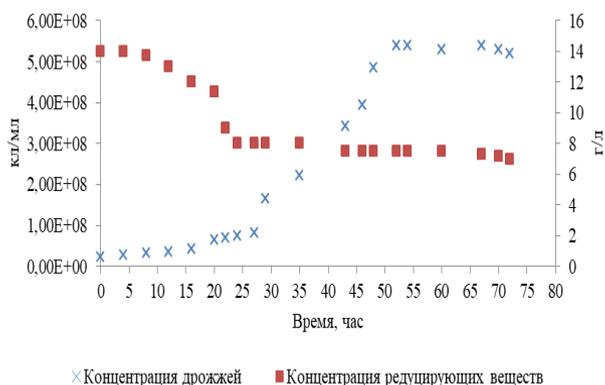
По объемам производства подсолнечника в 2017 году Российская Федерация (11,7 млн тонн) занимает второе место в мире после Украины (15,1 млн тонн) [1]. Индустрия переработки подсолнечника растет стремительными темпами. В данной работе в качестве субстрата для культивирования дрожжей использовался вторичный продукт получения концентратов белка подсолнечника – депротенизированный подсолнечный шрот [2]. Построение математических моделей позволяет получить более широкую информацию о биологическом процессе при решении задачи оптимизации и масштабировании процесса. Варьирование параметров модели и анализ наблюдаемых результатов позволяет провести оценку экономической эффективности процесса, а также повысить эффективность протекающего процесса. Ферментативная кинетика позволяет описать поведение культуры, метаболизм, а также синтез целевого продукта клетками микроорганизмов. Рост микроорганизмов может быть описан с помощью структурированных и неструктурированных моделей. Неструктурированные модели позволяют

описать ферментативную кинетику, основываясь на базовых теоретических параметрах, таких как рост микроорганизмов, концентрация биомассы, учитывается состав субстрата и синтезируемые продукты. Такие модели используются для описания биологических процессов под действием различных факторов, таких как pH, температура и другие. По сравнению с неструктурированными кинетическими моделями, структурированные являются более сложными при расчёте основных кинетических параметров преимущественно в связи с использованием нелинейных уравнений, учёта большого количества параметров и взаимодействий различных микробиологических систем на молекулярном уровне. Для данного исследования были выбраны неструктурированные кинетические зависимости: логистическая, модель Гомпертца, модель Ричардса и модель Станнарда, представленные в Таблице 1 [3]. Предложенный подход заключается в построении различных неструктурированных кинетических моделей и выбора наиболее подходящей для описания процесса деления клеток и потребления субстрата. В работе были использованы экспериментальные

данные глубинного гетерофазного культивирования дрожжей *S.cerevisiae* на комплексных гидролизатах депротеинизированного подсолнечного шрота. Для построения кинетики роста биомассы, исследования параметров модели и вычисления коэффициентов использовались модели 1-4, а модель 5 - для кинетики потребления редуцирующих сахаров с помощью инструмента Curve Fitting Tool (MATLAB R2015b).

**Таблица 1. Выбранные неструктурированные кинетические модели, описывающие рост популяции микроорганизмов**

№	Название модели	Уравнение модели
1	Логистическая модель	$y = \frac{a}{1 + \exp(b - cx)}$
2	Модель Гомпертца	$y = a \cdot \exp[-\exp(b - cx)]$
3	Модель Ричардса	$y = a \cdot \exp[1 + \exp(b * (c - x))]^{\frac{-1}{b}}$
4	Модель Станнарда	$y = a \cdot [1 + \exp\left(-\frac{d - b * x}{c}\right)]^{-c}$
5	Модель Моно	$y = \frac{\mu x * x}{(x + Ks)}$



**Рисунок 1. Экспериментальные данные культивирования дрожжей и потребления субстрата**

Экспериментальные данные глубинного культивирования дрожжей *S.cerevisiae* на комплексных гидролизатах депротеинизированного подсолнечного шрота и потребление субстрата представлены на Рисунке 1 и были использованы для построения теоретических моделей.

Коэффициенты полученных моделей представлены в Таблице 2. Для выбора оптимальной модели использовалось значение показателя  $R^2$ , которое составило 0,9918; 0,9861; 0,987; 0,992 для логистической модели, моделей Гомпертца, Ричардса и Станнарда соответственно. Максимальное значение параметра  $R^2$  наблюдалось у модели Станнарда при минимальном значении суммы квадратов ошибки (СКО) (0,2187) и средней квадратической ошибки (СрКО) (0,1169). В целом, значение параметра  $R^2$  высокое и находится в диапазоне (0,9861÷0,992), что указывает на адекватность описания моделями полученных экспериментальных данных.

**Таблица 2. Коэффициенты моделей, описывающих рост *S.cerevisiae* на гидролизатах**

Параметры модели	Модель			
	Логистическая	Гомпертц	Ричардс	Станнард
a	3,225	3,365	3,344	3,2
b	3,308	1,715	0,07916	-0,1021
c	0,1202	0,0753	-8,751	0,7545
d	-	-	-	-3,124
$R^2$	0,9918	0,9861	0,987	0,992
СКО	0,2246	0,3806	0,3563	0,2187
СрКО	0,1149	0,1496	0,1448	0,1169

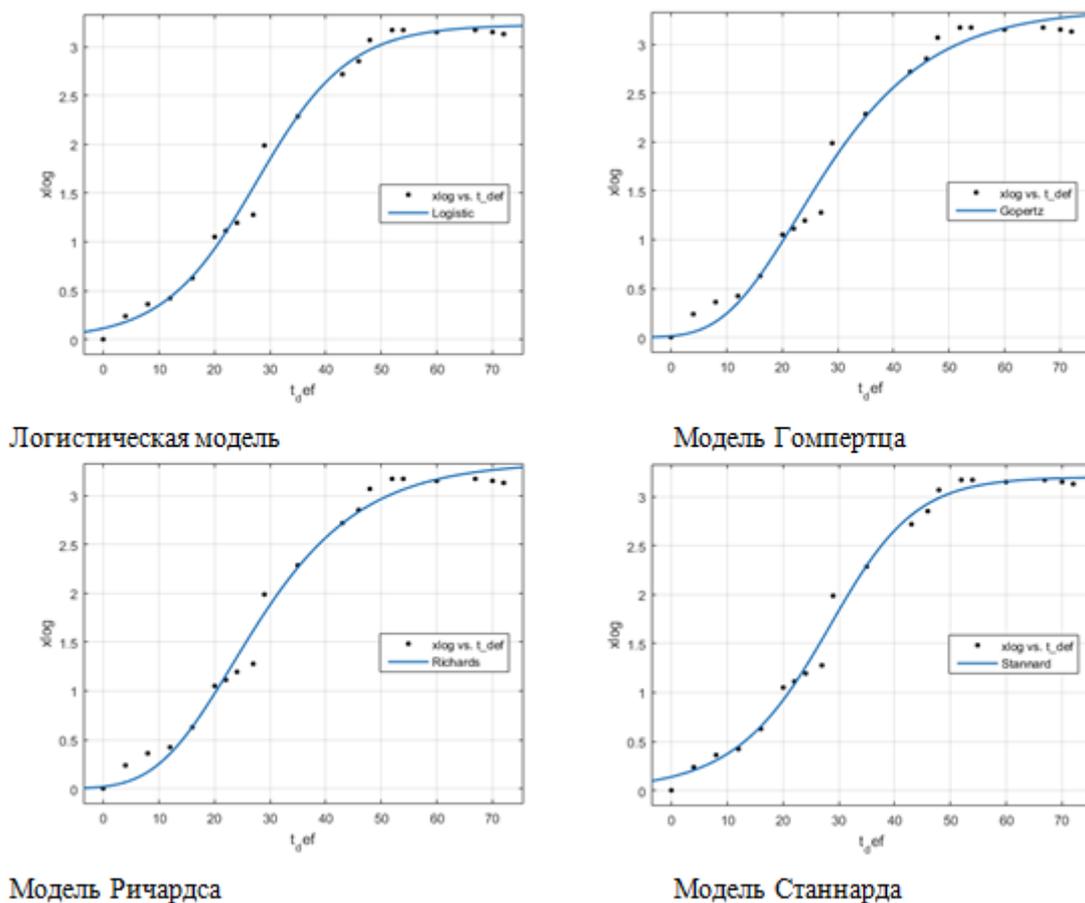


Рисунок 2. Графики неструктурированных кинетических моделей, полученных с помощью Curve Fitting Tool (MATLAB R2015b)

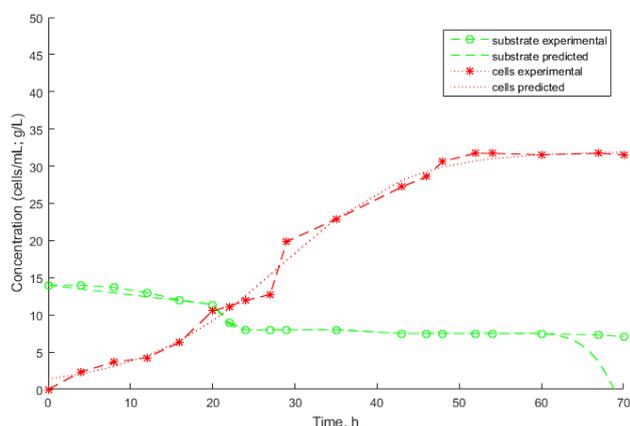


Рисунок 3. Графики экспериментальных данных роста *S.cerevisiae* и потребления субстрата, описанные моделями Станнарда и Моно

Как и предполагалось, модель с четырьмя коэффициентами лучше описала экспериментальные данные, чем модель с тремя параметрами. Полученные модели, представленные на Рисунке 3 позволяют описать и спрогнозировать влияние таких факторов, как pH, температура и продолжительность предварительной обработки при производстве кормовой биомассы при дальнейшей оптимизации и

масштабирования ферментации для решения проблемы использования вторичного сырья в Российской Федерации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00628\18.*

### Список литературы

1. World Supply & Disappearance [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sunflowernsa.com/stats/world-supply/>.
2. Makarova A. et al. Algorithm of multi-criterion green process assessment for renewable raw materials bioconversion //Journal of Cleaner Production. – 2017. – Т. 162. – С. 380-390.
3. M.H. Zwietering, I. Jongenburger, F. Rombouts, and K. Van't Rient. Modeling of bacteria Growth Curve: Applied and Environmental Microbiology, Vol. 56, No 6 p 1990. 1875-1881.

УДК 577.15.08+606.61

Ханафина А.А., Ванюшенкова А. А., Савельева Е.Е., Аль Окби Хидаер Махмуд Али, Белов А.А.

**ВЛИЯНИЕ МИРАМИСТИНА НА СОХРАНЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННОГО ПРОТЕОЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ИЗ ГЕПАТОПАНКРЕАСА КРАБА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Ханафина Анна Андреевна, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
 Ванюшенкова Анна Алексеевна, студент 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
 Савельева Елизавета Евгеньевна, студент 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;  
 Аль Окби Хидаер Махмуд Али аспирант кафедры биотехнологии;  
 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

*Изучено действие мирамистина на протеолитическую активность ферментов протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба. При длительной термоинактивации в жидкой среде (до 72 ч, T+37°C, pH 6,2) хитозан стабилизирует ферменты протеолитического комплекса, мирамистин увеличивает эффективные константы скорости термоинактивации по сравнению с ПК.*

**Ключевые слова:** хитозан, протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба, термоинактивация, стабилизация, УФ-спектры, мирамистин.

**INFLUENCE OF MIRAMISTIN ON THE CONSERVATION OF THE ENZYME ACTIVITY OF THE IMMOBILIZED PROTEOLITHIC COMPLEX FROM THE CRAB HEPATOPANKREAS IN THE PROCESS OF OBTAINING AND OPERATION**

Khanafina A.A, Vaniushenkova A.A., Savelieva E.E., Al Okbi Hidayer Mahmoud Ali, Belov A.A.\*  
 D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.  
 \*e-mail: abelov2004@ yandex.ru

*The effect of miramistin on the proteolytic activity of enzymes of the proteolytic complex from crab hepatopancreas was studied. With prolonged thermal inactivation in a liquid medium (up to 72 h, T + 37 ° C, pH 6.2), chitosan stabilizes the enzymes of the proteolytic complex, miramistin increases the effective rate constants of thermal inactivation compared to PC.*

**Keywords:** chitosan, proteolytic complex from crab hepatopancreas, thermal inactivation, miramistin

Мирамистин (Мир) это новый антисептик широкого спектра действия из группы четвертичных аммониевых соединений (рис. 1), активный в отношении грамположительных и грамотрицательных, аэробных и анаэробных, спорообразующих и аспорогенных бактерий в виде монокультур и микробных ассоциаций, включая госпитальные штаммы с полирезистентностью к антибиотикам.

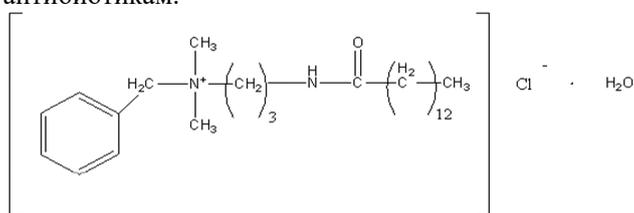


Рис. 1. Мирамистин

К мирамистину чувствительны сложные вирусы и многие грибы (возбудители микозов). Широкий спектр антимикробных свойств Мир, низкая токсичность, отсутствие раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки дает возможность на его основе создать лекарственные формы для наружного применения [1]. Доказано [1,2], что Мирамистин: 1. обладает синергидным действием на антибиотики и другие антимикробные средства, снижая устойчивость к ним бактерий и грибов; 2.

стимулирует местные иммунные реакции в очаге за счет усиления поглотительной и переваривающей активности фагоцитов. 3. усиливает регенераторные процессы и репаративную активность в ране; 4. обладает выраженным противовоспалительным действием; 5. активизирует процессы фибринолиза в очаге воспаления. Не обладает местно-раздражающим действием и аллергизирующими свойствами. Эффективно предотвращает инфицирование ран и ожогов. Активизирует процессы регенерации. Стимулирует защитные реакции в месте применения, за счет активации поглотительной и переваривающей функции фагоцитов, потенцирует активность моноцитарно-макрофагальной системы. Обладает выраженной гипертонической активностью, вследствие чего купирует раневое и перифокальное воспаление, абсорбирует гнойный экссудат, способствуя формированию сухого струпа. Не повреждает грануляции и жизнеспособные клетки кожи, не угнетает краевую эпителизацию.

Нами было изучено изменение протеолитической активности при действии мирамистина на ферменты ПК (рис. 2). В отличие от панкреатического трипсина происходит снижение ферментативной активности ферментов ПК в присутствии Мир.

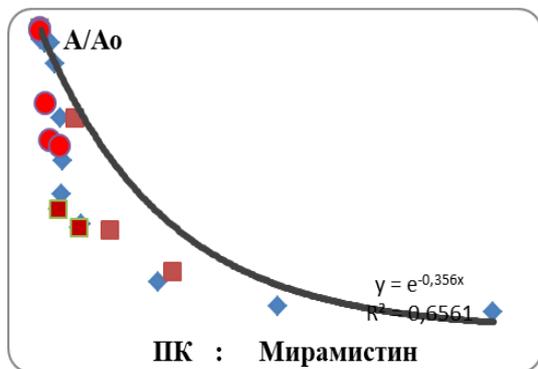


Рис. 2. Влияние мирамистина на протеолитическую активность ферментов ПК (субстрат казеин)

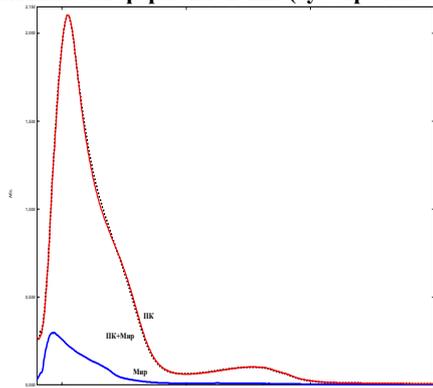


Рис. 1а. УФ спектры растворов ПК, мирамистина (Мир) и ПК-Мир

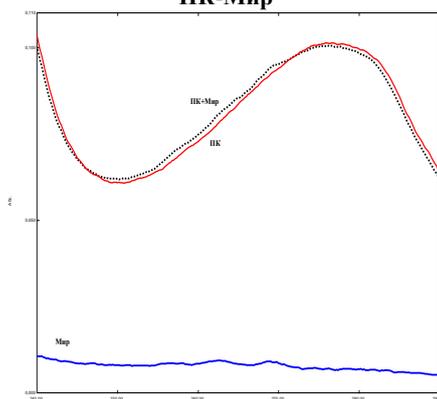


Рис. 2а. УФ спектры растворов ПК, мирамистина (Мир) и ПК-Мир

Как известно из литературы [3], ферменты ПК обладают низкой изоэлектрической точкой  $pI$  ниже 3,5, и во внешнем окружении глобулы белка находятся отрицательно заряженные остатки аминокислот. Возможна модификация активного центра ферментов ПК, с потерей активности. При термоинактивации в растворе ( $pH$  6,2) наличие Мир увеличивает эффективные константы скорости термоинактивации по сравнению с самим ПК, так и при увеличении концентрации Мир в растворе.

При высушивании при комнатной температуре, на воздухе растворов Хт, ПК и Мир на сохранение ферментативной активности в значительной мере влияет количество мирамистина в композиции (соотношение ПК:Мир). Эффективные константы скорости высушивания [4] практически не зависят ни от количества иммобилизованного ПК, ни от соотношения ПК:Мир. С увеличением содержания Мир (увеличение соотношения Мир:ПК) в препарате

эффективные константы скорости инактивации при хранении возрастают по сравнению с ПК. На рис. 3 и 4 представлены УФ спектры кинетики выхода Хт или ПК-Мир из пленки полученной на следующий день после высушивания.

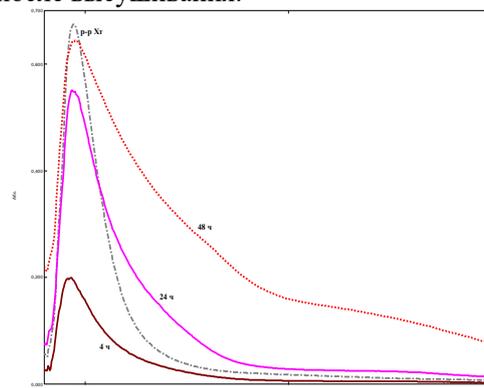


Рис. 3. УФ спектры растворов Хт (р-р) и выход в раствор Хт из его пленок

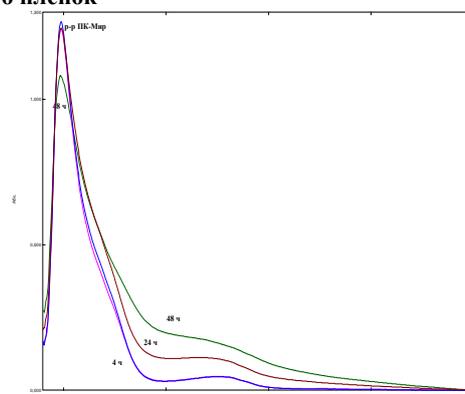


Рис. 4. УФ спектры растворов ПК+ мирамистин и выход в раствор ПК-Мир

Как видно из полученных данных, процесс выхода активного вещества растянут во времени. На ферментативную активность пленок Хт-ПК содержащих Мир влияет время выдерживания в буферном растворе при комнатной температуре. Увеличение соотношения Мир:ПК снижает ферментативную активность уже через 2 часа. Бицидные свойства композиций содержащих Мир сохраняются по отношению к изученным тест-культурам.

#### Список литературы

1. Кривошеин Ю.С., Рудько А.П., Свистов В.В., Смирнов И.В. Мирамистин – антисептик широкого спектра действия //Рецепт», 2006, № 3 (47), с.105-106.
2. Белов, А.А. Текстильные материалы, содержащие иммобилизованные гидролазы для медицинских и косметологических целей. Получение. Свойства. Применение / А.А. Белов.- LAP LAMBERT: Acad. Pub., GmbH &Co. KG, Germany, 2012.- 242 с.
3. Rudenskaya G.N., Isaev V.A., Shmoylov A.M. et al Preparation of proteolytic enzymes from kamchatka crab paralithodes camchatica hepatopancreas and their application // App.Biochem.Biotech. - 2000. - Vol.22. – p.175-184.
4. Dosadina E.E., Savelyeva E.E., Belov A.A. The effect of immobilization, drying and storage on the activity of proteinases immobilized on modified cellulose and chitosan// Process Biochemistry, 2018, vol. 64, January, p.213–220.

УДК 58.071

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

## ОСОБЕННОСТИ КОЛОНИЗАЦИИ КОРНЕВОЙ СИСТЕМЫ ОГУРЦА БАКТЕРИЯМИ PSEUDOMONAS FLUORESCENS

**Шагаев Антон Александрович\***, магистрант 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: [shagaev.anton.94@mail.ru](mailto:shagaev.anton.94@mail.ru)

**Журавлёва Александра Сергеевна**, студент 2-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.

*В проведённом исследовании был изучен процесс колонизации клетками *Pseudomonas fluorescens* штамм поверхности корневой системы растения огурца сорта Атлет гибрида F1. Так же изучены фунгицидные свойства *Pseudomonas fluorescens* по отношению к фитопатогену *Fusarium oxysporum* в системе, имитирующей реальные условия.*

**Ключевые слова:** колонизация; микроорганизм; корневая система.

## PECULIARITIES OF COLONIZATION OF THE ROOT SYSTEM OF CUCUMBER BY PSEUDOMONAS FLUORESCENS BACTERIA

Shagaev A.A.\*, Zhuravleva A.S., 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](mailto:shagaev.anton.94@mail.ru)

*In this study, we studied the process of colonization by cells of *Pseudomonas fluorescens* strain AR-33 surface root system of the plant of cucumber variety Athlete F1 hybrid. Also studied antifungal properties of *Pseudomonas fluorescens* against phytopathogenic *Fusarium oxysporum* in the system, emulating real-world conditions.*

**Key words:** colonization; microorganism; root system.

Важным этапом атаки фитопатогенного микроорганизма на растение является процесс колонизации клетками поверхности корневой системы растения. Результатом колонизации является либо образование пленки фитопатогенного микроорганизма на поверхности корня, либо «сорбция» отдельных клеток на поверхности корня. Вслед за этим фитопатогенный микроорганизм начинает выделять низкомолекулярные соединения, которые, по-видимому, являются ядами для клеток корня растения, и далее выделяет группу ферментов литического ряда, которые разрушают сначала внешнюю оболочку корня, а затем поражают и сами клетки корня, и растение в целом. В соответствии с теорией фитопатогенеза[1], само растение способно на этих стадиях противостоять атаке фитопатогенного микроорганизма целым комплексом действий. Так, выделяемые растением экссудаты, при их метаболизме клетками фитопатогенного микроорганизма, блокируют синтез литических ферментов, в соответствии с классической теорией - регулирования ферментативной активности по механизму катаболитной репрессии. Растение способно выделять протеолитические ферменты, которые разрушают литические ферменты, выделяемые фитопатогенными микроорганизмами. Также

растение способно выделять ингибиторы литических ферментов и низкомолекулярные соединения, обладающие противомикробным действием – фитоалексины, аналоги антибиотиков. Последовательность запуска механизмов защиты растения от фитопатогенов может быть различной, но известно, что все эти механизмы работают только при условиях благоприятных для нормального роста растения и экссудации им корневых выделений. При наступлении стресса, вне зависимости от его причин, экссудация корневых выделений резко меняется как по составу, так и по концентрациям, и даже может полностью прекратиться. В этот момент корневая система растения становится полностью беззащитна от воздействия фитопатогенного микроорганизма, колонизировавшего корневую систему и разросшегося за счет метаболизма экссудатов. И фитопатогенный микроорганизм попадает в растение.

Данная работа посвящена анализу результатов по колонизации корневой системы огурца на ранних стадиях его развития микроорганизмом *Pseudomonas fluorescens*.

В работе использовали семена огурца сорта Атлет гибрида F1 компании Гавриш, в качестве объектов исследования был использован штамм



трикарбоновые кислоты, аминокислоты. А вот полное отсутствие микроорганизмов на стебле и семядолях проростка огурца свидетельствует о том, что их развитие не только невозможно в виду отсутствия экссудатов, которые в данной части растения не выделяются, но и скорее всего их развитие ингибируется продуктами метаболизма растения. Что это за вещества (фитоалексины или иные органические соединения или комплекс литических ферментов) пока не ясно, но ясно, что при обработке семян по принятой нами методике часть микроорганизмов просто неизбежно должна была контактировать с семядолями растения. Безусловно данные результаты требуют еще осмысления и проведение дальнейших исследований.

Бактерии *Pseudomonas fluorescens* обладают фунгицидными свойствами и соответственно необходимо было исследовать, как проявляются эти свойства у клеток, выросших на поверхности корневой системы проростков огурца.

Для этого были проведены эксперименты, в которых семена огурца обрабатывались суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens*, помещались в систему выращивания, а далее, через сутки после того, как семена начинали прорастать, в систему стерильно вносили суспензию спор *Fusarium oxysporum*. Этим мы моделировали появление фитопатогенного микроорганизма рядом с прорастающим семенем. В качестве контроля был взят образец семян, не обработанный суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens*. Как и в предыдущем эксперименте, через каждые сутки одно из растений изымали из установки для определения колонизации корневой системы высевом на агаризованную среду. Контрольный вариант анализировали в конце эксперимента (Рис.2(б)). Все остальные параметры эксперимента (температура, режим полива) оставались прежними.

На рис. 2 показан отпечаток корневой системы огурца на семена которого были нанесены клетки *Pseudomonas fluorescens*, а затем после суток проращивания клетки *Fusarium oxysporum*. Как видно из рисунка вдоль корневой системы проростка практически нет колоний *Fusarium oxysporum*, зато вся корневая система покрыта колониями *Pseudomonas fluorescens*. В контрольном варианте вся корневая система проростка огурца покрыта *Fusarium oxysporum*. Таким образом из эксперимента видно, что предварительная обработка семян огурца сорта Атлет F1 клетками *Pseudomonas fluorescens* обеспечивает равномерное распределение клеток по корневой системе проростка, несмотря на то, что их рост происходит против градиента кислорода. Это обусловлено тем, что вдоль прорастающей корневой системы находится зона с максимальной концентрацией экссудатов. Также было показано что

в данных условиях *Pseudomonas fluorescens* обладает фунгицидными свойствами и может защитить растение от фитопатогенов.



а)



б)

Рис. 2. а) Корневая система, обработанная *Pseudomonas fluorescens* и *Fusarium oxysporum*. б) Контрольный вариант

#### Список литературы

1. Метлицкий Л. В. Озерецковская О. Л. Как растения защищаются от болезней. – 1985.
2. Нетрусов А.И., Егорова М.А., Захарчук Л.М. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие/Под ред. А.И. Нетрусова. – 2005.
3. Шагаев А. А. и др. Поверхностное культивирование грибов рода *Fusarium* и *Trichoderma* при непрерывном подводе компонентов питания //Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50. – №. 5. – С. 65-72.
4. Hoagland D. R. et al. The water-culture method for growing plants without soil //Circular. California agricultural experiment station. – 1950. – Т. 347. – 2nd edit.
5. ГОСТ 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести (с Изменениями № 1, 2).

УДК 621.311.22:504.3.054:546.264-31

Кузнецов О.Ю., Афанасьева Д.А., Алябьева Д.А.

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НАТРИЙ-КАТИОНИТНЫХ ФИЛЬТРОВ

**Кузнецов Олег Юрьевич**, д.т.н., профессор кафедры промышленной технологии,  
e-mail: [kuznetsovico@yandex.ru](mailto:kuznetsovico@yandex.ru), 127055, г. Москва, ул. Новолесная, д. 18, корп. 3, кв. 6

**Афанасьева Дарья Андреевна**, студентка 2 курса магистратуры кафедры промышленной экологии

**Алябьева Дарья Александровна**, студентка 1 курса магистратуры кафедры промышленной экологии

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

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

*В настоящее время производственные сточные воды отводятся с территории районных тепловых станций совместно с поверхностным стоком, вопреки положению санитарного законодательства Российской Федерации, исключающему такую возможность. Настоящая статья посвящена описанию ресурсосберегающей технологии регенерации натрий-катионитных фильтров, позволяющей направить производственные сточные воды после соответствующей обработки реагентными и безреагентными методами в цикл восстановления обменной емкости катионита.*

**Ключевые слова:** ресурсосбережение, регенерация, отмывка, катионит, умягчение, реагенты.

## THE RESOURCE SAVING TECHNOLOGY OF SODIUM-CATIONITE FILTER REGENERATION

Kuznetsov O.Y., Afanasyeva D.A., Alyabyeva D.A

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

*Presently the industrial waste water collectively with surface flow is allotted from the territory of the local heat stations despite of the regulation of the sanitary legislation of the Russian Federation which excluding such possibility. This article is devoted to the description of resource saving technology of sodium-cationite filter regeneration allowing direct the industrial waste water after the appropriate treatment reagent and reagentless methods to the recovery cycle of cationite.*

**Keywords:** resource saving, regeneration, cleaning, cationite, softening, reagents.

Публичное акционерное общество «Московская объединенная энергетическая компания» (ПАО «МОЭК») является лидирующей российской обслуживающей энергокомпанией в сфере поставки отопления и горячей воды потребителям. Её деятельность в основном направлена на функционирование централизованных систем теплоснабжения столицы и Подмосковья. Сейчас наименее надежным звеном этих систем является водный транспорт тепла, сопровождающийся перманентными потерями водного теплоносителя через повреждения теплосетей. Потери сетевой воды из систем теплоснабжения столицы восполняются в настоящее время умягченной натрий-катионированием, деаэрированной водой московской городской сети водопровода, вызывая необходимость эксплуатации систем регенерации натрий-катионитных фильтров и связанную с ними экологическую проблему сброса производственных сточных вод. Последние представляют собой воды взрыхления, отработанные регенерационные растворы и отмывочные воды, образующиеся при регенерации натрий-катионитных фильтров. Их объем превышает 20 млн. 2 тыс. кубических метров в год [1]. Производственные сточные воды, как правило, отводятся с территории районных тепловых станций совместно с образующимся при их эксплуатации поверхностным стоком в централизованные системы водоотведения ГУП «Мосводосток», нарушая тем самым санитарное законодательство Российской Федерации в части положения 4.7. «Гигиенических

требований к охране поверхностных вод» СанПиН 2.1.5.980-00 [2]. Согласно названному положению, отведение поверхностного стока с промышленных площадок через дождевую канализацию должно исключать поступление в нее производственных сточных вод.

В основу решения сформулированной задачи может быть положена предлагаемая авторами ресурсосберегающая технология регенерации натрий-катионитных фильтров, функционирующих в составе источников тепловой и электрической энергии ПАО «МОЭК». Согласно предлагаемой технологии сточные воды от процессов регенерации и отмывки катионита натрий-катионитных фильтров раздельно обрабатываются реагентными и безреагентными методами и направляются в цикл восстановления обменной емкости катионита, а образующиеся в процессе обработки осадки обезвоживаются и используются при производстве строительных материалов или изделий.

Технология обработки и использования в замкнутом цикле отработанного регенерационного раствора заключается в следующем. После исчерпания рабочей обменной емкости катионита одного из рабочих фильтров в процессе натрий-катионирования умягчаемой воды его отключают на регенерацию. Регенерацию катионита в фильтре осуществляют в режиме совмещенного взрыхления-регенерации раствором поваренной соли с концентрацией 5%, восстановленным в результате соответствующей физико-химической обработки отработанного раствора

соли, собранного от предшествующей регенерации фильтра. В этом режиме восстановленный регенерационный раствор соли пропускают через слой регенерируемого катионита снизу вверх, т.е. по направлению движения воды, создаваемому в режиме взрыхляющей промывки. Сначала его пропускают со скоростью восходящего потока в пределах 3–4 м/ч до полного вытеснения из фильтра воды, а затем уже с нормируемой при взрыхлении скоростью – 14 м/ч. Скорость 3–4 м/ч на начальном этапе поддерживают для обеспечения возможности вытеснения регенерационным раствором соли содержащейся в фильтре сырой и частично умягченной воды без заметных негативных последствий. К негативным последствиям, в случае превышения названной скорости пропускания регенерационного раствора, прежде всего, следует отнести появление взвешенных веществ в составе вытесняемой воды. Это усложняет её дальнейшую утилизацию. О завершении этапа вытеснения содержащейся в фильтре воды, оставшейся после его отключения на регенерацию, судят по увеличению её электропроводности на выходе из фильтра. Вытесненную воду собирают в накопительном баке и затем равномерно в течение суток подают на смешение с умягчаемой водой.

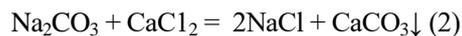
После окончания этапа вытеснения воды из фильтра, скорость пропуска восстановленного раствора соли через регенерируемый катионит, как уже было сказано, увеличивают до 14 м/ч, уровня, определяемого нормируемой интенсивностью взрыхляющей промывки катионита 4 л/(м<sup>2</sup>•с) [3]. Образующийся при этом на выходе из регенерируемого фильтра отработанный регенерационный раствор, помимо избытка поваренной соли NaCl и продуктов регенерации катионита CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> содержит измельченный катионит и взвешенные вещества, задерживаемые в слое катионита за фильтроцикл. По завершению этапа взрыхления-регенерации регенерационный раствор, оставшийся в фильтре, вытесняют отмывочной водой в обратном направлении, т.е. сверху вниз с регламентируемой в процессе традиционной регенерации фильтра скоростью пропуска регенерационного раствора.

Весь объём отработанного регенерационного раствора, как образовавшийся в процессе взрыхления-регенерации катионита, так и вытесненный отмывочной водой, содержащий продукты регенерации катионита, измельченный катионит и взвешенные вещества, задержанные загрузкой натрий-катионитного фильтра, направляют на известково-содовое умягчение. В процессе известково-содового умягчения осуществляют восстановление использованного хлорида натрия из продуктов регенерации катионита. При этом известь трансформирует хлорид магния, содержащийся в отработанном регенерационном растворе в хлорид кальция по реакции:



а сода трансформирует в отработанном регенерационном растворе весь хлорид кальция, как поступивший из катионита при его регенерации, так и

возникший по реакции (1), до хлорида натрия по реакции:



Смысл операции взрыхления потерявшего обменную емкость катионита именно регенерационным раствором заключается в том, чтобы измельченный в процессе эксплуатации катионит и взвешенные вещества, задержанные загрузкой натрий-катионитного фильтра, механически попадали в состав осадка, представляющего собой смесь карбоната кальция и гидроксида магния, которые образуются по реакциям (2) и (1) соответственно. Этот осадок после обезвоживания теряет текучесть и может быть в дальнейшем транспортирован грузовым автотранспортом на соответствующие предприятия и утилизирован в составе выпускаемых строительных материалов или изделий (к примеру, в составе выпускаемых предприятиями межкомнатных стеновых панелей).

Доза извести ( $D_{\text{и}}$ ) в мг/л, в расчете на CaO, необходимая для известково-содового умягчения собранного для восстановления отработанного регенерационного раствора может быть вычислена по формуле:

$$D_{\text{и}} = 28(\text{Щ} + \text{Mg} + 1) \text{ мг/л} (3),$$

где Щ – щёлочность отработанного регенерационного раствора в мг-экв/л; Mg – магниевая жесткость отработанного регенерационного раствора соли в мг-экв/л; 1 – избыток извести для обеспечения большей полноты реакции, в мг-экв/л.

Дозу соды ( $D_{\text{с}}$ ) в этом случае рассчитывают по формуле:

$$D_{\text{с}} = 53(\text{Mg} + \text{Ca} + 1) \text{ мг/л} (4),$$

где Mg и Ca – магниевая и кальциевая жесткость отработанного регенерационного раствора соли, соответственно, в мг-экв/л; 1 – избыток соды для обеспечения большей полноты реакции, в мг-экв/л.

Расчетные дозы реагентов вводят в состав предварительно усредненного гидравлическим перемешиванием отработанного регенерационного раствора соли по определенной технологии. Она заключается в том, что после усреднения состава, не прекращая гидравлическое перемешивание, в отработанный раствор соли вначале дозируют расчетный объём 5%-ной суспензии известкового молока, затем через 30 мин – расчетное количество 10%-го раствора соды. После завершения дозирования раствора соды гидравлическое перемешивание продолжают еще 30 мин. Затем образовавшуюся суспензию оставляют в покое для осаждения образовавшегося осадка смеси карбоната кальция и гидроксида магния из восстановленного по реакциям (1) и (2) регенерационного раствора соли. О завершении процесса осаждения образовавшегося осадка судят по результатам анализа проб умягченного раствора соли на содержание взвешенных веществ. После осаждения образовавшегося осадка умягченный раствор соли характеризуется следующими показателями качества: рН 10,3–10,5, общее содержание солей 5%, взвешенные вещества 10–12 мг/л, жесткость общая 5–10 мг-экв/л.

Однако качественные показатели умягченного раствора соли после отстаивания в части высоких значений содержания взвешенных веществ и величины рН не позволяют его использовать для регенерации натрий-катионитных фильтров. В этой связи умягченный раствор соли после отстаивания сначала осветляют фильтрованием со скоростью 5 м/ч в однослойном скором фильтре с загрузкой из дробленого керамзита или антрацита, затем аэрируют атмосферным воздухом до достижения величины рН 8,4 за счет абсорбции из его состава углекислого газа. В результате осуществления названных технологических операций получают поток восстановленного раствора соли, который используют для регенерации отработанного катионита, замыкая тем самым цикл регенерации натрий-катионитного фильтра.

Что касается отмывочных вод, образующихся в процессе натрий-катионирования умягчаемой воды, то после выхода из фильтра их собирают в накопительной емкости, где выдерживают для усреднения концентрации вымываемых из фильтра остаточных количеств отработанного регенерационного раствора катионита. После усреднения отмывочные воды, как правило, имеют общую минерализацию 4–6 г/л и содержат в своем составе 0,19–0,21 г-экв/л продуктов регенерации катионита, хлористых солей кальция и магния. Далее усредненные отмывочные воды опресняют обратным осмосом и вновь используют для отмывки катионита, замыкая тем самым цикл его отмывки. Степень опреснения в этом случае задают из соображений коррозионной безопасности умягченной воды, чтобы содержание одного самых активных в коррозионном отношении анионов воды, хлористого аниона, в пермеате, по крайней мере, не превышало его концентрации в умягчаемой воде. Элементарные расчеты показывают, что при таком подходе, как правило, требуется опреснительная установка, включающая две ступени обратного осмоса. Одноступенчатая обратноосмотическая установка, исходя из селективности большинства обратноосмотических мембран 98%, в этих условиях может обеспечить получение пермеата с содержанием хлоридов не менее 70 мг/л. В то время, как содержание хлоридов в московской воде находится на уровне 18–20 мг/л.

Правда, на этом этапе цикл отмывки пока нельзя назвать замкнутым. Это связано с тем, что в процессе обратноосмотического опреснения отмывочных вод помимо пермеата, который используют для отмывки катионита, образуется концентрат с содержанием солей 12–18 г/л. С таким солесодержанием его нельзя направить на утилизацию в состав отработанного регенерационного раствора, подлежащего известково-содовому умягчению. Такое ограничение вызывается необходимостью поддерживать концентрацию солей в умягчаемом отработанном регенерационном растворе на уровне около 50 г/л, чтобы обеспечить регламентируемую концентрацию поваренной соли 5 % в восстановленном регенерационном растворе, направляемом на

регенерацию катионита. Поэтому концентрат, образующийся на стадии обратноосмотического опреснения отмывочных вод с содержанием солей 12–18 г/л, подвергают электродиализному концентрированию в режиме так называемой «электроконвекции», без рециркуляции рассола в камерах концентрирования электродиализатора.

Этот режим отличается от обычного тем, что в камеры концентрирования электродиализатора раствор соли принудительно не подают. В них концентрат солей образуется в воде, которую под действием электрического поля переносят ионы с собой через мембраны. По мере образования его отводят из нижней части камер концентрирования электродиализатора самотеком и собирают в рассольном баке электродиализной установки. В таких условиях в камерах концентрирования электродиализатора в процессе опреснения солесодержащего водного раствора образуется рассол с максимально возможной концентрацией солей, по сравнению с содержанием солей в концентрате при обычном режиме эксплуатации, когда его принудительно рециркулируют насосами между рассольным баком электродиализной установки и камерами концентрирования электродиализного аппарата. Опытные-промышленные испытания показали, что в результате электродиализа отмывочных вод с содержанием солей 8–12 г/л в режиме «электроконвекции» может быть получен рассол с концентрацией солей 120–130 г/л. При этом диализат получают с содержанием солей 6–9 г/л.

Завершая цикл опреснения-концентрирования отмывочных вод, полученный электродиализом диализат с содержанием солей 6–9 г/л смешивают с отмывочной водой для утилизации оставшихся в нем солей. Рассол же с концентрацией солей 120–130 г/л направляют на смешение с отработанным регенерационным раствором для последующего известково-содового умягчения без опасности разбавления восстановленного раствора соли.

Таким образом, замыкается не только цикл утилизации отмывочных вод катионита, но и цикл восстановления обменной емкости катионита в целом.

### Список литературы

1. Акционерное общество «Газпром промгаз». Схема теплоснабжения города Москвы на период до 2030 года с учетом развития присоединенных территорий. Глава 5. Перспективные балансы производительности водоподготовительных установок и максимального потребления теплоносителя теплопотребляющими установками потребителей, в том числе в аварийных режимах.
2. Гигиенические требования к охране поверхностных вод. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.5.980-00 (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.06.2000).
3. Лифшиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок / О. В. Лифшиц. – М. : Энергия, 1976. – 288 с.

УДК 661.183.2

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

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА АКТИВАЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОРГАНОПЛАСТИКА

Бу Ким Лонг, аспирант кафедры промышленной экологии;

Нистратов Алексей Викторович\*, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии.

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 Россия, e-mail: [alvinist@yandex.ru](mailto:alvinist@yandex.ru)\*

*Исследовано влияние температурного режима химической активации отходного органического пластика на объёмы пор и адсорбционную активность получаемых активных углей. Методом планирования эксперимента заданы границы параметров активации и найдены их значения, обеспечивающие получение активного угля с наилучшим сочетанием показателей. Получена математическая модель, описывающая изучаемые зависимости.*

**Ключевые слова:** отходный органоупластик; химическая активация; активный уголь; пористая структура

## THE EFFECT OF ACTIVATION MODE ON PARAMETERS OF POROUS STRUCTURE OF ACTIVE CARBONS FROM WASTE ORGANOPLASTIC

Vu Kim Long, Nistratov A.V., Klushin V.N.

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

*The influence of temperature mode of chemical activation of waste organic plastic on the pore volume and adsorption activity of the obtained activated carbons was studied. By the method of experiment planning limits of the activation parameters were set and their values were found to ensure the production of activated carbon with the best combination of indicators. The mathematical model, describing the studied dependences, was obtained.*

**Key words:** waste organic plastic; chemical activation; activated carbon; porous structure

Рынок полимерных композиционных материалов динамично развивается благодаря их широкому применению в авиационной и ракетно-космической технике, судостроении и машиностроении. Несмотря на практичность и экономичность при изготовлении изделий из углепластиков и органоупластиков 10-30 % их образуют отходы производства [1]. Учитывая ожидаемый выпуск этих материалов в России в объёме 118 тыс. т к 2020 г., они представляют значительный интерес для утилизации [2]. Среди перспективных методов переработки отходов органоупластиков несомненные перспективы имеет пиролиз, при котором наполнитель обычно карбонизируется вместе со связующим веществом, в ряде случаев обеспечивая получение достаточно дорогостоящих и эффективных углеродных адсорбентов (активных углей).

В этом плане показано [3], в частности, что для отходов органоупластиков лучшие результаты обеспечивает химическая активация с гидроксидом калия, при этом его концентрация имеет существенное влияние на адсорбционные свойства активного угля. Исследованиями авторов установлено, что для этих материалов следует использовать отношение масс сырья и КОН (отношение пропитки), равное 1:(1,5-1,6), задаваемое расчётным объёмом 40 %-ного раствора щёлочи.

Приготовление образцов активных углей осуществляли по следующей процедуре. Фрагменты тканей из органоупластика (т.н. препрега О-2) толщиной до 1 мм и длиной до 2 см пропитывали в течение 3 ч раствором КОН, высушивали в муфеле

при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы и подвергали пиролизу в трубчатом реакторе, размещённом в электропечи. Целью исследования было определение совместного влияния факторов термообработки сырья: скорости нагрева, конечной температуры и времени выдержки при ней на качество получаемых активных углей. Условия активации (табл. 1) варьировали согласно методу планирования 3-факторного двухуровневого эксперимента. После остывания реактора активный уголь (АУ) извлекали и промывали дистиллированной водой до pH~8, высушивая затем при  $110 \pm 5$  °С до постоянной массы.

Пористую структуру полученных АУ оценивали по величине объёмов пор, сорбирующих пары воды и растворителей (микро- и мезо-), а также по поглощению йода и красителя метиленового голубого из их растворов. Эти показатели качества адсорбентов объединены в общий критерий оптимизации ПК, равный произведению показателей выхода и пористой структуры, кодированных так, что наименьшее их значение соответствует 0, а наибольшее – 1. Соответственно, качество образцов оценивается по шкале  $0 \leq \text{ПК} \leq 1$ .

При обработке экспериментальных данных получена адекватная математическая модель зависимости показателя качества адсорбентов от вышеперечисленных факторов активации:

$$\text{ПК}_{\text{расч}} = 0,157 + 0,075x_1 + 0,157x_2 + 0,075x_3 + 0,075x_1x_2 + 0,075x_2x_3 + 0,033x_1x_3 + 0,033x_1x_2x_3.$$

Показатели точности эксперимента и полученной модели приведены в табл. 3.

Таблица 1. Матрица планирования эксперимента по активации отходов органопластика

№ опыта	Скорость нагрева, °С/мин	Конечная температура, °С	Время выдержки, мин	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1x_2$	$x_2x_3$	$x_1x_3$	$x_1x_2x_3$
0 (центр плана)	10	650	30	0	0	0	0	0	0	0
1	5	600	15	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	5	600	45	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
3	5	700	15	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
4	5	700	45	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
5	15	600	15	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1
6	15	600	45	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1
7	15	700	15	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
8	15	700	45	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Таблица 2. Расчётная матрица эксперимента по активации отходов органопластика

№ опыта	Выход отм. АУ, %	Объём сорбирующих пор (мг/г) по парам:			Адсорбционная активность (мг/г) по:		ПК
		H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>	йоду	метил. гол.	
0 (центр плана)	1)40	1)0,322	1)0,354	1)0,276	1) 1090	1)274	0,288
	2)39	2)0,318	2)0,356	2)0,296	2)1100	2)230	0,253
	3)41	3)0,333	3)0,359	3)0,303	3)1080	3)225	0,277
	ср. 40	ср. 0,324	ср. 0,356	ср. 0,292	ср. 1090	ср. 243	0,273
1	49	0,164	0,188	0,114	430	0	0
2	48	0,175	0,234	0,146	737	0	0
3	38	0,269	0,310	0,257	960	129	0,077
4	31	0,335	0,394	0,302	1110	236	0,248
5	40	0,152	0,345	0,266	940	0	0
6	50	0,194	0,186	0,045	575	0	0
7	35	0,328	0,379	0,290	1109	232	0,249
8	34	0,395	0,450	0,357	1182	348	0,680

\* 3 параллельных измерения, в таблице даны средние значения

Таблица 3. Показатели точности эксперимента и модели

Дисперсия воспроизводимости	Относительная погрешность ПК, %	Дисперсия адекватности	Критерий адекватности F (норма <3,8)	Погрешность коэффициентов
0,000641	21,4	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0039	$\pm 0,0206$

Согласно уравнению максимальному показателю качества активных углей соответствуют: скорость нагрева 15 °С/мин, конечная температура 700 °С и время выдержки 45 мин, причём конечная температура влияет наиболее сильно (её коэффициент в уравнении наибольший). Установлено также совместное действие этих факторов: их одновременное увеличение положительно влияет на качество активного угля.

Таким образом, в области определения параметров активации установлены наилучшие их значения для получения наиболее пористого адсорбента из отходов органопластика. Дальнейшее возможное улучшение его свойств требует постановки эксперимента в окрестности найденных условий.

### Список литературы

1. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы. Соросовский образовательный журнал. 1995. - № 1. - С. 57-65.
2. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. - №8. - С. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.09.2016).
3. Храмова Г.Б. Разработка технологии получения активных углей из отходов органопластиков. Дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992.

УДК 620.9.004.18

Глушкова Д.В., Ермоленко Б.В.

## **ЗАДАЧА РАЗРАБОТКИ РЕГИОНАЛЬНОЙ ПРОГРАММЫ РАЗВИТИЯ СЕТИ АВТОЗАПРАВОЧНЫХ СТАНЦИЙ С СИСТЕМАМИ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ**

**Глушкова Дарья Валерьевна**, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, glush-dasha@mail.ru;

**Ермоленко Борис Викторович**, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, 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 систем энергоснабжения автозаправочных станций технологиями, ориентированными на использование возобновляемых источников энергии. Предложена структура систем электро- и теплоснабжения автозаправочных станций, использующих энергию низкопотенциального тепла земли, энергию ветра, солнца, а также резервных когенерационных дизельных энергоустановок. Сформулирована задача разработки региональной программы как задачи оптимального эколого-экономического проектирования региональной сети автозаправочных станций на стадии обоснования инвестиций.*

**Ключевые слова:** автозаправочные станции, математические модели, возобновляемые источники энергии, системы энергоснабжения, ресурсосбережение, окружающая среда, электромобили

## **THE TASK OF DEVELOPMENT REGIONAL PROGRAMMES NETWORK CREATION OF AUTO FILLING STATIONS, ENERGY SUPPLY SYSTEMS BASED ON RENEWABLE ENERGY SOURCES**

Glushkova D.V., Ermolenko B.V.

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

*Ecological and resource justification of expediency of replacement of traditional systems of power supply of auto filling stations with the technologies focused on use of renewable energy sources was carried out. The structure of systems of electric and heat supply of auto filling stations using energy of low - grade heat of the earth, energy of wind, sun, and also reserve cogeneration diesel power plants is offered. The task of development of the regional program as a problem of optimal ecological and economic design of the regional network of auto filling stations at the stage of investment justification is set.*

**Keywords:** auto filling stations, mathematical model, renewable energy, system energy supply, resource saving, environment, electromobiles.

Автомобильный транспорт является одним из наиболее мощных источников загрязнения окружающей среды вредными химическими веществами. Наряду с продуктами сгорания органических топлив в воздух из баков автомобилей и топливных резервуаров автозаправочных станций и топливных баз попадают пары бензинов и дизельных топлив. Увеличение парка автомобилей привело к тому, что доля загрязнений, вносимых в атмосферу этими источниками, возросла с 13 % в начале 70-х годов до 50 % в настоящее время. Особенно сложная экологическая ситуация складывается в городах и промышленных центрах, где в общем объеме выбросов в атмосферу выбросы загрязняющих веществ автомобилями составляют 70 % и более. Негативное воздействие на окружающую среду автотранспортной отраслью не ограничивается эмиссией выхлопных газов автомобильными двигателями. Загрязняют окружающую среду и нефтеперерабатывающие заводы, производящие автомобильное топливо, и

специализированные транспортные средства, используемые для транспортировки этого топлива на базы и АЗС, и электрические станции, поставляющие электрическую энергию, необходимую для обеспечения функционирования АЗС и других элементов транспортной инфраструктуры.

Стремлением снизить локальное и глобальное загрязнение атмосферы традиционными автотранспортными средствами обусловлен интерес мирового сообщества к производству и использованию электромобилей. Кроме того, при достаточно высоких ценах на эту экологически чистую технику пользователей привлекает существенное снижение затрат на ее эксплуатацию, что связано с меньшей стоимостью электроэнергии по сравнению со стоимостью бензина и дизельного топлива.

Под влиянием этих экологических и экономических факторов рынок электромобилей и количество компаний, занимающихся их

производством, растет с каждым годом. В 2017 году в мире было продано около 1,2 миллионов новых машин на электрической тяге, а в 2018 западные эксперты прогнозируют увеличение объема продаж до 1,9 млн. единиц без учета электрифицированных автобусов и коммерческой техники. По оценке шведской компании EV-Volumes, к концу 2018 года по дорогам мира будут передвигаться более 5,1 млн. электрических автомобилей, а вместе с автобусами – 6 млн. машин. Однако, электромобили при всех их достоинствах пока не вытеснили с рынка автомобили с двигателями внутреннего сгорания. Причины три - они стоят заметно дороже своих бензиновых собратьев, запас хода электромобиля от одной зарядки достаточно мал и во многих странах отсутствуют необходимая электрозаправочная инфраструктура. Учитывая темпы развития технологий и то, какие средства брошены на устранение этих причин, уже в ближайшие несколько лет электромобили станут полностью конкурентоспособными.

Современные модели, особенно поступающие в продажу, оснащены комбинированной системой зарядки, позволяющей использовать как терминал (с высокой силой тока, что позволяет уложиться в 25-35 минут), так и обычную бытовую розетку (длительность процесса при этом составляет 8-15 часов). В идеальных условиях одна зарядка обеспечивает запас хода в 200 – 300 км, но при наличии многочисленных пробок и в условиях холодного климата заряда аккумулятора может не хватать и на одну поездку в пределах крупного города.

Мировые фирмы-производители поставят на автомобильный рынок в 2018 году несколько новых моделей. Диапазон изменения технических и стоимостных параметров этих моделей достаточно широк. Так мощность большинства двигателей находится в пределах от 39 до 400 лошадиных сил. Исключение представляет электрокроссовер американо-китайские фирмы Faraday Future, мощность которого достигает 1055 л. с. Емкость аккумуляторных батарей от 15 кВт·час до 70 кВт·час (исключение 130 кВт·час) обеспечивает максимальный пробег на одной зарядке от 150 до 500 км (исключение 700 км). Продолжительность зарядки от обычной бытовой электросети колеблется от 7 до 15 часов, от специальных устройств (зарядка на 50 – 100 %) - от 10 минут до 1 часа. Для многих автомобилистов важным показателем является максимальная скорость движения машины. Для разных моделей эта скорость изменяется в диапазоне 100 – 220 км/час. Стоимость электромобиля относится к самым существенным ограничениям для потенциального покупателя. Цена наиболее дешевого электромобиля – 3500 долларов, средняя цена – около 35000 долларов, цены наиболее дорогих моделей начинаются с 160000 долларов. Ориентируясь на минимальную стоимость, покупатель получает машину с максимальным пробегом на одну зарядку в 150 км и максимальной возможной скоростью 100 км/час.

В 2017 году наибольший объем продаж электромобилей отмечен в Китае. Там было продано 601 тысяча автомобилей такого типа, что на 72 % превысило показатели 2016 года. В 2018 году планируется увеличить объем их производства до 1 миллиона единиц, а в 2020 году - до 3 миллионов.

В автопарке Российской Федерации к началу 2018 года числилось примерно 43 млн. 540 тыс. легковых автомобилей, из которых только 1171 автомобиль использует электрический двигатель. Территориально эти транспортные средства зарегистрированы: в Приморском крае – 415 шт., в Москве и Московской области - 404 шт., в Хабаровском крае – 163 шт., в Краснодарском крае – 125 шт. и менее сотни электромобилей в других достаточно теплых регионах страны. Количество бензозаправочных станций на территории страны превышает 29000. Существующая российская электрозаправочная инфраструктура развита крайне слабо. Премьер-министр России Дмитрий Медведев подписал постановление, в соответствии с которым каждая АЗС на территории РФ до 1 ноября 2016 года должна быть оборудована станцией для зарядки электромобилей. Однако к началу 2017 года в федеральной сети было немногим более 130 электрозаправок. К концу года планировалось их увеличение до 190 единиц. Оператором энергетических сетей в России разработана и уже реализуется всероссийская программа развития зарядной инфраструктуры, предусматривающая установку и обслуживание сети зарядных станций для электротранспорта в 77 субъектах федерации. Создание электроразрядной инфраструктуры должно стимулировать расширение рынка электромобилей на территории России.

Развитие электромобильного транспорта и электрозаправочной инфраструктуры не решает проблемы загрязнения окружающей среды автомобильной отраслью, поскольку электрическая энергия, используемая для обслуживания электромобилей и автозаправочных станций, производится главным образом на тепловых электрических станциях, сжигающих органическое топливо. При расходе около 20 кВт·час электроэнергии на 100 км пробега электромобиля, среднем годовом пробеге одного легкового автомобиля 17 тыс. км (данные «Автостата») и ожидаемом росте количества электромобилей до 1 млн. единиц потребуется около 3,4 млрд. кВт·час/год электроэнергии. 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 тысяч тонн условного топлива в год, происходит локальное загрязнение атмосферы выбросами в количестве примерно 8100 – 43700 т/год загрязняющих веществ [1].

Реконструкция действующих топливозаправочных станций и создание новых АЗС с топливо- и электрозаправкой, ориентированных на использование для электро- и теплоснабжение возобновляемых источников энергии, позволит повысить уровень ресурсосбережения и снизить негативное воздействие автотранспортной отрасли на окружающую среду.

В связи с этим, актуальной является задача разработки оптимальных региональных программ развития сетей станций заправки автомобилей

топливом и электроэнергией с системами энергоснабжения АЗС на основе ВИЭ. Разработку программ предполагается проводить с использованием оптимизационных экономико-математических методов и моделей.

Структура оптимизируемых систем электро- и теплоснабжения АЗС, использующих энергию низкопотенциального тепла земли, энергию ветра, солнца, а также резервных когенерационных дизельных энергоустановок, представлена на рис. 1 вместе с потребителями энергии.

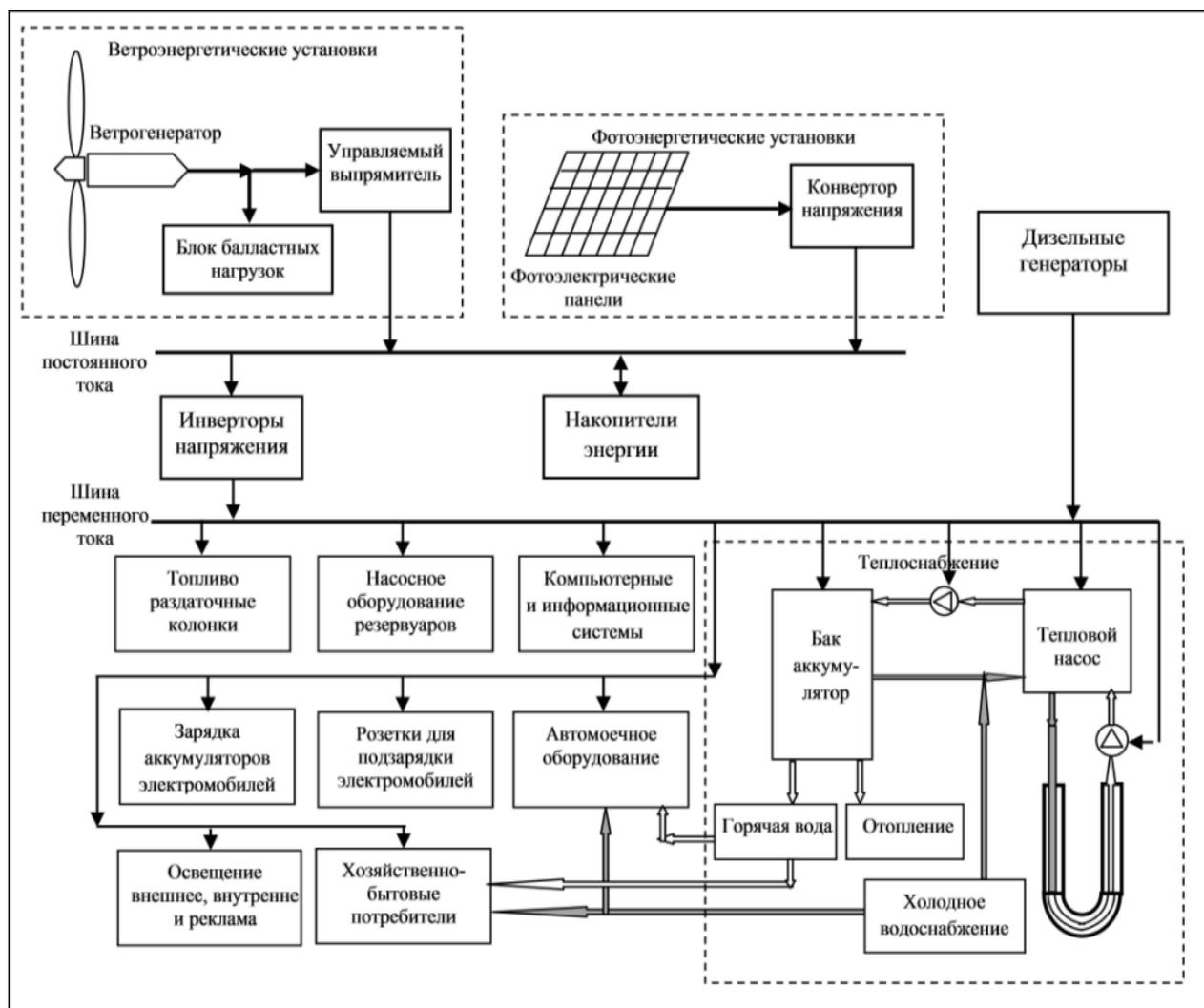


Рис. 1. Схема энергоснабжения АЗС

Постановка задачи разработки оптимальной программы развития региональной сети автозаправочных станций с системами энергоснабжения на основе ВИЭ звучит следующим образом:

*при заданных:*

- местах расположения действующих АЗС;
- множестве потенциальных мест размещения строящихся АЗС;
- параметрах потенциальных площадок размещения;
- интенсивности движения автотранспорта по автотрассе в рассматриваемых точках;
- средней доле автотранспорта, заходящего на заправку из общего потока;

- оценочной структуре потребления топлива по видам топлива;
- федеральных программах развития электромобильного транспорта;
- природно-климатических условиях, влияющих на потребность АЗС в тепловой и электрической энергии в точках размещения строящихся и действующих объектов, с дифференциацией по месяцам года;
- информации о технических энергетических потенциалах низкопотенциальных источников тепла, энергии ветра и солнца в точках размещения строящихся и действующих АЗС с дифференциацией по месяцам года;

– показателях экологической ситуации в точках размещения строящихся АЗС и составе реципиентов в зоне их влияния;

– технико-экономических, экологических и других характеристиках имеющегося на рынке технологического, топливозаправочного, электрозаправочного и энергетического оборудования, пригодного для использования на строящихся и реконструируемых АЗС;

– технико-экономических характеристиках зданий и сооружений, которые могут быть использованы при строительстве АЗС в точках их потенциального размещения;

– технико-экономических, технологических, территориальных, экологических, финансовых и других ограничениях,

*выбрать:*

– точки (площадки) размещения новых строящихся АЗС топливных и электрических автомобилей с энергоснабжением АЗС на основе ВИЭ;

– действующие АЗС, на которых традиционные системы энергообеспечения будут заменены на системы, использующие ВИЭ, и для заправки электромобилей будет установлено специализированное оборудование;

– ВИЭ существующая централизованных источников электрической и тепловой энергии (генерирующих мощностей), тип энергетических объектов, их установленную мощность, вид используемого возобновляемого энергетического ВИЭ;

– виды топлива, которыми будут заправлять автомобили на строящихся АЗС;

– виды, мощность и количество топливозаправочного, электрозаправочного, энергетического и другого оборудования, а также резервуаров для хранения топлива, используемых для оснащения строящихся АЗС;

– виды, мощность и количество электрозаправочного, энергетического и другого оборудования используемых для оснащения действующих АЗС

– характеристики основных и вспомогательных зданий и сооружений строящихся АЗС;

– годовые объемы заправки топливом;

– годовые объемы заправки электрической энергией;

– годовые объемы расхода электрической энергии на обслуживание АЗС;

– инвестиции в строительство и реконструкцию АЗС в рамках программы развития региональной сети автозаправочных станций с системами энергоснабжения на основе ВИЭ;

– операционные затраты, связанные с эксплуатацией построенных АЗС и систем заправки электромобилей и энергоснабжения реконструированных АЗС;

– срок окупаемости инвестиций в реализацию программы развития региональной сети автозаправочных станций с системами энергоснабжения на основе ВИЭ

*обеспечивающие:*

максимум интегрального эффекта (чистого дисконтированного дохода) от инвестирования средств в программу развития региональной сети автозаправочных станций с системами энергоснабжения на основе ВИЭ.

Исходя из специфики объекта и изложенной выше постановки задачи для ее решения предлагается использовать методы и модели частично целочисленного линейного программирования и существующие эффективные специализированные программные продукты, реализующие эти методы. Учитывая имеющиеся заделы в области разработки математических моделей для оптимального проектирования топливозаправочных станций и создания гибридных систем энергоснабжения, формирование на их основе моделей для решения сформулированной задачи вряд ли должно занять много времени.

Разрабатываемые модели и методы могут быть полезны администрации регионов и проектировщикам, действующим в сфере совершенствования топливо- и электрозаправочной инфраструктуры автотранспортной отрасли, при решении задач энерго- и ресурсосбережения и активизации развития электромобильного и гибридного транспорта на территории Российской Федерации.

#### Список литературы

1. Глушкова Д.В., Ермоленко Б.В. Гибридные системы электро- и теплоснабжения автономных автозаправочных станций. МКХТ-2017: XIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии, Москва, Россия, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 16 – 20 октября 2017 г. том 31, № 9, с. 71-74.

УДК 338:502.3

Ермошкина А.Н., Ермоленко Б.В.

## ЗАДАЧА ОПТИМАЛЬНОГО ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ РЕГИОНАЛЬНОГО БИОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА

**Ермошкина Анна Николаевна**, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, email: [anna-ermoshkina@mail.ru](mailto:anna-ermoshkina@mail.ru)

**Ермоленко Борис Викторович**, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*На основании анализа объемов образования отходов животноводства на территории Российской Федерации, их негативного воздействия на окружающую среду и уровня энергетического потенциала образующихся биоотходов сформулирована задача оптимального эколого-экономического проектирования региональных биогазовых энергетических комплексов на стадии обоснования инвестиций. Предложено решать сформулированную задачу с применением методов и моделей частично целочисленного линейного программирования. Приведено описание блочной структуры разработанной экономико-математической модели.*

**Ключевые слова:** отходы животноводства, воздействие на окружающую среду, биогазовый энергетический комплекс, переработка отходов, биогаз, тепловая энергии, электроэнергетики, биоудобрения, экономико-математическая модель

## OBJECTIVE OPTIMAL ECOLOGICAL DESIGN OF REGIONAL ECONOMIC BIOENERGY COMPLEX FOR PROCESSING ANIMAL WASTE

Ermoshkina A.N., Ermolenko B.V

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

*Based on the analysis of the volume of the formation of livestock wastes on the territory of the Russian Federation, their negative impact on the environment and the level of the energy potential of the biowaste formed, the task of optimal ecological and economic design of regional biogas energy complexes at the investment justification stage is formulated. It is proposed to solve the formulated problem using methods and models of partially integer linear programming. The block structure of the developed economic-mathematical model is described.*

**Keywords:** livestock waste, environmental impact, biogas energy complex, waste treatment, biogas, thermal energy, electricity, biofertilizer, economic-mathematical model

Одним из перспективных и активно развивающихся во многих странах мира направлений возобновляемой энергетики является использование энергии биомассы, которая включает в себя отходы животноводства, растениеводства и пищевой промышленности. С экологической точки зрения, отходы животноводства являются более агрессивными по своему воздействию на окружающую среду, чем остальные виды упомянутых выше отходов. Свиной навоз и куриный помет в свежем состоянии относятся к III классу опасности. Класс опасности свежего и перепревшего навоза крупного рогатого скота - IV и V соответственно [1]. В процессе долгосрочного хранения этих отходов оказывается негативное воздействие на окружающую среду. В атмосферу выделяются такие парниковые газы, как метан  $\text{CH}_4$  и оксид (закись) азота  $\text{N}_2\text{O}$ . Стоки, содержащие навоз, являются источниками передачи более 100 видов возбудителей болезней инфекций животных и человека. Хранение навоза и помета связано со значительным отторжением земель из сельскохозяйственного пользования.

По данным Всероссийского научно-исследовательского, конструкторского и проектно-технологического института органических удобрений и торфа (ВНИПТИОУ), в Российской Федерации функционирует более 160 крупных животноводческих хозяйств, свиноккомплексов и птицефабрик с бесподстильным содержанием. Ежедневно каждая корова производит в среднем 40 кг навоза, свинья - 10 кг, бройлер - 100 г. Каждый день только на этих крупных объектах в стране образуется более 450 тысяч тонн помета, навоза и загрязненных сточных вод, более половины которых не используется. Только один свиноводческий комплекс с содержанием около 100 тыс. голов производит от 600 до 1000 т (при условиях использования гидросмыва) навозных стоков в сутки, что равносильно загрязнению, которое производит город с населением 400-500 тыс. человек. Под хранение навоза в настоящее время занято более 1 млн га земли, площади, равной почти половине территории Московской области.

За рубежом широкое распространение получила переработка биологических отходов

животноводства. В реакторе биогазовой установки происходит брожение навозных стоков, в процессе брожения выделяется биогаз, который используется для производства электрической и тепловой энергии. Образующаяся переброженная масса является высококачественным органическим удобрением. Удобрение лишено нитритов, семян сорняков, патогенной микрофлоры, яиц гельминтов и специфических запахов, которые содержатся в навозе, и обеспечивает повышение урожайности на 10–20 % [2].

Россия обладает большим энергетическим потенциалом отходов животноводческого сектора. По оценке, проведенной в 2014 году, годовой

топливный технический потенциал отходов животноводства составляет 14,61 млн тонн условного топлива, электроэнергетический потенциал – 40362 млн кВт·час и теплоэнергетический потенциал – 70 млн Гкал. На рис. 1 показано, как распределяется этот энергетический потенциал по федеральным округам Российской Федерации.

При использовании энергетического потенциала биологических отходов решается и задача ресурсосбережения. Результаты оценки потенциала ресурсосбережения на территории России представлены на рис.2.



Рис. 1. Энергетический потенциал отходов животноводства



Рис. 2. Потенциал ресурсосбережения отходов животноводства

Однако, к сожалению, в настоящее время потенциал отходов животноводства в нашей стране практически не используется. В России действующих биогазовых электростанций – считанные единицы, хотя среди них уже есть успешно работающие. Первый российский реактор был запущен в 2009 году в деревне Дошино Калужской области. Позднее в Белгородской области построили биогазовые станции «Байнцуры» на базе свиноводческого комплекса, а затем в 2012 году – станцию «Лучки», энергетическая мощность которой к 2017 году достигла 3,6 МВт.

Необходимость решения стоящих перед страной проблем в области экологии и ресурсосбережения делает актуальной задачу разработки эффективных региональных программ развития биогазовых когенерационных энергетических станций в регионах с высоким энергетическим потенциалом

отходов животноводства. Учитывая целесообразность включения в программу не только имеющихся в регионе крупных животноводческих хозяйств, но и размещенных в разных точках достаточно обширной территории многочисленных мелких источников образования биоотходов, задача разработки такой программы становится достаточно сложной и многовариантной. Для формирования программы и выбора оптимальных направлений инвестирования средств в ее реализацию предлагается использовать экономико-математические модели и методы частично целочисленного линейного программирования. Модель должна включать в себя математическое описание потенциальных поставщиков биоотходов, производителей биогаза, электрической и тепловой энергии и биоудобрений, а также потребителей этих видов продукции. Важнейшими элементами модели

является описание материальных и финансовых потоков.

С учетом изложенного выше задача разработки региональной программы развития биогазовых когенерационных энергетических станций может быть сформулирована как задача оптимального эколого-экономического проектирования регионального биоэнергетического комплекса на стадии обоснования инвестиций. Формулировка такой задачи имеет следующий вид:

*При заданных:*

- множестве видов биологических отходов животного происхождения, которые могут доставляться на биогазовые станции для переработки;
  - максимально возможных объемах поставки биологических отходов их различными потенциальными поставщиками;
  - множестве потенциальных площадок размещения биогазовых энергетических станций;
  - множестве потенциальных технологий переработки биоотходов в биогаз, производства электрической, тепловой энергии и биоудобрений на биогазовых энергетических станциях;
  - множестве видов и технико-экономических характеристиках технологического и энергетического оборудования, которое может быть использовано на биогазовых станциях для реализации выбранных технологий;
  - потребности различных потенциальных потребителей в тепловой и электрической энергии, вырабатываемой на биогазовых станциях проектируемого комплекса;
  - потребности различных потенциальных потребителей в биоудобрениях, производимых на биогазовых станциях проектируемого комплекса;
  - ограничениях на финансовые возможности инвесторов
- определить*
- места размещения биогазовых станций;
  - технологии переработки отходов животного происхождения и конкретное технологическое оборудование для производства биогаза и биоудобрений на различных биогазовых станциях;
  - технологии производства тепловой и электрической энергии из биогаза и конкретное энергетическое оборудование;
  - объемы производства тепловой, электрической энергии и биоудобрений на различных биогазовых станциях;
  - потребителей продукции биогазовых станций и объемы поставок (сбыта)

тепловой, электрической энергии и биоудобрений различным потребителям;

– объемы инвестиций и направления инвестирования средств,

*обеспечивающие*

максимальный интегральный эффект (максимум чистого дисконтированного дохода) от реализации разрабатываемой региональной программы развития биогазовых когенерационных энергетических станций.

В составе биогазовых станции, входящих в комплекс, в качестве объектов математического описания выступают:

1. Отделение приема и усреднения биологических отходов (навоза) по количественно-качественным параметрам с оборудованием для отделения посторонних включений, гомогенизации, измельчения и подачи навоза на дальнейшую обработку.
2. Отделение анаэробного сбраживания навоза с использованием метантенков.
3. Отделение обработки сброженной навозной массы на оборудовании для ее разделения и обезвоживания с получением жидких и гранулированных органических удобрений.
4. Отделение хранения (склад) жидких и гранулированных биологических удобрений.
5. Отделение подготовки для использования и хранения (в газгольдерах) биогаза.
6. Отделение производства тепловой и электрической энергии - мини-ТЭЦ.
7. Автотранспортное хозяйство – автотранспорт, гараж, ремонтные мастерские, автомойка.
8. Административно-хозяйственно-бытовой блок.

Основные материальные потоки, которые будут рассматриваться в модели это потоки: биологических отходов, являющихся сырьем для производства продукции на биогазовой станции, биогаз, жидкие биоудобрения, гранулированные биоудобрения, электрическая энергия и тепловая энергия.

Разработанная для решения сформулированной задачи модель частично-целочисленного линейного программирования состоит из системы ограничений, задающей область допустимых решений задачи, и функционала.

Структура основных блоков математического описания области допустимых решений задачи и функционала представлена ниже.

#### **Блок 1. Потребность в продукции биогазовых станций**

1. Потребность в жидких биоудобрениях
2. Потребность в твердых гранулированных биоудобрениях
3. Потребность в электрической энергии

4. Потребность в тепловой энергии

**Блок 2. Обеспечение биогазовых станций биотходами**

1. Объемы поставок биотходов
2. Ограничение на возможности поставки биотходов
3. Ограничение на объемы переработки биотходов на биогазовой станции

**Блок 3. Производство биогаза и биоудобрений на биогазовой станции**

4. Прием, хранение и усреднение поступающих на станцию биологических отходов.
5. Выбор типа и мощности основного технологического оборудования по переработке биологических отходов
6. Производство биогаза
7. Выбор типа и мощности основного технологического оборудования по переработке сброженной навозной массы
8. Производство жидких биоудобрений
9. Производство твердых (гранулированных) биоудобрений
10. Хранение готовых жидких и гранулированных биологических удобрений

**Блок 4. Производство тепловой и электрической энергии из биогаза**

1. Часовая выработка электрической и тепловой энергии на биогазовых станциях
2. Выбор типа и мощности паротурбинных установок для производства электрической и тепловой энергии
3. Объемы производства электрической и тепловой энергии на паротурбинных установках
4. Выбор типа и мощности газотурбинных установок для производства электрической и тепловой энергии
5. Объемы производства электрической и тепловой энергии на газотурбинных установках
6. Выбор типа и мощности газовых микротурбинных установок для производства электрической и тепловой энергии
7. Объемы производства электрической и тепловой энергии на газовых микротурбинных установках.
8. Выбор типа и мощности газопоршневых установок для производства электрической и тепловой энергии
9. Объемы производства электрической и тепловой энергии газопоршневыми

установками. Выбор типа и мощности газопоршневых установок

10. Условия выбора типов, количества и мощности когенерационных установок, размещаемых на биогазовых станциях

11. Месячный и годовой объемы производства электрической и тепловой энергии на биогазовых станциях

12. Количество электрической и тепловой энергии, уходящее с биогазовых станций потребителям

**Блок 5. Расход биогаза на производство электрической и тепловой энергии**

1. Потребность в биогазе
2. Удовлетворение потребности в биогазе
3. Запас биогаза для производства электрической и тепловой энергии.

**Блок 6. Инфраструктура биогазовых станций**

1. Количество и типоразмеры автотранспортных средств для обслуживания перевозки биотходов
2. Хозяйственно-бытовые здания
3. Трубопровод для передачи тепловой энергии

**Блок 7. Финансово-экономические ограничения**

Объем инвестиций в биогазовый комплекс  
Ограничение на объем инвестируемых средств  
Операционные (текущие) затраты биогазового комплекса  
Доход от реализации продукции биогазового комплекса

Ограничения на срок окупаемости инвестиций

**Функционал задачи оптимального проектирования биогазового комплекса**

1. Доход от реализации продукции
2. Операционные затраты
3. Инвестиции в проект
4. Наполнение модели конкретной информацией позволяет решить оптимизационную задачу с применением методов частично-целочисленного линейного программирования и эффективных специализированных программных продуктов, реализующих эти методы.

**Список литературы**

1. Об утверждении федерального классификационного каталога отходов (с изменениями на 28 ноября 2017 года): Приказ Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 22 мая 2017 года N 242. – М.: ФГБУ Редакция Российской газеты. – 2017.
2. Баадер, В. Биогаз: теория и практика [Текст] / В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер. – М.: Колос, 1982. – 148 с.

УДК: 504.3.054

Черкащенко Е. А., Ермоленко Б. В.

## ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦЕНТРАЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

**Черкащенко Екатерина Александровна**, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, email: [ek.cher@mail.ru](mailto:ek.cher@mail.ru)

**Ермоленко Борис Викторович**, к.т.н., доцент, доцент кафедры промышленной экологии Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*На основании анализа современного состояния энергетической отрасли сформулирована задача эколого-экономической оптимизации проектов развития централизованных систем энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии. Предложено решать сформулированную задачу с применением методов и моделей частично целочисленного программирования. Рассмотрена структура разработанной экономико-математической модели.*

**Ключевые слова:** производство электроэнергии, износ оборудования, расход топлива, загрязнение атмосферы, централизованные системы энергоснабжения, возобновляемые источники энергии, эколого-экономическое проектирование, экономико-математическая модель

## ECOLOGICAL-ECONOMIC DESIGN OF CENTRALIZED ENERGY SUPPLY SYSTEMS USING RENEWABLE ENERGY SOURCES

Cherkashchenko E.A., Ermolenko B.V.

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

*Based on the analysis of the current state of the energy industry, the task of ecological and economic optimization of projects for the development of centralized energy supply systems using renewable energy sources is formulated. It is proposed to solve the formulated problem using methods and models of partially integer programming. The structure of the developed economic-mathematical model is considered.*

**Keywords:** power generation, equipment wear, fuel consumption, air pollution, centralized energy supply systems, renewable energy sources, environmental and economic design, economic and mathematical model

Непосредственная зависимость качества человеческой жизни от потребления энергии, с одной стороны, и один из наиболее значительных вкладов энергетической отрасли в общее негативное воздействие на окружающую среду, с другой стороны, ставят энергетику на одно из первых мест в решении задач устойчивого развития экономики. В Российской Федерации со времен СССР преобладающей формой электроснабжения (около 90 %) является централизованная форма, реализуемая в виде Единой Энергетической Системы (ЕЭС). В электроэнергетический комплекс ЕЭС входит около 700 электростанций мощностью свыше 5 МВт каждая. На начало 2018 г. общая установленная мощность электростанций ЕЭС России составила 239,8 ГВт. Сетевое хозяйство единой энергосистемы насчитывает более 10 700 линий электропередачи класса напряжения 110 – 1150 кВ общей протяженностью 2614 тыс. км. В Российской Федерации в 2017 году было произведено 1053,9 миллиардов кВт·час электрической энергии [1]. В том числе 611,34 млрд. кВт·ч (около 65 %) энергии выработано тепловыми электрическими станциями, использующими ископаемое органическое топливо. В 2016 году при производстве на ТЭС 614,35 млрд. кВт·ч было израсходовано 163,5 млрд. м<sup>3</sup> природного и

попутного газа, 111,5 млн т – угля и 3,2 млн т нефтетоплива [2]. В результате сжигания топлива в атмосферу было выброшено около 1175 тыс. т оксида азота, 1330 тыс. т диоксида серы, 1195 тыс. т оксида углерода, 33 тыс. т углеводородов с учетом ЛОС и 907 тыс. т твердых веществ. Сжигание органического топлива явилось причиной попадания в атмосферу 1560 млн т CO<sub>2</sub>-экв. парниковых газов, что составляет около 60 % от общероссийских показателей.

Высокий уровень потребления топлива и негативного воздействия на окружающую среду в значительной степени определяется низкой эффективностью работы генерирующего оборудования, электрических и тепловых сетей, нормативный срок службы большинства из которых – 25 лет, уже давно превышен. Так распределение генерирующих мощностей по срокам эксплуатации, а, следовательно, по степени износа, характеризуется следующими цифрами: срок эксплуатации не более 10 лет – 15 %, от 11 до 12 лет – 6 %, от 21 до 30 лет – 19 %, от 31 – 40 лет – 26 %, от 41 до 50 лет – 22 % и более 50 лет – 12 %. Количество линий электропередачи напряжением ≥ 110 кВ, прослуживших более 50 лет, составило около 18% от общей их протяженности. Физический износ сетевого оборудования достигает 75-80% при

крайне высоком его моральном износе. В 2017 году выведено из эксплуатации изношенное генерирующее оборудование электростанций суммарной мощностью 1,43 ГВт, т.е. не более 0,75 % установленной мощности электростанций страны. Ввод новой мощности на электростанциях ЕЭС России – 3,6 ГВт. Серьезным фактором, влияющим на увеличение расхода топлива и загрязнение окружающей среды, является и дефицит энергии в отдельных регионах страны, частично покрываемый за счет импорта электрической энергии из других региональных энергосистем с большими потерями при передаче энергии по линиям электропередачи.

Все это делает актуальной задачу развития региональных систем централизованного энергоснабжения на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Ориентация на ВИЭ позволят создать новые генерирующие мощности, исключая энергетическое использование ископаемых углеводородов, а, следовательно, и избежать локального и глобального загрязнения атмосферы продуктами их сгорания. Сэкономленное органическое топливо является ценнейшим химическим сырьем, из которого намного выгоднее производить широкий спектр полезных продуктов высших переделов, чем сжигать для производства технологического тепла. С учетом этого задачу развития систем централизованного энергоснабжения можно сформулировать как задачу эколого-экономического проектирования таких систем. Первым и важнейшим этапом решения этой задачи является выбор и обоснование направления инвестирования средств.

Задача эколого-экономического проектирования эффективных централизованных систем энергоснабжения на основе энергии ветра, солнца или биоресурсов на стадии обоснования инвестиций может быть сформулирована следующим образом:

*При заданных:*

- множестве потенциальных мест и условий присоединения проектируемых объектов к энергосистеме, потребности в электрической и тепловой энергии;
- параметрах потенциальных площадок размещения генерирующих мощностей;
- картах-схемах потенциальных районов размещения производителей энергии;
- видах и экономических потенциалах различных ВИЭ на территории региона;
- природно-климатических условиях районов размещения энергетических объектов, определяющих возможности использования каждого из видов ВИЭ;
- экологической ситуации в потенциальных точках размещения проектируемых объектов и составе реципиентов в зоне их влияния;
- технико-экономических, экологических и других показателях строительства и эксплуатации энергетических объектов на основе ВИЭ и предприятий по подготовке биотоплив из биологических отходов;

– технико-экономических, технологических, территориальных, экологических, финансовых и других ограничениях.

*выбрать:*

– точки (площадки) размещения новых централизованных источников электрической и тепловой энергии (генерирующих мощностей), тип энергетических объектов, их установленную мощность, вид используемого возобновляемого энергетического ВИЭ;

– виды, типы, количество и способы размещения применяемых энергетических установок и другого оборудования на каждом из проектируемых объектов с учетом выбранного вида ВИЭ;

– характеристики основных и вспомогательных зданий и сооружений проектируемых объектов;

– схемные решения присоединения новых энергетических объектов к энергосистеме региона;

– площадки размещения новых предприятий по переработке (предварительной подготовке) древесных и сельскохозяйственных отходов в биотопливо;

– схемы снабжения новых тепловых электрических станций биотопливом;

– объёмов инвестиций, необходимых для строительства каждого из объектов и реализации всех разрабатываемых предложений по развитию энергосистемы;

*обеспечивающие*

минимум интегральных затрат на строительство и эксплуатацию систем централизованного энергообеспечения с использованием ВИЭ (максимум чистого дисконтируемого дохода) или выполнение иного заданного инвестором критерия эффективности.

Задача инвестиционного проектирования централизованных систем энергоснабжения на основе ВИЭ достаточно сложна и вряд ли может быть эффективно решена без использования математических методов и моделей. Учитывая специфику задачи и наличие эффективного специализированного программного обеспечения имеет смысл ориентироваться на методы и модели частично целочисленного линейного программирования.

При наличии жестких ограничений на объем текста статьи отсутствует возможность подробного описания основных ограничений и функционала разработанной экономико-математической модели. Ниже приводится лишь блочная структура модели, позволяющая ознакомиться с составом математического описания проектируемого объекта.

Модель частично-целочисленного линейного программирования состоит их системы ограничений, задающей область допустимых решений задачи и функционала.

*Область допустимых решений* может быть представлена из следующих девяти укрупненных блоков:

Блок 1. Передача электроэнергии от проектируемых электростанций в энергосистему.

Блок 2. Производство электрической энергии на ветровой электростанции (ВЭС).

Блок 3. Производство электрической энергии на солнечной фотоэлектрической станции (ФЭС).

Блок 4. Производство электрической энергии на тепловой электростанции (ТЭС).

Блок 5. Инвестиции.

Блок 6. Операционные затраты.

Блок 7. Доход от реализации электрической энергии.

Блок 8. Финансовые ограничения.

Блок 9. Ограничения на переменные.

В качестве *функционала задачи* используется показатель чистого дисконтированного дохода (интегрального эффекта) от инвестирования средств в развитие системы энергоснабжения.

Структура основных блоков области допустимых решений задачи и функционала представлена ниже.

### **Блок 1. Передача электроэнергии от проектируемых электростанций в энергосистему**

1. Ограничения на электрическую нагрузку при приеме энергии в точке подключения проектируемых электростанций к энергосистеме.

2. Условия выбора типа строящейся линии электропередачи для транспортировки электрической энергии от ее производителя до точки подключения к энергосистеме.

3. Воздействие на окружающую среду в процессе строительства и эксплуатации ЛЭП.

4. Определение максимальной внешней нагрузки электростанции для транспортировки энергии в энергосистему по ЛЭП.

### **Блок 2. Производство электрической энергии на ветровой электростанции**

1. Выбор мощности, типа, количества и схемы размещения ветроустановок (ВЭУ) проектируемой ВЭС с учетом их технических характеристик, значений коэффициентов использования установленной мощности в различные месяцы года, розы ветров, специфики используемой территории.

2. Ограничения на размещение ветроэнергетических установок на выделенном земельном участке.

3. Выбор типа и оборудования проектируемой подстанции.

4. Ограничения, связанные с воздействием процессов строительства и эксплуатации ВЭС на компоненты окружающей среды.

5. Производство электроэнергии на ВЭС с учетом изменения вероятностных характеристик скоростей ветра в течение года.

### **Блок 3. Производство электрической энергии на солнечной фотоэлектрической станции**

1. Выбор мощности, типа, количества и способа ориентации фотоэлектрических панелей (ФЭП) проектируемой ФЭС с учетом их технических

характеристик, значений коэффициентов использования установленной мощности в различные месяцы года, специфики используемой территории.

2. Ограничения на размещение фотоэлектрических панелей на выделенном земельном участке.

3. Выбор типа и оборудования проектируемой подстанции.

4. Ограничения, связанные с воздействием процессов строительства и эксплуатации ФЭС на компоненты окружающей среды.

5. Производство электроэнергии на ФЭС с учетом изменения вероятностных характеристик инсоляции в течение года.

### **Блок 4. Производство электрической энергии на тепловой электростанции**

1. Выбор типа, мощности, количества и оборудования проектируемой ТЭС.

2. Выбор вида используемого топлива (биотоплива).

3. Определение потребности ТЭС в топливе.

4. Выбор поставщиков топлива.

5. Выбор элементов инфраструктуры проектируемой тепловой электрической станции.

6. Ограничения, связанные с размещением ТЭС на выделенном земельном участке.

7. Ограничения, связанные с воздействием процессов строительства и эксплуатации ТЭС на компоненты окружающей среды.

8. Годовое производство электрической и тепловой на проектируемой ТЭС.

### **Блок 5. Инвестиции**

1. Инвестиции в строительство линий электропередач:

– капитальные затраты, непосредственно связанные со строительством ЛЭП,

– затраты, связанные с использованием земель в процессе строительства ЛЭП,

– экологические платежи за загрязнение атмосферы, водных объектов и размещение отходов в процессе строительства ЛЭП,

– компенсационные платежи за негативное воздействие на растительный и животный мир в процессе строительства ЛЭП.

2. Инвестиции в строительство ветровых электростанций:

– капитальные затраты, непосредственно связанные с приобретением оборудования, строительством ВЭС и электрической подстанции,

– затраты, связанные с использованием земель в процессе строительства ВЭС,

– экологические платежи за загрязнение атмосферы, водных объектов и размещение отходов в процессе строительства ВЭС,

– компенсационные платежи за негативное воздействие на растительный и животный мир в процессе строительства ВЭС.

3. Инвестиции в строительство солнечных фотоэлектрических станций:

- капитальные затраты, непосредственно связанные с приобретением оборудования, строительством ФЭС и электрической подстанции,
- затраты, связанные с использованием земель в процессе строительства ФЭС,
- экологические платежи за загрязнение атмосферы, водных объектов и размещение отходов в процессе строительства ФЭС,
- компенсационные платежи за негативное воздействие на растительный и животный мир в процессе строительства ФЭС.

4. Инвестиции в строительство тепловых электрических станций:

- капитальные затраты, непосредственно связанные с приобретением оборудования, строительством основных и вспомогательных зданий и сооружений ТЭС,
- затраты, связанные с использованием земель в процессе строительства ТЭС,
- экологические платежи за загрязнение атмосферы, водных объектов и размещение отходов в процессе строительства ТЭС,
- компенсационные платежи за негативное воздействие на растительный и животный мир в процессе строительства ТЭС.

5. Инвестиционный стимулирующий механизм.

#### **Блок 6. Операционные затраты**

1. Суммарные операционные затраты.
2. Затраты на эксплуатацию линий

электропередачи:

- затраты на содержание и эксплуатацию сооружений ЛЭП,
- затраты на использование земельных ресурсов.

3. Затраты на эксплуатацию ветроэлектрических станций:

- затраты на содержание и эксплуатацию ветроэнергетических установок,
- затраты на содержание и эксплуатацию электрической подстанции ВЭС,
- затраты на использование земельных ресурсов.

4. Затраты на эксплуатацию фотоэлектрических станций:

- затраты на содержание и эксплуатацию фотоэлектрических панелей,

- затраты на содержание и эксплуатацию электрической подстанции ФЭС,
- затраты на использование земельных ресурсов.

5. Затраты на эксплуатацию тепловых электрических станций:

- переменные составляющие текущих затрат,
- условно-постоянные составляющие текущих затрат.

#### **Блок 7. Доход от реализации электрической энергии**

1. Тарифные стимулирующие механизмы.
2. Доход от реализации электроэнергии, производимой на ВЭС.
3. Доход от реализации электроэнергии, производимой на ФЭС.
4. Доход от реализации электроэнергии, производимой на ТЭС.

#### **Блок 8. Финансовые ограничения**

1. Ограничение на срок окупаемости инвестиций.
2. Ограничения на объемы инвестируемых средств.

#### **Функционал задачи**

1. Доход от реализации электрической энергии.
2. Операционные затраты.
3. Инвестиции в проект.

Разработанная математическая модель сформирована в виде системы линейных алгебраических уравнений и неравенств с действительными, бинарными и целочисленными переменными. Модель может быть использована для разработки программ развития возобновляемой энергетики в районах с централизованным энергообеспечением.

#### **Список литературы**

1. Отчет о функционировании ЕЭС России в 2017 году. Системный оператор ЕЭС. [http://so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2018/ups\\_rep2017.pdf](http://so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2018/ups_rep2017.pdf) (дата обращения: 03.05.2018).
2. Отчет о функционировании ЕЭС России в 2016 году. Системный оператор ЕЭС. [http://so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2017/ups\\_rep2016.pdf](http://so-ups.ru/fileadmin/files/company/reports/disclosure/2017/ups_rep2016.pdf) (дата обращения: 03.05.2018).

УДК 504.064.2.001.18

Григорьева М.С., Тихонова И.О.

## АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ УГЛЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ И ЕЁ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

**Григорьева Мария Сергеевна**, обучающийся факультета биотехнологии и промышленной экологии, кафедры промышленной экологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева marilove20562@mail.ru

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

*В статье представлена тенденция развития угольной промышленности России в период с 2011 по 2016 год, включая добычу угля и обогащение каменного угля, антрацита и бурого угля (лигнита) в РФ. Отслеживается значительное увеличение объема добычи угля в России. Также рассмотрены приоритетные экологические аспекты негативного воздействия угольной промышленности на компоненты окружающей среды.*

**Ключевые слова:** добыча угля, обогащение угля, экологические аспекты.

## ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF THE COAL MINING INDUSTRY AND ITS IMPACT ON THE ENVIRONMENT

Grigoreva M. S., Tikhonova I. O.

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

*The article presents the development trend of the Russian coal industry in the period from 2011 to 2016, including coal mining and enrichment of coal, anthracite and brown coal (lignite) in the Russian Federation. A significant increase in coal production in Russia is being monitored. Priority environmental aspects of the negative impact of the coal industry on environmental components are also considered.*

**Keywords:** coal reserves, coal mining, environmental aspects.

Угольная промышленность всегда являлась базовой отраслью экономики России. Россия обладает мощной сырьевой базой углей, занимая по количеству запасов (274 млрд. т) второе место в мире после США. Большая часть прогнозных ресурсов локализована в пределах имеющихся в стране угленосных бассейнов, однако имеются ресурсы для наращивания сырьевой базы углей и за их пределами [1].

Угольное топливо используется главным образом для производства электроэнергии. 44% всей производимой в мире электроэнергии вырабатывается путем сжигания угля, а в основных угледобывающих регионах мира эта цифра достигает 96%. Однако в РФ значение угля в производстве электроэнергии продолжает снижаться, что связано с широким использованием в качестве сырья для производства энергии природного газа. Если в середине 50-х годов удельный вес угля в топливном балансе страны составлял 59%, то к началу 80-х годов он снизился до 20%, а к настоящему времени составляет около 15%. В 2015 г. объем потребления угля в РФ составил 197,5 млн т. К основным потребителям углям относятся: электростанции (114,2 млн т); коксохимические заводы (36 млн т); население (23,4 млн т). Несмотря на это, развитие угледобычи продолжает оставаться приоритетным направлением в развития топливно-энергетического комплекса России, прежде всего благодаря преобладающим размерам запасов угля по сравнению с другими энергоносителями - газом, нефтью и ядерным топливом [2].

В настоящее время угольная промышленность представлена 86 шахтами и 129 разрезами, четвертая часть из которых введена после 2000 г., более 70 % угледобычи сегодня обеспечивают шахты и разрезы со среднегодовой мощностью соответственно 1,6 и 3,0 млн. тонн. В 2015 году добычу угля в Российской Федерации осуществляли 191 угольное предприятие, в т.ч. 60 угольных шахт и 131 разрез. Совокупная производственная мощность угольных предприятий по добыче угля в 2015 году составляла 424,7 млн т [2], представлена в Таблице 1. В 2016 г. добыто 385,7 млн т (+11,7 млн т, +3,1% к 2015г.). Основная доля в добыче угля по Российской Федерации принадлежит Сибирскому федеральному округу (84,8% от общего объема добычи угля в России), а в основном угольном бассейне России - Кузбассе - добыча угля составила 228,1 млн т (+5,4% к 2015 году).

В соответствии с Критериями отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 28 сентября 2015 г. N 1029, предприятия, осуществляющие хозяйственную деятельность по добыче угля, включая добычу и обогащение каменного угля, антрацита и бурого угля (лигнита), относятся к объектам I категории и к областям применения наилучших доступных технологий.

Более 2/3 всего объема производства (154,3 млн т/год) приходится на фабрики мощностью более 4 млн т/год, а на фабрики мощностью менее 4 млн т/год приходится лишь 1/3 объема производства (78,8 млн т/год) (см. Рис. 1).

Таблица 1. Крупнейшие производители угля в России

Компания	Добыча угля, млн т		
	2014г.	2015г.	2016 г.
АО «СУЭК»	98,9	97,8	105,5
ОАО «УК «Кузбассразрезуголь»»	44,5	44,5	44,5
АО ХК «СДС-Уголь»	29,7	30,0	28,6
ОАО «Мечел-Майнинг»	23,2	23,2	23,2
Группа «ЕВРАЗ»	21,8	20,6	22,3
АО «Русский уголь»	13,6	14,4	13,6
ООО «Компания «Востсибуголь»»	12,1	13,0	13,1
ПАО «Кузбасская топливная компания»	10,6	11,0	11,7
ЗАО «Сибуглемет»	10,8	10,9	11,7
АО «Воркутауголь»	11,4	13,2	9,6
ИТОГО:	276,6	278,6	283,8

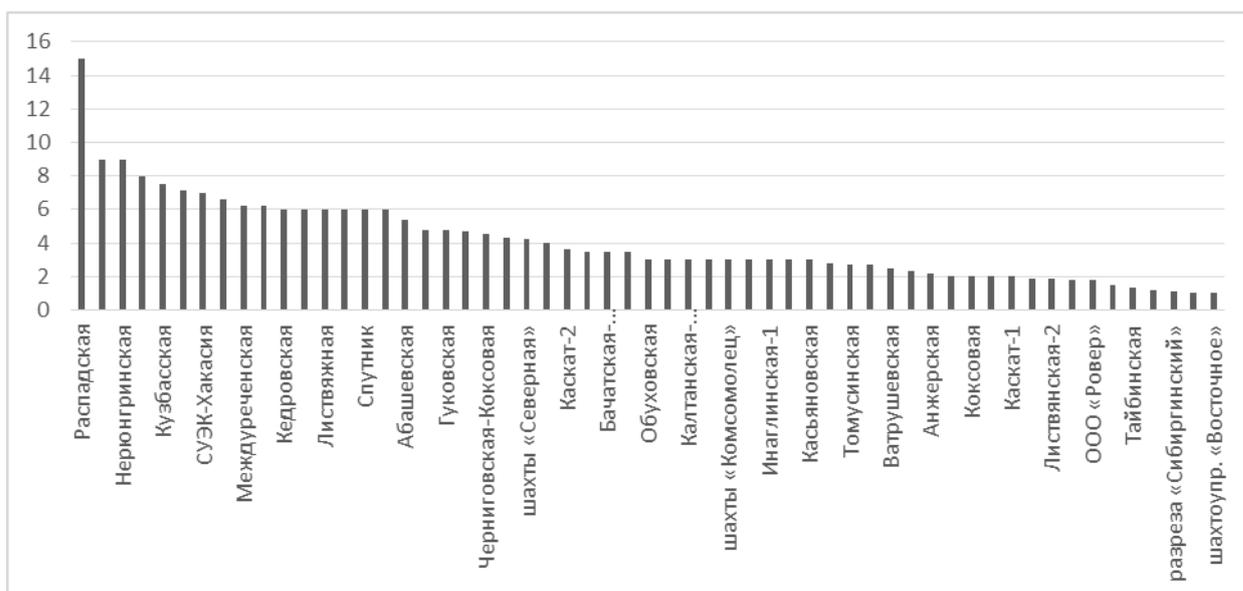


Рис. 1. Объемы производства углеобогащительных фабрик мощностью более 1 млн тонн/год

Объем переработки угля на обогатительных фабриках в 2015г. составил 180 млн тонн. К началу 2017г. в РФ имеется 61 крупная обогатительная фабрика, мощность обогатительных фабрик обычно менее 9 млн т/год, только Распадская обогатительная фабрика 15 млн т/год. Выпуск крупного коксующегося угля производится на 32 фабриках, каменного энергетического угля - на 28 фабриках, антрацита - на 5 фабриках, бурого угля - на 1 фабрике.

Однако в угледобывающей отрасли на данный момент существует комплекс проблем как технологических, так и природоохранных. Для многих регионов России добыча угля приводит к разрушению, а иногда и полному уничтожению естественных ландшафтов, изменению характера биологических и почвенно-геохимических процессов, а также трансграничному воздействию на сопредельные территории вследствие переноса загрязнителей с атмосферными осадками, поверхностными и подземными водами [3].

В рамках Лицензионных соглашений в части требований по охране окружающей среды недропользователи обязаны обеспечить ведение мониторинга состояния окружающей среды

(атмосфера, недра, водные объекты, почвы, биоресурсы) в пределах участка недр в течение всего периода его освоения в соответствии с проектом (программой), согласованной с соответствующими органами до начала промышленной добычи или строительства объектов инфраструктуры.

В настоящее время негативное воздействие угледобывающих предприятий на окружающую среду принято ассоциировать в основном с выбросом твердых веществ (пыли) в атмосферу, большими объемами сброса сточных вод в водные объекты, образованием и размещением крупнотоннажных отходов. Однако разработка угольного месторождения также оказывает непосредственное влияние на недра (включая грунты и горные породы), подземные воды, почвы, растительный и животный мир. Т.е. можно сделать вывод, что при разработке месторождения полезного ископаемого негативному воздействию подвергаются все компоненты окружающей среды.

По этой причине возникает необходимость проведения контроля экологического состояния окружающей среды в зоне влияния угледобывающего предприятия, которая не потеряла актуальности, так как сбор исходных данных,

обработка и анализ позволят оценить экологическую ситуацию и принять меры по предотвращению и минимизации негативного воздействия отвалов в угледобывающей отрасли. Нормативы качества окружающей среды должны соблюдаться на территориях объектов размещения отходов и в пределах их воздействия на окружающую среду. Нормативы качества окружающей среды определяются в следующих местах отбора проб:

а) для атмосферного воздуха и почв - на границе земельного участка, на котором расположен объект размещения отходов;

б) для поверхностных водных объектов - в месте выпуска сточных вод, поступающих с объекта размещения отходов в водный объект;

в) для подземных водных объектов - на границе земельного участка, на котором расположен объект размещения отходов, по направлению течения подземных вод.

Существует практика разработки стандартов горнодобывающих предприятий, регламентирующих в целом систему управления охраны окружающей среды или отдельные элементы этой системы (осуществление экологического мониторинга за компонентами окружающей среды, выполнение обязательств по рекультивации): например, СТП «Руководство по системе управления охраной окружающей среды», СТП «Производственный экологический контроль», СТП «Рекультивация нарушенных земель» и пр.

Основные требования к организации и проведению производственного экологического мониторинга изложены в ГОСТ Р 56059-2014 «Производственный экологический мониторинг.

Общие положения». Ключевыми элементами Программы мониторинга окружающей среды являются: 1) установление перечня объектов наблюдения (источники воздействия и компоненты окружающей среды, на которые будет оказано негативное воздействие); 2) определение перечня показателей контроля и их критериев; 3) выбор контрольных точек, в которых проводится отбор проб и наблюдение; 4) установление периодичности отбора проб.

Согласно Долгосрочной Программе развития угольной промышленности России на период до 2030 года, утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 21 июня 2014 г. №1099-р, запланировано повышение уровня промышленной и экологической безопасности в отрасли, причем на "Обеспечение экологической безопасности" запланировано выделение 134,2 млрд. рублей, из них – 3,9 млрд. рублей за счет бюджетных средств.

#### Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2015 году»

2. Министерство Энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/433> (дата обращения: 08.05.18).

3. Сборник инновационных решений по сохранению биоразнообразия для угледобывающего сектора [Текст] / Отв. Редакторы С.А. Шейнфельд, Ю.А. Манаков]. Кемерово, Новокузнецк: ИнЭКА, 2015. 208 с.

УДК 661.183.2

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

**ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ В АКТИВНЫЕ УГЛИ ОБОЛОЧЕК СЕМЯН МАНГО****Зин Мое**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Наинг Линн Сое**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Со Вин Мьинт**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Нистратов Алексей Викторович**, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Клушин Виталий Николаевич\***, д.т.н., профессор факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 Россия, e-mail: [klouch@muctr.ru](mailto:klouch@muctr.ru)\*

*Изыскание рациональных направлений утилизации отходов пищевых производств в виду их крупных масштабов имеет важное значение в Республике Союз Мьянма. Перспективное направление представляет в частности, переработка на активные угли отходов разделки плодов манго в виде оболочек их семян. В работе приведены материальные балансы стадий пиролиза таких отходов и активации водяным паром полученного карбонизата.. Охарактеризованы побочные продукты обеих операций.*

**Ключевые слова:** плоды манго, отходы, оболочки семян, активные угли, получение, побочные продукты.

**BY-PRODUCTS OF PROCESSING OF MANGO SEED SHELL IN ACTIVATED CARBON**

Zin Moe, Naing Linn Soe, Saw win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N.

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

*Researching rational ways of recycling food waste in view of its large scale is important in the Republic of the Union of Myanmar. In particular, the perspective direction is the processing of waste of mango fruits pieces into activated carbon in the form of shells of their seeds. The paper presents the material balances of the pyrolysis stages of such wastes and the steam activation of the resulting carbonated material. By-products of both operations are characterized.*

**Keywords:** Mango fruit, seed shell, obtaining activated carbon, by-products.

Производства различных соков, напитков, консервов и другой продукции при переработке на пищевых предприятиях Республики Союз Мьянма плодов манго сопряжено с образованием отходов, потенциально могущих служить сырьем для получения активных углей достаточно высокого качества, пригодных для очистки водных растворов от органических загрязняющих веществ и ионов ряда тяжелых металлов [1-3]. В работах [4-7] освещены условия пиролиза оболочек семян плодов одного из сортов манго (Yin Kwel), ценимого за особое сочетание сладкого и кислого оттенков вкуса [8], и активации полученного карбонизата водяным паром наряду с рядом технических характеристик целевых продуктов этих операций. Ниже изложены результаты изучения побочных продуктов этих операций, представляющие существенную значимость для реализации названного направления утилизации указанных отходов.

Сведения, характеризующие баланс между используемым в процессе пиролиза воздушно-сухим сырьем и результирующими этот процесс продуктами, представляет таблица 1.

Конденсат пиролиза представляет собой не расслаивающуюся при хранении, негорючую, обладающую резким неприятным запахом и мутную жидкость желтоватого цвета плотностью около 1,04 кг/дм<sup>3</sup>. Перегонка конденсата на фракции с использованием песчаной бани приводит к образованию при 90-115 °С

вторичного конденсата в объеме, составляющем ~66 % от начального.

**Таблица 1. Материальный баланс (% масс.) стадий пиролиза сырья**

Приход	Расход
Сырье:	Продукты:
Фрагменты оболочек семян манго 100	Карбонизат 24,8
	Конденсат 54,4
	Неконденсирующиеся газы 18,6
Итого: 100	Итого: 97,8*

\* Расхождение итогов статей прихода и расхода связано с допущениями, касающимися состава неконденсирующихся газов и принятыми согласно данным работ [9, 10].

Он также является негорючей мутной жидкостью, имеющей величину рН=3 и слабо окрашенной в желтый цвет. Остаток этой операции объемом ~30 % от конденсата не сокращается при дальнейшем повышении температуры и является непрозрачной темно-коричневой горючей жидкостью, обладающей хорошей адгезией к различным материалам. При остывании он превращается в смолообразный упругий материал черного цвета с блестящей поверхностью, температура плавления которого близка 75 °С.

Не конденсирующиеся в условиях охлаждения водой комнатной температуры газы пиролиза

горят при поднесении к ним открытого пламени. По итогам определений, проведенных с привлечением газовой хроматографии, в их составе присутствуют оксиды углерода наряду с метаном и водородом, как об этом свидетельствует информация рисунка 1 и таблицы 2. Особенностью этих газов является непостоянство их качественного и количественного состава в процессе нагревания сырья. Активацией полученного карбонизата водяным паром в условиях, охарактеризованных в работе [7], получен активный уголь. Баланс сырья и продуктов этой операции отражают данные таблицы 3.

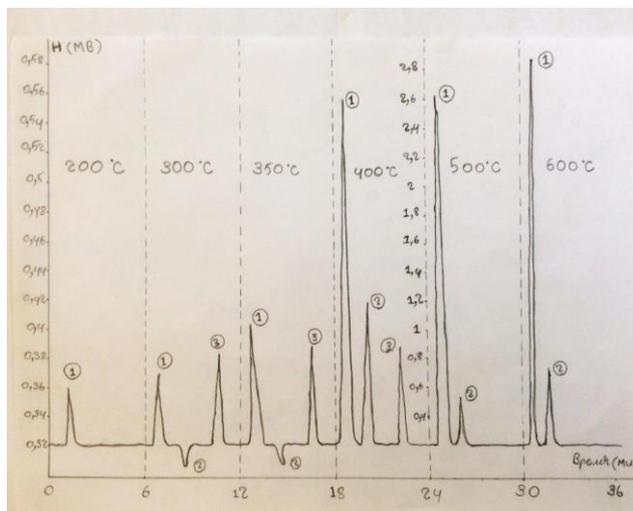


Рис. 1. Хроматограммы проб газов пиролиза оболочек семян манго

Таблица 2. Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 1 и доли газов в испытуемых пробах

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе, % об.	Массовая доля компонента в газах, г
1	2	3	4	5	6
200	1	H <sub>2</sub>	24	1	0,004
300	1	H <sub>2</sub>	26	1,02	0,007
300	2	CO	12	1	0,005
300	3	CO <sub>2</sub>	38	12,67	1,02
350	1	H <sub>2</sub>	64	1,3	0,005
350	2	CO	18,8	1	0,005
350	3	CO <sub>2</sub>	37	22,25	1,8
400	1	H <sub>2</sub>	254	1,8	0,007
400	2	CH <sub>4</sub>	134	5,89	0,172
400	3	CO <sub>2</sub>	26,5	15,64	1,2
500	1	H <sub>2</sub>	2075	23,37	0,085
500	2	CH <sub>4</sub>	177	12,79	0,375
500/60*	1	H <sub>2</sub>	2136	24,92	0,091
500/60*	2	CH <sub>4</sub>	41	1,8	0,0497

\* длительность изотермической выдержки 60 мин.

Таблица 3. Материальный баланс (% масс.) стадии активации карбонизата

Приход	Расход
Сырье:	Продукты:
Карбонизат оболочек семян манго 34,3	Активный уголь 13,7
Водяной пар 65,7	Конденсат 55,3
	Неконденсирующиеся газы 28,5
Итого: 100,0	Итого: 97,5*

\* Расхождение итогов статей прихода и расхода связано с допущениями, касающимися состава неконденсирующихся газов и принятыми согласно данных работы [11].

Конденсат, образующийся на стадии активации карбонизата водяным паром, является слабо мутной, негорючей и не расслаивающейся при хранении жидкостью с неярко выраженной желтоватой окраской плотностью очень близкой 1 кг/дм<sup>3</sup>, которой не свойствен неприятный запах. Ее перегонка на песчаной бане в интервале температур кипения 90-105 °С приводит к образованию вторичного конденсата с выходом ~99 % об., представляющего собой также мутную негорючую жидкость со слабым желтым оттенком и величиной рН = 3.

При поднесении к неконденсирующимся газам активации открытого пламени они не воспламеняются. Результаты их хроматографического анализа отражают данные рисунка 2 и таблицы 4.

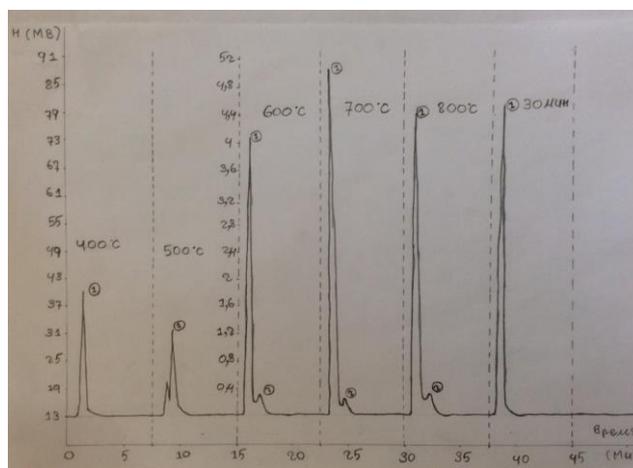


Рис. 2. Хроматограммы неконденсируемых газов активации

Таблица 4. Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 2 и доли газов в испытуемых пробах

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе, % об.	Массовая доля компонента в газах, г
1	2	3	4	5	6
400	1	H <sub>2</sub>	23	1	0,022
500	1	H <sub>2</sub>	17	0,8	0,018
600	1	H <sub>2</sub>	3866	68,98	1,539
600	2	CH <sub>4</sub>	163	10,53	1,85
700	1	H <sub>2</sub>	3902	67,06	1,5
700	2	CH <sub>4</sub>	153	9,09	2,04
800	1	H <sub>2</sub>	3917	67,23	1,5
800	2	CH <sub>4</sub>	145	7,63	1,363
800/30*	1	H <sub>2</sub>	2932	50,325	1

\* длительность изотермической выдержки 30 мин.

Как видно из представленных данных, в составе неконденсируемых газов активации присутствуют водород и метан, концентрации которых не постоянны в ходе этого процесса, как в качественном, так и в количественном отношении.

#### Список литературы

1. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum conditions for the removal of colour from waste water by mango seed shell based activated carbon // *Indian Journal of Science and Technology*, 2011, vol. 4, № 8, pp. 890-894.

2. Rai M.K., Shahi G., Meena V., Meena R., Chakraborty S., Rai B.N., Singh R.S. Preparation and characterization of activated carbon from mango seed kernel for heavy metal removal from aqueous solution [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/310369535> (дата обращения: 20.09.2017).

3. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Adsorption characteristics of mango (*Mangifera indica*) seed shell activated carbon for removing phenol from wastewater // *Journal of Applied Science and Technology*, 2014, vol. 19, № 1 и 2, pp. 43-48.

4. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Анализ процессов термической и термоокислительной деструкции отходов консервирования плодов манго // *Успехи в химии и химической технологии*, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 64-66.

5. 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 // *Успехи в*

химии и химической технологии, М.: 2017, том XXXI, № 9 (190), с. 39-41.

6. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Сравнительная эффективность активных углей, полученных из отходов консервирования плодов манго в решении природоохранных задач // Сб. материалов международной конф. «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30.11-01.12.2017, с. 101-102.

7. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка древесных отходов Республики Союз Мьянма как сырья для производства активных углей парогазовой активацией // Сб. статей н/п конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» 11-15.09.2017, Севастополь, 2017, с. 948-953.

8. The most famous type of mango in Myanmar [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://coconuts.co/yangon/news/viral-photo-myanmars-myrriad-mangoes-plus-explainer-7-more-famous-types> (дата обращения: 18.10.2017).

9. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Изд-во АН СССР. 1952. – 282 с.

10. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/137287/%D0%A1%D1%85%D0%B0%D1%8F> (дата обращения: 13.06.2016).

11. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

УДК 661.183.2

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

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ ХЛОПЧАТНИКА И КОНСЕРВИРОВАНИЯ СЛИВЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Мин Тху, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Мьят Мин Тху, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Со Вин Мьинт, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич\*, д.т.н., профессор факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 Россия, e-mail: [klouch@muctr.ru](mailto:klouch@muctr.ru)\*

*Проблемы крупнотоннажных отходов сельскохозяйственного и пищевых производств Республики Союз Мьянма требуют поиска эффективных направлений их решения. Актуальной, в частности, является оценка целесообразности использования отходов гуза-пай и скорлупы косточек сливы в качестве сырья для производства активных углей. В работе охарактеризованы технологические основы и целевые продукты пиролиза названных отходов и активации водяным паром полученных карбонизатов.*

**Ключевые слова:** отходы, гуза-пая, скорлупа косточек сливы, пиролиз, активация паром, продукты

## TECHNOLOGICAL BASES OF PROCESSING OF WASTE OF CULTIVATION OF COTTON AND PRESERVING OF PLUM WITH RECEPTION OF ACTIVE COALS

Min Thu, Myat Min Thu, Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N.

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

*The problems of large-scale waste of agricultural and food production in the Republic of the Union of Myanmar require the search for effective ways to solve them. It is relevant, in particular, to assess the feasibility of using the waste of cotton stalk and plum stone shells as a raw material for the production of active coals. In the paper we describe the technological basis of the named waste pyrolysis and activation with water vapor resulting carbonization.*

**Key words:** waste, cotton stalk, share, shell pitted plums, pyrolysis, steam activation, the products.

Функционирование предприятий аграрного и пищевых производств Республика Союз Мьянма сопровождается образованием крупнотоннажных отходов – разнообразных материалов, требующих изыскания рациональных направлений их использования. К таким отходам принадлежат, в частности, гуза-пая – остающиеся после сбора урожая на плантациях стебли и корневища хлопковых растений и фрагменты скорлупы косточек сливы – остатки консервирования этих фруктов и приготовления на их основе различных соков, напитков и т.п. Растительный характер таких отходов, как свидетельствуют данные доступной научно-технической информации [1-5], предопределяет целесообразность организации и выполнения исследований, ориентированных на их переработку в активные угли. Данная задача

является весьма актуальной в связи с практическим отсутствием в стране собственных производств этих адсорбентов и необходимостью, как эффективной утилизации названных отходов, так и глубокой очистки и обезвреживания сбросов и выбросов предприятий национальной экономики.

Технологией переработки указанных отходов на активные угли, наиболее приемлемой и доступной в условиях страны, является их пиролиз с получением продуктов этой операции (карбонизатов) и активация таких науглероженных материалов водяным паром.

Показатели использованных в экспериментах воздушно-сухих материалов характеризуют данные таблицы 1. Значения прочности при истирании фрагментов гуза-пай и косточек сливы близки практически 99,5 и 100 % соответственно.

Таблица 1. Технические характеристики сырья

Сырье	Размер фракции, мм	Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Влага, %	Зола, %	Элементный состав органической части, %			
					С	Н	N	O
Фрагменты косточек сливы	3-5	0,59	7,02	1,01	45,56	5,96	0,23	48,25
Гуза-пая	10-15	0,20	6,86	6,02	50,99	6,33	-	42,68

Термографическими исследованиями охарактеризованных отходов в виде порошков фракции < 200 мкм определены целесообразные области температурного воздействия на них при пиролизе [6], а указанными ниже результатами выполненных экспериментов установлены рациональные условия реализации этих процессов.

При пиролизе фрагментов гуза-паи в воздушно-сухом состоянии этими условиями констатированы: скорость нагревания 10 °С/мин., конечная температура 750 °С и время изотермической

выдержки при данной температуре 60 мин. [7]. Аналогичные условия для фрагментов косточек сливы в таком же состоянии установлены в виде: интенсивность подъема температуры 15 °С/мин., предельная температура 600 °С и длительность обработки при этой температуре 10 мин. [8]. В таблице 2 представлены показатели полученных в таких условиях карбонизатов, аналогичные таковым таблицы 1. Выход этих полупродуктов близок 32 % при использовании фрагментов косточек сливы и составляет около 31,5 % для гуза-паи.

Таблица 2. Технические характеристики карбонизатов

Карбонизат	Размер фракции, мм	Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Влага, %	Зола, %	Элементный состав органической части, %			
					С	Н	N	O
фрагментов косточек сливы	3-5	0,30	1,90	0,90	85,37	3,99	0,44	10,20
гуза-паи	7-12	0,18	2,37	6,04	59,25	0,70	0,50	39,55

Карбонизаты, полученные пиролизом фрагментов косточек сливы и гуза-паи, имеют прочность при истирании, близкую 98 и 86 % соответственно. При суточном настаивании в дистиллированной воде карбонизата на базе фрагментов косточек сливы дозой 20 г/л величину его растворимости характеризуют сухой и прокаленный остатки, составляющие около 500 и 20 мг/л соответственно. При настаивании аналогичной длительности в дистиллированной воде карбонизата, полученного из гуза-паи, дозой 10 г/л сухой остаток составил 472, а прокаленный – 272 мг/л.

Посредством термографии науглероженных продуктов пиролиза установлены границы целесообразного термического воздействия на эти материалы при их активации водяным паром и в их пределах экспериментально установлены величины параметров этих процессов, определяющие рациональное сочетание выхода и поглотительных свойств получаемых адсорбентов. Для карбонизатов

гуза-паи (числитель) и фрагментов косточек сливы (знаменатель) значения параметров составляют: скорость нагревания 5/15 °С/мин., конечная температура 800/850 °С, длительность изотермической выдержки 45/60 мин., удельный расход водяного пара в обоих случаях 15 г на 1 г целевого продукта. Ряд показателей активных углей, полученных в таких режимах, включая выщелачиваемость в дистиллированной воде в указанных выше условиях в виде сухого (СО) и прокаленного (ПО) остатков, характеризуют данные, приведенные в таблице 3.

Качество полученных карбонизатов и активных углей, как адсорбентов, в определенной степени отражают приведенные в таблице 4 показатели их суммарного объема пор по воде ( $V_{\Sigma}$ ), объемов сорбирующих пор ( $V_s$ ) по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола, поглощения йода ( $J_2$ ) и красителя метиленовой голубой (МГ).

Таблица 3. Некоторые показатели активных углей

Активный уголь из:	Размер фракции, мм	Насыпная плотность, кг/дм <sup>3</sup>	Влага, %	Зола, %	Выход, %	Прочность (%) при истирании	Растворимость, мг/л:	
							СО	ПО
фрагментов косточек сливы	3-5	0,24	1,80	2,10	23,8	90	740	30
гуза-паи	7-10	0,13	1,42	6,18	20±3	53	620	45

Таблица 4. Поглотительные свойства карбонизатов (К) и активных углей (АУ)

Объект	Показатели					
	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{CCl}_4}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /г	$J_2$ , %	МГ, мг/г
К (фрагменты оболочек косточек сливы)	0,68	0,09	0,06	0,18	77,2	3,5
К (гуза-пая)	1,32	0,13	0,03	0,12	71,1	6,6
АУ (фрагменты оболочек косточек сливы)	0,92	0,19	0,34	0,37	86,7	152,0
АУ (гуза-пая)	1,79	0,23	0,26	0,26	34,29	204

Как следует из данных таблицы 4, карбонизат, полученный из фрагментов оболочек косточек сливы, представляет собой существенно более перспективный материал для получения активных углей, чем таковой, полученный на основе гуза-паи. В пользу этого заключения свидетельствуют данные нижних строк этой таблицы.

В соответствии с [9] с использованием простого приема нейтрализации поверхностных групп щелочью и кислотой (в статических условиях при приведении в состояние равновесия  $100 \text{ см}^3$  0,1 н водных растворов NaOH и HCl с 1 г сорбента с последующим обратным титрованием не прореагировавших реагентов) оценена ионообменная способность карбонизата фрагментов оболочек косточек сливы. Установлено отсутствие у этого материала катионообменной способности, в то время как величина его анионообменной СОЕ близка 1 мг-экв/г.

Оценки материальных балансов стадий пиролиза характеризуемого сырья, проведенные с использованием его укрупненных навесок, позволили установить, что для фрагментов оболочек косточек сливы выходы (в % масс.) карбонизата, конденсата и неконденсирующихся газов составляют 32,5, 49,33 и 12,3 соответственно относительно прихода. Те же определения для гуза-пай составили 37,21, 45,32 и 12,29 для такой же последовательности названных продуктов. Определенные расхождения статей прихода и расхода связаны с допущением об одинаковости объемов компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), входящих в состав неконденсируемых газов этих процессов и принятых в расчетах в качестве таковых, характерных для пиролиза древесины [10, 11].

### Список литературы

1. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www/asia-business.ru/torg/minifactory/coal/activated/activated\\_1147.html](http://www/asia-business.ru/torg/minifactory/coal/activated/activated_1147.html) (дата обращения: 27.11.2015).

2. Определение физико-химических и адсорбционных характеристик нового активированного угля из косточек урюка [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/4373> (дата обращения: 30.10.2017).

3. Патент РФ № 2111923 от 27.05.1998 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов (Голубев В.П., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. и др.) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/211/2111923.html> (дата обращения: 12.12.2015).

4. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/proisvodstvo-aktivnogo-uglya-iz-skorlupy-kosto...> (дата обращения: 30.04.2018).

5. Сербина Т.В. Разработка технологии активных углей из гуза-пай (отхода хлопчатника). Дисс. к.т.н. – М.: МХТИ, 1993. – 223 с.

6. Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Характер деструкции отходов переработки урожая слив и выращивания хлопчатника под воздействием температуры // Успехи в химии и химической технологии, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017, том XXXI, № 9 (190), с. 42-44.

7. Мьят Мин Тху, Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. К оценке поглотительных свойств науглероженного остатка пиролиза стеблей и корневищ хлопчатника // Сб. материалов международной конф. «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30.11-01.12.2017, с. 184.

8. Мин Тху, Мьят Мин Тху, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Пористая структура и сорбционная способность продукта термолиза скорлупы косточек сливы // Сб. материалов международной конф. «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30.11-01.12.2017, с. 169-170.

9. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://gostrf.com/normadata/1/4294823/4294823851.pdf> (дата обращения: 17.11.2017).

10. Карбонизация растительного сырья и исследование полученных материалов физико-химическими методами анализа [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://helpiks.org/3-96312.html> (дата обращения: 01.11.2017).

11. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Изд-во АН СССР. 1952. – 282 с.

УДК 661.183.2

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

**ПОКАЗАТЕЛИ ВЫХОДА И СОСТАВА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ПУИНКАДО****Наинг Линн Сое**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Зин Мое**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Со Вин Мьинт**, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Нистратов Алексей Викторович**, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Клушин Виталий Николаевич\***, д.т.н., профессор факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 Россия, e-mail: [klouch@muctr.ru](mailto:klouch@muctr.ru)\*

*Изыскание рациональных направлений утилизации производственных отходов представляет актуальную задачу для экономики Республики Союз Мьянма. В работе, ориентированной на разработку основ технологии активных углей на базе отходов разделки железного дерева, представлены материальные балансы операций их пиролиза и активации водяным паром полученного карбонизата. Охарактеризованы побочные продукты обеих операций.*

**Ключевые слова:** железное дерево, отходы, пиролиз, активация паром, побочные продукты

**PARAMETERS OF YIELD AND COMPOSITION OF BY-PRODUCTS OF PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM WOOD PYINKADO**

Naing Linn Soe, Zin Moe, Saw Win Myint, Nistratov A.V, Klushin V.N.

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

*The research for rational directions for the utilization of industrial wastes represents an urgent task for the economy of the Republic of the Union of Myanmar. In work, focusing on the development of the fundamentals technology of activated carbon on the basis of iron-wood pieces, the material balances of the operations of their pyrolysis and the activation of the carbonized materials obtained by water vapor are presented. The by-products of both operations are characterized.*

**Keywords:** iron wood, waste, pyrolysis, steam-activation, by-products

Выполненными ранее исследованиями установлены рациональные условия переработки отходов механической разделки древесины пуинкадо, образующихся на предприятиях Республики Союз Мьянма, на активные угли путем пиролиза и активации водяным паром его целевого продукта [1-4]. Обе стадии термического воздействия на перерабатываемые материалы, реализуемые в найденных рациональных условиях, сопровождается образование побочных продуктов в виде конденсатов и неконденсирующихся при комнатной температуре газов. Установление характеристик этих продуктов имеет важное значение для практической реализации производства активных углей на основе названных отходов [5, 6].

Сведения, отражающие материальную связь сырьевых затрат процесса пиролиза воздушно-сухих отходов с его продуктами, характеризуют данные таблицы 1.

В конденсат превращается большая часть используемого сырья. По внешнему виду он представляет собой буро-черную, несколько вязкую по сравнению с водой, имеющую неприятный запах непрозрачную и не расслаивающуюся даже при длительном хранении жидкость с плотностью около 1,08 г/см<sup>3</sup>. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма высоком потенциале

подобных конденсатов, как источников получения разнообразных продуктов [7-9].

**Таблица 1. Материальный баланс (% масс.) стадии пиролиза**

Приход	Расход
Сырье:	Продукты:
Фрагменты железного дерева	Карбонизат железного дерева 29,6
100	Конденсат 51,3
Итого: 100	Неконденсирующиеся газы 19,1
	Итого: 97,8*

\* Расхождения статей прихода и расхода обусловлены допущениями о составе неконденсирующихся газов пиролиза и равенстве объемов их компонентов, принятыми по данным [7, 8] с целью оценки их массы.

При нагревании конденсата на песчаной бане имеет место имитирующее кипение в области температур от ~40 до ~60 °С выделение газов, не образующих при охлаждении до комнатной температуры каких-либо конденсирующихся веществ. В температурном интервале ~97-105 °С дальнейшая перегонка приводит к образованию (в количестве ~57,9 % от объема взятого конденсата) не имеющего запаха и окрашенного в желтый цвет мутного водного раствора с плотностью ~1,01 г/см<sup>3</sup> и показателем рН, примерно равным 4. Завершающий процесс нагревания конденсата не перегоняемый остаток, составляющий ~41,4 % его

объема, в горячем состоянии является горючей и обладающей высокой адгезией к металлам жидкостью темно-коричневого цвета плотностью 1,04 г/см<sup>3</sup>. Ее подвижность (вязкость) существенно зависит от температуры. При остывании она трансформируется в аналогичного цвета упругую массу, подобную гудрону.

Неконденсирующиеся газы представляют наименее массовый продукт пиролиза. Они горючи и это их свойство практически позволяет компенсировать энергетические затраты на осуществление этого процесса [5, 6] [8, 9]. Исследованиями их состава с привлечением газового хроматографа «Цвет-500М» (газ-носитель азот) установлено наличие в них водорода, метана и оксидов углерода, содержание которых изменяется с увеличением температуры во время пиролиза, что иллюстрирует информация, представленная на рисунке 1.

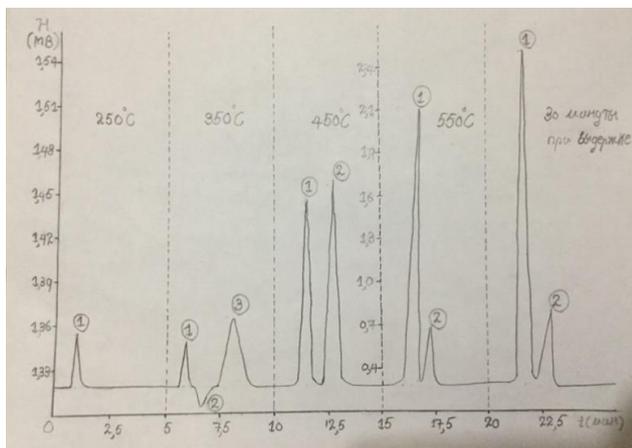


Рис. 1. Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза железного дерева

Результаты интерпретации хроматограмм рисунка 1 характеризуют данные таблицы 2.

Таблица 2. Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 1 и объемной доли компонентов газов пиролиза

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе, % об.	Массовая доля компонента в газах, г
250	1	H <sub>2</sub>	24	1	0,003
350	1	H <sub>2</sub>	13	0,05	0,0015
	2	CO	16	2	0,008
	3	CO <sub>2</sub>	57	32	2,31
450	1	H <sub>2</sub>	143	6	0,02
	2	CH <sub>4</sub>	213	9	0,22
550	1	H <sub>2</sub>	1734	50	0,14
	2	CH <sub>4</sub>	263	14	0,3
30*	1	H <sub>2</sub>	2009	70	0,20
	2	CH <sub>4</sub>	291	18	0,51

\* длительность выдержки при 550 °С, мин.

Сведения, касающиеся процесса активации карбонизата железного дерева водяным паром, реализованного в рациональных условиях его осуществления, и аналогичные таковым, охарактеризованным в таблице 1, представляют данные таблицы 3. Как и в расчетах, использованных при переводе объемов компонентов неконденсируемых газов пиролиза в соответствующие массы, при аналогичных расчетах, проведенных при составлении таблице 3, приняты допущения согласно сведений, приведенных в работе [6].

Таблица 3. Материальный баланс (% масс.) стадии активации

Приход	Расход
Сырье:	Продукты:
Карбонизат железного дерева 28,6	Активный уголь 11,5
Водяной пар 71,4	Конденсат 67,1
Итого: 100	Неконденсирующиеся газы 20,6
	Итого: 99,2

Неконденсирующиеся газы процесса активации, в отличие от таковых процесса пиролиза, как видно из сопоставления данных таблиц 1 и 3, представляют меньший по массе компонент лишь среди побочных

продуктов этого процесса. Кроме того, они не горючи и несколько больше по объему таковых процесса пиролиза в расчете на единицу массы сырья.

Анализ состава неконденсирующихся газов процесса активации с использованием названного газового хроматографа позволил обнаружить в них водород и метан, как об этом свидетельствуют данные рисунка 2 и таблицы 4.

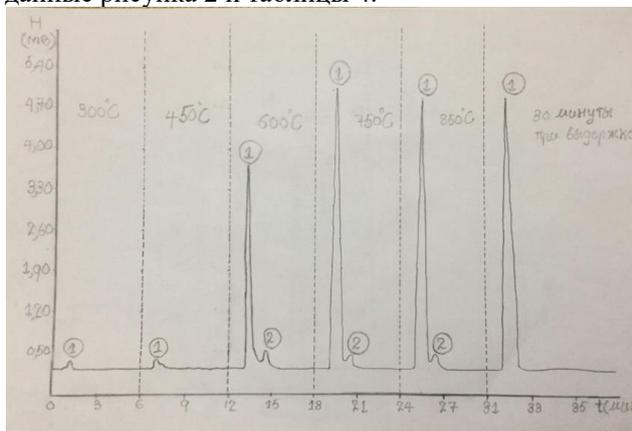


Рис. 2. Хроматограммы неконденсируемых газов активации карбонизата железного дерева

Таблица 4. Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 2

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе, % об.	Массовая доля компонента в газах, г
300	1	H <sub>2</sub>	27	2	0,05
450	1	H <sub>2</sub>	29	2,1	0,06
600	1	H <sub>2</sub>	3096	50	1,1
	2	CH <sub>4</sub>	166	11	1,7
750	1	H <sub>2</sub>	4466	85	1,7
	2	CH <sub>4</sub>	144	9	1,1
850	1	H <sub>2</sub>	4197	77	1,5
	2	CH <sub>4</sub>	142	9	1,1
30 *	1	H <sub>2</sub>	4244	79	1,8

\* время экспозиции (мин.) при 850 °С

Конденсат операции активации представляет собой прозрачную жидкость с величиной рН 10 и плотностью 1,08 г/см<sup>3</sup>, не обладающую запахом и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при ~97-105 °С дает неокрашенную и не имеющую запаха жидкость, представляющую собой в основном воду с показателем рН, примерно равным 10, и плотностью 1,07 г/см<sup>3</sup>. После перегонки на дне колбы заметны единичные пылевидные частицы черного цвета.

#### Список литературы

1. 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 // Успехи в химии и химической технологии, 2017, том XXXI, № 9 (190), с. 39-41.
2. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Термографическое исследование отходов производства мебели // Успехи в химии и химической технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 67-69.
3. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка древесных отходов Республики Союз Мьянма как сырья для производства активных углей парогазовой активацией // Сб. статей н/п конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017», Севастополь, 2017, с. 948-953.
4. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Клушин В.Н. Поглощительные свойства наноструктурированных адсорбентов на основе отходов разделки древесины пуинкадо // Сб. материалов международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ, 30.11-01.12.2017, с. 187-188.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
6. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
7. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Изд-во АН СССР. 1952. - 282 с.
8. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/137287/%D0%A1%D1%85%D0%B0%D1%8F> (дата обращения: 13.06.2016).
9. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://derevo-s.ru/material/zashita/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 18.04.2018).

УДК 661.183.2

Павлищева Т.А., Уханова А.А., Зубахин Н.П., Клушин В.Н.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ КАРБОНИЗАТА ОКИСЛЕННОЙ ШИХТЫ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ

Павлищева Татьяна Александровна, магистрант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Уханова Александра Анатольевна, магистрант факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич\*, д.т.н., профессор факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9 Россия, e-mail: [klouch@muctr.ru](mailto:klouch@muctr.ru)\*

Зубахин Николай Петрович, начальник производственно-технического отдела ОАО «Москокс», г. Видное Московской области, Россия

*Очистка производственных стоков – актуальная задача многих предприятий. Стоки с территории коксохимического производства ОАО «Москокс», в частности, характеризуют относительно низкое содержание органических примесей, что указывает на принципиальную перспективность их глубокой очистки с использованием активных углей. В работе представлен ряд технических показателей таких адсорбентов, полученных из шихты для коксования названного предприятия с использованием активации ее карбонизатов углекислым газом.*

**Ключевые слова:** сточные воды, органические загрязнения, активные угли, получение, технические характеристики.

## EVALUATION OF EFFECTIVENESS OF CARBON DIOXIDE ACTIVATION OF OXIDIZED AND CARBONIZED RAW MIXTURE FOR COKING

Pavlisceva T.A., Ukhanova A.A., Zubakhin N.P.\*, Klushin V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

\*JSC«Moskoks», Vidnoye, Russia

*Purification of industrial effluents is an urgent task of many enterprises. The effluents from territory of the coke-chemical plant of JSC "Moskoks", in particular, contain relatively little organic impurities, that points the principle prospects of their deep purification using active carbons. The paper presents a number of technical parameters of such adsorbents, obtained from the raw mixture for coking of the named enterprise using the activation of its carbonizates with carbon dioxide.*

**Keywords:** wastewater, organic pollutants, active carbon, preparation, specifications

Задачи глубокой очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ до настоящего времени требуют решения на многих отечественных промышленных предприятиях. К их числу принадлежит, в частности, Московский коксогазовый завод (ОАО «Москокс») – структурное подразделение крупного российского металлургического объединения «Мечел». Для этого предприятия, поставившего перед собой цель технической модернизации, сопряженной с обеспечением соответствия реализуемой технологии современным требованиям экологической безопасности, актуальной является разработка эффективного решения проблемы очистки от названных примесей стоков с территории коксохимического производства.

Эти стоки в объеме около 80 м<sup>3</sup>/ч поступают в реку Пахра, принадлежащую к водоёмам рыбохозяйственного назначения, после примитивной очистки, заключающейся в их прохождении через нефтесборный колодец и не обеспечивающей соответствия сбрасываемых стоков требованиям действующего водоохранного законодательства по содержанию, в частности, нефтепродуктов и фенолов – обозначенных предприятием приоритетными загрязняющими

веществами [1]. Следует отметить, что концентрация загрязнений указанной природы в таких сточных водах не постоянна, как по номенклатуре, так и во времени, хотя соответствует уровню, позволяющему предполагать эффективным использование для их глубокого извлечения углеадсорбционных технологий. Вместе с этим необходимо подчеркнуть, что даже активные угли широкого назначения отечественного производства представляют собой достаточно дорогие продукты. Кроме того, закономерности равновесия адсорбции этими поглотителями названных примесей при их низких концентрациях в указанных стоках требуют использования существенных масс адсорбентов, обуславливая высокую затратность очистки стоков значительных объёмов [2].

Как представляется, определенные перспективы в этом направлении, могут быть связаны с производством углеродных адсорбентов на базе шихты для коксования [3]. Шихту готовят усреднением концентратов нескольких марок ископаемых углей, взятых в определенных соотношениях. Сами по себе такие концентраты не представляют собой качественного сырья для получения активных углей, так как проявляют высокую способность к спеканию и вспучиванию.

Данная способность концентратов весьма благоприятна для реализации процесса коксования, однако она отрицательно сказывается на показателях качества получаемых на их основе активных углей [4, 5]. Тем не менее, ранее выполненными исследованиями показана принципиальная возможность получения из шихты для коксования зеренных активных углей, использование которых обеспечивает решение названной задачи глубокой

очистки указанных стоков [6-9]. Способ их получения защищен патентом РФ [10]. Ряд показателей пористой структуры углеродных адсорбентов, установленных в таких исследованиях в виде суммарного объема пор  $V_{\Sigma}$  и объемов сорбирующих пор  $V_s$  по парам воды и четыреххлористого углерода в указанных ниже условиях, характеризуют данные таблицы 1.

Таблица 1. Показатели пористой структуры целевых продуктов термической переработки шихты для коксования

№	Вид шихты	Операция	Объем пор продукта, см <sup>3</sup> /г		
			$V_{s\text{H}_2\text{O}}$	$V_{s\text{CCl}_4}$	$V_{\Sigma}$
1	Свежая	Пиролиз	0,055	0,001	0,154
2	Свежая	Активация водяным паром	0,064	0,006	0,197
3	Окисленная	Окисление воздухом	0,034	0,006	0,087
4	Окисленная	Пиролиз	0,063	0,009	0,211
5	Окисленная	Активация водяным паром	0,078	0,028	0,231

У продукта активации водяным паром карбонизата окисленной шихты для коксования, полученного с обгаром 45 %, показатель удельной поверхности по данным низкотемпературной адсорбции азота близок 370 м<sup>2</sup>/г при величине суммарного объема микропор  $W_0$ , составляющей около 0,16 см<sup>3</sup>/г и рассчитанной с привлечением уравнения Дубинина-Радушкевича [11-13].

Наряду с этим оценочные технико-экономические расчеты гипотетического производства таких адсорбентов приводят к результатам, свидетельствующим о низкой целесообразности его реализации. Последняя обусловлена, прежде всего, показателями поглощения целевой органики из названных стоков полученными из шихты для коксования адсорбентами, существенно уступающими таковым активных углей промышленного производства. Таким образом, изыскание путей повышения качества углеродных адсорбентов, производимых на базе карбонизатов окисленной шихты для коксования, при получении положительных результатов потенциально предполагает возможность реализации их производства на коксохимическом предприятии.

Определенный ряд приемов получения углеродных адсорбентов на каменноугольной основе базируется на использовании в качестве активирующего агента углекислого газа [14, 15]. В этой связи оценка перспектив использования этого активирующего агента применительно к карбонизатам, получаемым из окисленной шихты для коксования, представляет существо настоящей работы.

Экспериментальные исследования проведены с фракцией 0,5-3,0 мм зерен образца шихты для коксования, отобранного в июне 2017 г на Московском коксогазовом заводе. Как и в прежде выполненных экспериментах, зерна шихты вначале подвергали окислению атмосферным воздухом в ранее установленных условиях: удельный расход воздуха 2 л/(мин·см<sup>2</sup>), нагрев с интенсивностью 5 °С/мин. до 250 °С и последующая обработка при этой температуре в течение 2 ч. Однако при пиролизе окисленной в этих условиях шихты ее зерна спекались в весьма прочные агрегаты. Практически подавить спекание удалось лишь при вдвое увеличенной длительности процесса окисления.

Последующему пиролизу подвергнуты образцы карбонизатов (как спекшегося так и не спекшегося) в ранее установленных условиях проведения этого процесса путем нагревания с интенсивностью 5 °С/мин до 550 °С с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. Полученные науглероженные материалы (карбонизаты), в отличие от ранее выполненных экспериментов [16], активировали углекислым газом, подаваемым из баллона с удельным расходом 2,16 л/мин (внутренний диаметр колонки ~27 мм) при нагревании с постоянной (5 °С/мин. – образец 1) и переменной (10 до 600 °С и 5 °С/мин. далее – образец 2) скоростью до 900 °С и выдерживании при этой температуре в течение 0,5 ч. Результаты оценки пористой структуры и поглотительной способности полученных в этих условиях активных углей характеризуют данные таблицы 2.

Таблица 2. Показатели пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов активации карбонизатов окисленной шихты для коксования углекислым газом

№ образца	Показатель					
	$V_{s\text{H}_2\text{O}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{s\text{CCl}_4}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{s\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /г	$J_2$ , %	МГ*, мг/г	$V_{\Sigma}^{**}$ , см <sup>3</sup> /г
1	2	3	4	5	6	7
1	0,048	0,030	0,048	14,4	-	0,27

1	2	3	4	5	6	7
2	0,064	0,025	0,012	6,5	59,9	0,34

Примечание:  $MГ^*$  и  $J_2$  – величины поглощения красителя метиленового голубого и йода соответственно

Сопоставление данных таблиц 1 и 2 позволяет констатировать, что в названных сопоставимых условиях активация карбонизата окисленной шихты для коксования углекислым газом (по сравнению с таковой водяным паром) обуславливает, во-первых, слабое развитие суммарного объема пор получаемых активных углей, во-вторых, некоторое сокращение объема их сорбирующих пары воды пор и, в-третьих, практическое сохранение объема сорбирующих пор по парам  $CCl_4$ . Совокупность этих обстоятельств указывает на малую целесообразность активации с использованием  $CO_2$ , по крайней мере в охарактеризованных выше условиях.

### Список литературы

1. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Клушин В.Н. Эффективность обработки стоков с территории коксохимического производства углеродными адсорбентами // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010, № 11, с. 20 – 24.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976 – 511 с.
3. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Дмитриева Д.А., Клушин В.Н. Оценка рациональных условий получения карбонизатов из компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011, № 10, с. 46 – 52.
4. Зубахин Н.П., Дмитриева Д.А., Зенькова О.В., Клушин В.Н. 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.
5. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Григорьева А.М., Дмитриева Д.А., Клушин В.Н. Термографическая оценка условий карбонизации компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода как сырья для производства углеродных адсорбентов // Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2011, с. 86-93.
6. Zubakhin N.P., Dmitrieva D.A., Zenkova E.V., Klushin V.N. 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.
7. Клушин В.Н., Зубахин Н.П., Старостин К.Г. и др. Перспективные решения в области переработки каменноугольного сырья и производственных отходов на активные угли // Сборник материалов X Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2014, с. 26-30.
8. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Старостин К.Г., Нистратов А.В. Условия и особенности очистки стоков коксохимического производства углеродными адсорбентами // Кокс и Химия, 2015, № 2, с. 39-43.
9. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Зубахин Н.П. и др. Эффективность углеадсорбционной очистки стоков с территории коксохимического производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017, т. 17, № 3, с. 407-413.
10. Зубахин Н.П., Клушин В.Н. Способ получения активных углей из шихт коксохимического производства. Патент РФ № 2507153. Опубликовано 20.02.2014, Бюл. № 5.
11. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем / Учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский гос. Университет им. А.М. Горького. – 2008. – 62 с.
12. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова – 2011. – 65 с.
13. Аснин Л.Д. Адсорбция и определение характеристик поверхности твердых тел [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.myshared.ru/slide/541135/> (дата обращения 12.11.2014).
14. Способ получения активированного угля [Электронный ресурс] – Режим доступа: [kzpatents.com/3-u1459-sposob-polucheniya-...](http://kzpatents.com/3-u1459-sposob-polucheniya-...) (дата обращения 11.11.2017).
15. Способ получения модифицированного активного угля [Электронный ресурс] – Режим доступа: [www.freepatent.ru/patents/2088522](http://www.freepatent.ru/patents/2088522) (дата обращения 11.11.2017).
16. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G., Nistratov A.V. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents // Coke and Chemistry, 2015, vol. 58, No. 2, p. 75-78.

УДК: 661.183

Отырба Г.Г., Фидченко М. М., Клущин В.Н., Каменчук И.Н.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОЙ ГЛИНЫ КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ И ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШИН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ

**Отырба Гудиса Геннадьевич**, магистрант 2 курса кафедры Промышленной экологии;  
**Фидченко Михаил Михайлович**, магистрант 2 курса кафедры Промышленной экологии;  
**Клущин Виталий Николаевич**, д.т.н., профессор кафедры Промышленной экологии  
**Каменчук Ирина Николаевна**, к.т.н., инженер кафедры Промышленной экологии,  
*e-mail: [kamenc-irina@yandex.ru](mailto:kamenc-irina@yandex.ru)*  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*В работе содержатся результаты исследования возможности получения углеродминеральных адсорбентов из смесей Калужской монтмориллонитовой глины с отходом переработки резиновых шин – шинной крошки. Определены основные структурные характеристики образцов углеродминеральных адсорбентов, полученных из смесей глины и шинной крошки, взятых в различных соотношениях, и оценена возможность их практического применения с точки зрения этих характеристик.*

**Ключевые слова:** палыгорскитовые и монтмориллонитовые глины, шинная крошка, углеродминеральные адсорбенты свойства

## THE USE OF NATURAL CLAY OF KALUGA REGION AND WASTES OF PROCESSING OF TIRES FOR OBTAINING OF CARBON-MINERAL ADSORBENTS

Otyrba G. G., Fidchenko M. M., Klushin V. N., Kamenchuk I. N.  
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The paper contains results of research of possibility of obtaining operationally adsorbents from mixtures Kaluga montmorillonite clay with waste recycling of rubber tires – the tire crumbs. Defines the basic structural characteristics of samples operationally adsorbents derived from mixtures of clay and tire crumb, taken in different ratios and assessed their feasibility, in terms of these characteristics.*

**Ke words:** palygorskite and montmorilonite clays, tyre crumb, carbonmineral adsorbents

В последнее время в литературе появилось много данных, касающихся получения и применения углеродминеральных адсорбентов и катализаторов в различных системах очистки воды от различных ионов тяжелых металлов, ПАВ различного типа, нефтепродуктов и другие органических примесей. Способы получения адсорбентов разного типа могут существенно отличаться. Это пропитка минеральной части природных адсорбентов различными добавками,, способствующими улучшению их адсорбционных или адсорбционно-каталитических свойств [1]. В данной работе объектами исследования был природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан), модифицированный пиролизическим углеродом, полученным из смеси с органическими компонентами ( древесным углем, сахарозой ) в условиях низкотемпературного ( 650 °С) пиролиза в присутствии солей металлов подгруппы железа, что привело к существенному повышению удельной поверхности модифицированных композитных сорбентов (до 275 м<sup>2</sup>/г).

Другим успешным примером получения углеродминерального сорбента является использование отхода процесса очистки воды от красителя - метиленового голубого на бентонитовой

глине [2]. После сушки и термообработки этого отхода при 500°С в атмосфере водяного пара получили сорбент, который практически в 10 раз увеличил адсорбционную емкость по фенолу по сравнению с исходной глиной.

Актуальную проблему сбора нефти с поверхности воды авторы [3] решали путем создания сорбента на основе вспученного вермикулита, который пропитывали эмульсиями органосилоксанов различной концентрации, добиваясь максимальной гидрофобизации поверхности минерала и, соответственно, его длительной плавучести. В результате проведенных исследований доказана перспективность использования полученных образцов для сбора нефти с поверхности воды.

Целью данной работы являлось получение углеродминерального сорбента, из дешевых материалов – природных монтмориллонитовой и палыгорскитовых глин Калужской области и отхода утилизации шин – шинной крошки. Учитывая способность глин к ионному обмену, предполагали в дальнейшем использовать полученный материал для очистки воды от ионов тяжелых металлов. Присутствие углерода на поверхности материала

должно обеспечивать его адсорбционную емкость по органическим загрязнениям воды различного типа.

В работе использован образец монтмориллонитовой глины Борщевского месторождения (желтая глина) Воздушно сухую глину измельчали, отбирали фракцию менее 0,5 мм, отсеивая ее через определенное сито. Продукт переработки автомобильных шин – так называемая «шинная крошка», имел размер частиц 0,25-0,5 мм и не подвергался никакой дополнительной обработке.

Первоначально исследовали влияние различного массового соотношения «шинная крошка-глина» на основные характеристики полученного углеродминерального адсорбента (УМА). Для этого приготовили 4 образца сухих смесей суммарной массой 7-10 г, содержащих 10, 25, 50 и 65 % шинной крошки и 90, 75, 50 и 35% глины Борщевского месторождения. Затем в каждую из сухих смесей добавляли по 5 мл дистиллированной воды, смеси тщательно перемешивали и вручную формовали из них гранулы шарообразной формы диаметром 3-5 мм. Полученные гранулы сушили до постоянной массы при 105°C, взвешивали, и затем

помещали в фарфоровых тиглях с крышкой в муфельную печь, где и пиролизовали продукты в течение 2 часов. Скорость подъема температуры до 750°C составляла 12,5 град/мин, время выдержки при 750°C - 1 час. Затем закрытые тигли помещали в эксикатор с осушителем для охлаждения. После охлаждения до 200°C содержимое тиглей пересыпали в предварительно взвешенные закрывающиеся герметично стеклянные бюксы и продолжали охлаждение сорбентов до комнатной температуры. После охлаждения бюксы взвешивали и определяли выход продукта. Все полученные образцы измельчали в фарфоровой ступке и отсеивали фракции 0,5-2,0 мм и менее 0,5 мм для дальнейших исследований.

В соответствии с общепринятыми методиками, для изучения свойств адсорбентов различного типа [4], проведена оценка основных характеристик полученных образцов - исходной глины и приготовленных из нее и шинной крошки образцов УМА. Результаты исследования приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Результаты измерения основных свойств образцов исходной Борщевской монтмориллонитовой глины и полученных с ее использованием углеродминеральных адсорбентов с различным соотношением глина/крошка**

Образец	СОЕа, мг-экв/г	СОЕк, мг-экв/г	Суммарная пористость по H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность по МГ, м <sup>2</sup> /г	Емкость по бензолу, мг/г	Сорбция йода, мг/г	Сорбция паров воды, мг/г
Исходная глина	2,37	0,5	0,47	8,6	252	117	322
Сорбенты ручного формования, пиролиз в муфеле							
90% глины и 10% шинной крошки	3,19	2,00	0,39	1,95	330	75	306
75% глины и 25% шинной крошки	3,37	2,14	0,54	3,8	370	109,7	197
65% глины и 35 % шинной крошки	3,01	2,09	0,51	2,5	333	75	250
50% глины и 50% шинной крошки	1,9	1,72	0,52	3,7	451	110	280
Сорбенты из 25% шинной крошки и 75% глины, сформованные в экструдере, пиролиз без доступа воздуха							
Образец 1	1,92	1,73	0,47	3,59	312	240	177
Образец 2	3,7	1,7	0,42	3,47	96	226	109
Промышленный уголь БАУ-А [5]							
	0,92*	0,78*	1,6	2,88*	148,6*	60,%	203,3*

\* - определены экспериментально

Полученные результаты показывают, что сорбенты, изготовленные ручным формованием и пиролизом в муфельной печи с различными добавками шинной крошки к глине, по сравнению с исходной чистой глиной, обладают более высокой обменной емкостью как по катионам, так и по анионам. Причем разница особенно заметна для СОЕк. По сравнению со стандартным активным углем БАУ-А СОЕа и СОЕк полученных образцов УМС выше более, чем в 2 – 3 раза. Это говорит о том, что углеродминеральные адсорбенты могут быть эффективны при очистке воды от ионов тяжелых металлов и использоваться для умягчения воды.

Суммарная пористость УМС по воде мало отличается от таковой для исходной глины, но значительно меньше, чем характерная для промышленного активного угля БАУ [5] При этом величина удельной поверхности образцов по метиленовому голубому и высокая емкость по бензолу говорят о том, что полученные УМС характеризуются, в основном, микро – и частично мезопористой структурой. Причем суммарная пористость АМА по сравнению с исходной глиной в результате добавления к ней шинной крошки несколько увеличивается и она максимальна при ее содержании в сухой шихте 25 отн.%. Судя по величине сорбции на полученных образцах паров

воды с ростом доли шинной крошки поверхность УМА становится более гидрофобной, причем в наибольшей степени это относится к образцу, изначально содержащему 25 % шинной крошки.

Основываясь на полученных результатах изготовили партию 100 г гранулированной исходной шихты, содержащей 25 отн. % шинной крошки и 75 отн. % глины, путем ее формования через стальные фильтры с диаметром отверстий 6 мм на экструдере с электроприводом. Полученные гранулы высушили до остоянной массы при 105°C и провели их термообработку в кварцевом реакторе с электрообогревом без доступа воздуха при тех же температурных условиях, что и в муфельной печи (подъем температуры до 750 °С - 1 час, выдержка при 750 °С -1 час).

Следует отметить, что суммарная пористость полученных образцов УМА уменьшилась на 13% (обр №1) и 23 отн.% (обр. № 2) по сравнению с образцом, прошедшем термообработку в муфельной печи. Снизились также показатели их анионной и катионной обменной емкости. Этот эффект можно объяснить изменением химии поверхности УМА. Известно, что при термообработке шинной крошки в области температур 300 – 700 °С в присутствии кислорода воздуха получают сорбент с окисленной (гидрофильной) поверхностью. Это является обязательным условием присутствия обменной емкости окисленных углей [6-8]. Обменная емкость окисленных углей обеспечивается за счет образующихся на их поверхности фиксированных протоногенных групп - карбоксильных и фенольных. При этом, чем больше степень окисления, тем больше концентрация этих групп. Считается, что оптимальная степень окисления поверхности окисленных углей, предназначенных для извлечения ионов металлов из воды, по данным многих исследователей составляет 2,5-3,0 мг-экв/г. Именно бескислородная среда, в которой нагревали образцы 1 и 2 в кварцевом реакторе, повлияла отрицательно на величину СОЕк полученных УМА по сравнению с образцами, нагреваемыми в муфельной печи. Количество кислотных центров в порах УМА вероятно также изменилось – катионная обменная емкость снизилась у образца № 2 и выросла у образца № 1 (см. табл. 1). Увеличилась сорбция йода, что свидетельствует о росте объема микропор в образцах за счет отсутствия кислорода в реакторе при пиролизе смеси. Хотя по этому показателю УМА уступают активному углю БАУ, все же установлено, что 22-25 % массы сорбента пронизано микропорами. Остальная масса образцов характеризуется присутствием мезо - и макропор. Согласно литературным данным [9], неокисленный шинный кокс без минеральных добавок имеет суммарный объем пор 0,68 см<sup>3</sup>/г. Объем макропор составляет 0,43 см<sup>3</sup>/г, мезопоры и микропоры занимают объем 0,15 см<sup>3</sup>/г и 0,1 см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что из шинной крошки и Калужской монтмориллонитовой глины предложенным способом можно получать углеродминеральные адсорбенты, обладающие развитой пористой структурой и хорошими ионообменными свойствами. Основное направление их использования должно быть выбрано на основе дальнейших исследований их адсорбционной способности по отношению к различным органическим и неорганическим веществам. Особое внимание следует обратить на исследование химической природы образующихся поверхностных соединений и содержание в них соединений серы. Возможно также может потребоваться использования различных приемов активирования образцов в зависимости от выбранного направления их применения.

### Список литературы

1. Пянзин А.А., Ковалева А.С. Бентонит как сорбент для высокотехнологичной очистки воды. Вольский военный институт материального обеспечения, Вольск Саратовской обл., Россия
2. Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич // Киев: Наукова думка, 1975. – 329 с. Бадмаева С. В. Получение углеродминеральных материалов из отходов процессов водоочистки от органических загрязнителей // Инновационные технологии в науке и образовании: материалы IV международной научно-практической конференции (28.08.2015-30.08.2015, Улан-Удэ). - Улан-Удэ: Издательство бурятского государственного университета, 2015. - с. 16-18
3. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслбобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами./Вестник МГТУ, том14, №4, 2011г, с.767-773.
4. Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. Технический анализ нанопористых материалов. / Метод. указания для вып. лабораторных работ, Уральский гос. лесотехнический университет, - Екатеринбург, - 16 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2 изд.- М., Химия, - 1984 г, - 592 с., ил.
6. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. В сб. Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: Госхимиздат, 1959, с. 61-71.
7. Лыгин В.И. и др. Коллоидный ж, 1960, т.22, №3, с.303-309.
8. Стражеско Д.Н., Тарковская И.А. В сб. Адсорбция и адсорбенты, Киев: Наукова думка, 1972, №1, с.7-17.
9. Кольшкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Справочник. под ред. Плаченова Т.Г. - Л.: Химия, 1972, 56 с.

УДК: 661.183:546.125

Фидченко М.М., Отырба Г.Г., Каменчук И.Н., Клушин В.Н.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПРИРОДНЫХ ГЛИНАХ КАЛУЖСКОЙ ОБЛАСТИ И УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

**Фидченко Михаил Михайлович**, магистрант 2 курса кафедры промышленной экологии;

**Отырба Гудиса Геннадьевич**, магистрант 2 курса кафедры промышленной экологии;

**Каменчук Ирина Николаевна**, к.т.н., инженер кафедры промышленной экологии, e-mail: [kamenc-irina@yandex.ru](mailto:kamenc-irina@yandex.ru);

**Клушин Виталий Николаевич**, д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*Оценена возможность применения палыгорскитовых и монтмориллонитовой глин Калужской области и углеродминеральных адсорбентов (УМА), полученных с их использованием, в качестве адсорбентов - катализаторов процесса окисления органических загрязнений воды пероксидом водорода. Получены данные о разложении пероксида водорода на исходных глинах и их пиролизированных смесях с шинной крошкой – продуктом переработки автомобильных шин. Доказана высокая каталитическая активность Борщевской глины и УМА, с исходным массовым соотношением глина : крошка = 0,75:0,25. Проведено сравнение активности УМА с активным углем БАУ-А.*

**Ключевые слова:** палыгорскитовые и монтмориллонитовая глины, углеродминеральные адсорбенты, разложение пероксида водорода

## CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE BY NATURAL CLAYS OF KALUGA REGION AND CARBON-MINERAL ADSORBENTS OBTAINED WITH THEIR USE

Fidchenko M. M., Otyrba G. G., Kamenchuk I. N., Klushin V. N.  
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The possibility of using palygorskite and montmorillonite clays of the Kaluga region and carbonmineral adsorbents (UMA) obtained with their use as adsorbents - catalysts of oxidation of organic water pollution with hydrogen peroxide is estimated. The data on the decomposition of hydrogen peroxide on the initial clays and their pyrolyzed mixtures with tire crumb – a product of processing of automobile tires. The high catalytic activity of Borscht clay and MIND with the initial mass ratio of clay : crumb = 0.75:0.25 is proved. A comparison of the activity of the MIND with the active coal BAU-A*

**Keywords:** clay, carbonmineral adsorbents, hydrogen peroxide decomposition

Известно, что активные угли широко используются в процессах очистки сточных вод от различных органических примесей не только в качестве эффективных адсорбентов, но и как катализаторы процессов их окислительной деструкции [1-3]. В частности, примером таких примесей являются неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ), особенностью которых является устойчивость к биоразложению в окружающей среде, куда они могут попадать с недостаточно очищенными стоками различных предприятий [4].

Использование при очистке воды различных сильных окислителей (озона, пероксида водорода) позволяет повысить их биоразложение за счет образования продуктов деструкции, активно утилизируемых биофлорой очистных сооружений или природных водоемов. Наиболее перспективным окислителем НПАВ с нашей точки зрения является пероксид водорода, необходимую концентрацию которого легко создать в очищаемой жидкости путем дозирования его раствора.

Однако не только активные угли могут катализировать разложение пероксида водорода, но также различные углеродминеральные материалы, полученные из природных минералов и

органических веществ, модифицирующих их поверхность углеродом. В качестве пористой подложки для такого рода катализаторов могут являться различные глинистые пористые материалы или адсорбенты. В качестве модификаторов известно применение красителей, сахаров, различных нефтепродуктов, растительных и углеродсодержащих промышленных отходов. [5-9]. Одним из таких материалов может быть добавка шинной крошки - продукта переработки автомобильных шин.

В данном исследовании шинная крошка использована для получения нескольких образцов углеродминерального адсорбента (УМА) путем термообработки отличающихся по составу ее смесей с палыгорскитовыми и монтмориллонитовой глинами Барсуковского и Борщевского и месторождений Калужской области. Указанные компоненты брали в различных соотношениях и проводили термическую обработку смесей либо в муфельной печи в закрытых алундовых тиглях, либо в кварцевом реакторе без доступа воздуха при 750°C в течение 1 часа.

В таблице 1 приведены результаты исследования основных структурных характеристик исследуемых Калужских глин, выполненные по

стандартным методикам [10]. Опыты показали, что исходные природные глины обладают существенной суммарной пористостью, причем монтмориллонитовая Борщевская глина имеет

большую пористость, чем палыгорскитовые глины Барсуковского месторождения.

Величина емкости по бензолу у данной глины, которая говорит о наличии в структуре глин микро- и мезопор, также наибольшая.

**Таблица 1. Основные характеристики природных Калужских глин и УМА, полученного из 25 масс. % шинной крошки и 75 масс. % природных глин ( пиролиз в муфельной печи при 750°С)**

Образец	Суммарная пористость по H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность по МГ, м <sup>2</sup> /г	Емкость по бензолу, мг/г	Сорбция йода, мг/г	Сорбция паров воды, мг/г
Исходная глина					
Барсуковская черная	0,37	26,3	136	78	256
Барсуковская серая	0,37	21,5	179	62	278
Борщевская желтая	0,47	8,6	252	117	322
Сорбент, 75% исходной глины и 25% шинной крошки					
Барсуковская черная	0,29	1,3	132	78	101
Барсуковская серая	0,20	2,2	166	67	121
Борщевская желтая	0,54	3,8	370	110	197

В этой же таблице содержатся аналогичные характеристики, полученные для УМА, приготовленного из смеси 25 масс. % шинной крошки и 75 масс. % природных глин с добавками 5-7 мл воды. Результаты показывают, что суммарная пористость УМА снижается в результате вхождения углерода в структуру глин и возможного образования макропор в углеродной составляющей, происходит также гидрофобизация поверхности глины. Об этом говорит снижение сорбции паров воды на образцах УМА: по сравнению с Барсуковскими глинами - почти в 3 раза, по сравнению с Борщевской глиной - почти в 2,5 раза. Сравнение пористости образцов УМА показывает, что наибольшей суммарной пористостью обладает УМА на основе Борщевской глины, причем, судя по величине сорбции бензола, можно заключить, что за счет присутствия образующегося из шинной крошки пиролитического углерода, в структуре УМА растет доля микропор в их суммарном объеме.

Поскольку в дальнейшем предполагали применение образцов УМА в качестве катализатора процессов окислительной деструкции пероксидом водорода содержащихся в стоках органических загрязнений, важно было исследовать их способность разлагать этот окислитель. Исследование каталитической активности образцов провели в тех же условиях, что и опробовали ранее при изучении каталитических свойств активного угля БАУ-А, чтобы затем провести сравнительную оценку эффективности этих катализаторов [12].

Образцы природных глин и образцы УМА, высушенные при 105°С, исследовали на возможность их применения в качестве

катализаторов процесса разложения пероксида водорода. Навески по 0,1 ± 0,0005 г каждого из сорбентов помещали в плоскодонные сферические колбы емкостью 250 мл, заливали в них по 50 мл водного раствора пероксида водорода с концентрацией 150 мг/л и выдерживали в предварительно нагретом до 70°С водяном термостате в течение 1 часа. Затем содержимое колб быстро охлаждали под струей холодной воды и отделяли глины и УМА от воды на фильтрах Шотта. В фильтрах определяли йодометрическим методом остаточное содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [12]. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Их сопоставление показывает, что палыгорскитовые глины разлагают пероксид водорода значительно хуже, чем исследуемый монтмориллонит. Причем черная палыгорскитовая глина имеет более высокую каталитическую активность, чем аналогичная серая, поскольку в ней, как во всякой глине Юрского периода, изначально содержится некоторое количество углерода.

Образцы УМА, полученные в результате пиролиза смесей этих глин с добавками шинной крошки, имели более высокую эффективность в реакции разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Наибольший эффект достигнут УМА на основе монтмориллонитовой глины. Степень разложения пероксида водорода на этом образце достигает почти 74 отн. %, что намного выше, чем при использовании, например, активного угля БАУ-А, для которого в тех же условиях лучшим достижением являлись 43 отн. % [13]. Образец УМА с Барсуковской черной глиной имеет каталитическую активность близкую к достигнутой на БАУ и даже несколько превышает таковую.

Таблица 2. Результаты опытов по разложению  $H_2O_2$  на исходных и модифицированных углеродом образцах глин (N раствора  $Na_2S_2O_3=0,0463$ ,  $C_{нач} H_2O_2=150$  мг/л, объем р-ра 50 мл, доза глины 0,1 г, время контакта 1 час, температура 70 °С)

Образец	Объем раствора $Na_2S_2O_3$ на титрование	Остаточная концентрация $H_2O_2$ , мг/л	Степень разложения $H_2O_2$ , % отн.
Исходная глина			
Барсуковская черная	6,3	99,2	33,9
Барсуковская серая	7,6	119,5	20,3
Борщевская желтая	5,1	80,3	46,5
Сорбент, 75% исходной глины и 25% шинной крошки			
Барсуковская черная	4,8	75,6	49,6
Барсуковская серая	6,9	108,6	27,6
Борщевская желтая	2,5	39,4	73,7

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что как природные глины Калужской области, так и полученные с их использованием исследуемые углеродминеральные адсорбенты могут быть с успехом применены в качестве катализаторов разложения пероксида водорода. Эффективность очистки в процессе окисления органических примесей необходимо подтвердить предварительно изучив их сорбционные характеристики по удаляемым примесям.

#### Список литературы

1. Перекись водорода и перекисные соединения/ под ред. проф. Позина М.Е., Л.: Изд. научно-технич. и химической литературы, 1951, - 476 с..
2. Беренблит В.М. , Бурдин В.В., Вишняков В.М.. Химия и технология перекиси водорода. Л.: Химия, 1984, - 201 с.
3. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде.// Успехи в химии и химической технологии/ Российский химико-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева , 2014, том XXVIII, №5. - с.46-49.
4. Курилкин А. А, Морозов А. Р., Родионов А. И., Каменчук И. Н. Адсорбция НПАВ типа неонол Аф<sub>9</sub>-10 на АУ различных марок // Успехи в химии и хим. технологии / Российский химико-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева.г. ХХП. 2008. №13(93) с.54-58.
5. Тарасевич Ю.И.. Природные сорбенты в процессах очистки воды. - Киев: Наукова Думка. - 1981, -206 с.

6. Стайлз Э.Б.. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика. - М.: Химия. - 1991

7. Юдаков А.А., Зубец В.Н.. Теория и практика получения и применения гидрофобных материалов. Издательство: Дальнаука ДВО РАН, Владивосток, 1998, с.180.

8. Комаров, В. С. Леоненко, Л. И. Ратько, А. И. Получение углеминеральных адсорбентов на основе монтмориллонита и органических веществ. // Весці НАН Беларусі, сер. хімічных навук, 2007, № 2.- 18 с..

9. Шевелева И.В. и др. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II) из растворов / И.В. Шевелева, А.Н. Холомейдик, А.В. Войт // Химия растительного сырья. – 2009.- №4. - с.171–176.

10. Месяц С.П., Остапенко С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе. / Вестник МГТУ, том 12, №4, 2009, с.747-750.

11. Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л.. Технический анализ нанопористых материалов.//Методические указания для вып. лаб. работ//Уральский гос. лесотехнический университет.- Екатеринбург, 2011 г.

12. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. - 448 с.

13. Морозов А.И., Родионов А.И., Каменчук И.Н., Курилкин А.А. Разложение пероксида водорода на активных углях различных марок.// Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр., том XXVIII, №5. М.:, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014.- с.50-53.

УДК 628.543.1; 628.16.081

Чернышев П. И., Визен Н.С., Кузин Е.Н., Кручинина Н.Е., Халиуллина Д. Р.

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ХРОМА (VI)****Чернышев Павел Иванович** - аспирант кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева**Визен Наталья Сергеевна** - студент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева**Кузин Евгений Николаевич** – к.т.н., заведующий лабораторией кафедры промышленной экологии**Кручинина Наталия Евгеньевна** – д.т.н, проф., заведующая кафедрой промышленной экологии**Халиуллина Динара Рашитовна** - студент кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева

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

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 [natashavizen@gmail.com](mailto:natashavizen@gmail.com)

*Соединения хрома (VI) токсичны и хорошо растворимы в широком диапазоне pH, ввиду чего классический метод очистки вод от ионов тяжелых металлов осаждение не эффективен, поэтому для удаления Cr (VI) из водных растворов необходимо восстановление Cr (III) до Cr (VI) с последующим его осаждением в виде Cr(OH)<sub>3</sub>. В процессе исследований был изучен альтернативный классическим восстановителям (сульфит/бисульфит натрия и сульфат железа (II)) раствор TiCl<sub>3</sub>. Доказана высокая эффективность восстановления вне зависимости от pH обрабатываемой воды. Соединения титана, кроме того выступают в роли коагулянтов, значительно интенсифицируя очистку воды от соединений хрома (III) и других тяжелых металлов.*

**Ключевые слова:** гальванические стоки, восстановление, треххлористый титан, ионы хрома (VI)

**TREATMENT OF WASTEWATER FROM CHROME (VI) IONS**

Chernishev P. I., Vizen N. S., Kuzin E. N., Krutchinina N. E., Haliullina D. R.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia [natashavizen@gmail.com](mailto:natashavizen@gmail.com)

*The compounds of chromium (VI) are toxic and readily soluble over a wide pH range, so that the classical method for purification of water from heavy metal ions is not effective. Therefore, to remove Cr (VI) from aqueous solutions, the reduction of Cr (III) to Cr (VI) with its subsequent precipitation in the form of Cr (OH)<sub>3</sub>. In the course of the studies, an alternative to classical reducing agents (sodium sulfite / bisulfite and iron (II) sulfate) was studied by TiCl<sub>3</sub> solution. High recovery efficiency was obtained independently of the pH of the treated water. Titanium compounds also act as coagulants, greatly intensifying the purification of water from the compounds of chromium (III) and other heavy metals.*

**Keywords:** galvanic wastewater, reduction, titanium trichloride, chromium ions (VI)

Процессы нанесения гальванических покрытий – неотъемлемая часть большинства машиностроительных производств, когда на поверхность обрабатываемой детали могут наноситься технологические или декоративные покрытия. В процессах нанесения гальванических покрытий образуется большое количество сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов.

Сточные воды гальванического производства представляют собой сложный, многокомпонентный раствор. В сточную воду в зависимости от технологической операции могут попадать механические загрязнения, органические вещества (ПАВ, масла и т.д.) и ионы различных тяжелых металлов (Cr<sup>6+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe и др.), а также анионы (SO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup>). Одним из наиболее опасных металлов по степени воздействия на живые организмы является хром (VI). Все соединения хрома (VI) крайне токсичны и хорошо растворимы в широком диапазоне pH, ввиду чего данные соединения не могут быть удалены из воды стандартными способами очистки (коагуляция, осаждение) [1].

Для очистки сточных вод от соединений хрома разработаны различные методы: реагентные,

электрохимические (электрофлотация, электрокоагуляция), электроосмотические, ионообменные и т.д. [2, 3].

Наибольшее распространение получил реагентный метод удаления хрома. В основе метода лежит процесс восстановления ионов Cr (VI) до трехвалентного состояния в кислой среде, с последующим осаждением гидроксида хрома (III) при pH 8,5-9. В качестве реагентов-восстановителей чаще всего используют натриевые соли сернистой кислоты (сульфит/бисульфит) и соединения железа (II). К основным недостаткам данных реагентов можно отнести узкий диапазон эффективных pH для солей сернистой кислоты, и образование большого количества труднофильтруемого осадка для соединений железа [1].

В данной работе была проведена оценка возможности использования в качестве восстановителя соединений треххлористого титана. TiCl<sub>3</sub> обладает сильными восстановительными свойствами, которые успешно используются в аналитической химии для определения ряда элементов [4, 5]. Восстановительные свойства треххлористого титана ярко выражены в зоне низких значений pH.



Оценку возможности использования треххлористого титана в качестве восстановителя проводили на модельной сточной воде с содержанием ионов хрома (VI) – 10 мг/л. В ходе эксперимента изменяли исходный рН системы и дозу реагента-восстановителя (от 90 до 150 % по стехиометрии), а затем проводили корректировку рН до значений 8,5 – 9,0, с последующим осаждением и фильтрацией нерастворимого осадка гидроксида хрома (III). Остаточное содержание хрома (VI) определяли с использованием спектрофтоматра DR 2800 (Nash). Данные по остаточным концентрациям ионов хрома (VI) в исследуемой системе приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность восстановления соединений хрома (VI) треххлористым титаном

Исходный рН среды	Доза реагента восстановителя, %	Остаточное содержание Cr (VI), мг/л
4,0	75	0,33
	100	0,01
	125	0,01
	150	0,01
7,0	75	0,31
	100	0,01
	125	0,01
	150	0,01
10,0	75	0,30
	100	0,01
	125	0,01
	150	0,01

Из данных таблицы 1, видно, что вне зависимости от исходного рН системы эффективность восстановления и, как следствие, очистки не изменяется, что говорит о высоком восстановительном потенциале реагента. Уже при дозе реагента 75 % от стехеометрии удалось достичь высокой эффективности удаления ионов Cr (VI), что, вероятно, обусловлено явлениями адсорбции, протекающими на поверхности образующихся в результате гидролиза соединений титана. Соединения титана (VI) по данным различных источников являются сильными коагулянтами и помогают ускорить и углубить осаждение трехвалентного гидроксида хрома [6, 7].

Для оценки возможности использования треххлористого титана на близких по составу к реальным сточным водам гальванического производства была проведена сравнительная оценка эффективности восстановления соединений хрома (VI) в присутствии примесей тяжелых металлов (Ni, Fe (III), Cu (II) и др). Условия эксперимента были аналогичны предыдущему опыту, а содержание тяжелых металлов составляло: Cu – 5 мг/л; Fe – 5 мг/л; Ni – 2,5 мг/л; Cd – 2,5 мг/л; Mn – 2,5 мг/л. Данные по эффективности восстановления приведены в таблице 2.

Таблица 2. Эффективность восстановления соединений хрома (VI) в присутствии примесных тяжелых металлов

Исходная рН среды	Доза реагента восстановителя, %	Остаточное содержание Cr (VI), мг/л
4,0	75	0,63
	100	0,17
	125	0,01
	150	0,01
	175	0,01
7,0	75	0,65
	100	0,20
	125	0,01
	150	0,01
	175	0,01
10,0	75	0,62
	100	0,19
	125	0,01
	150	0,01
	175	0,01

Из данных таблицы 2 видно, что присутствие в обрабатываемой системе тяжелых металлов увеличивает расход реагента восстановителя, что объясняется реакциями побочного восстановления соединений меди, железа и др.

Дальнейший эксперимент был направлен на сравнение эффективности различных реагентов-восстановителей на модельной системе с содержанием суммы тяжелых металлов. В качестве реагентов сравнения были использованы бисульфит натрия и сульфат железа (II). Все реагенты были взяты в стехеометрическом количестве и были испытаны при различных значениях рН.

Данные по эффективности очистки от ионов Cr (VI) при использовании различных реагентов приведены на рисунке 1.

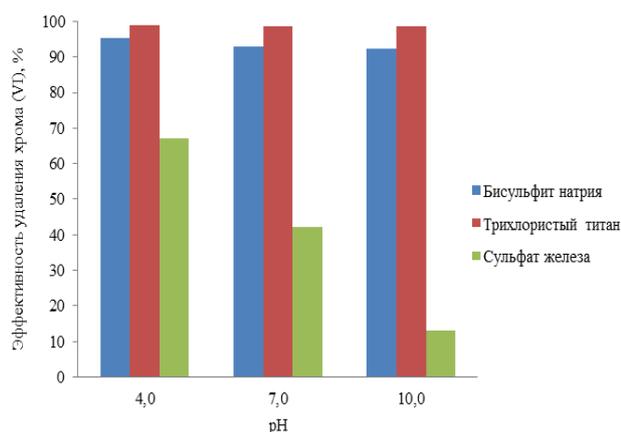


Рисунок 1. Эффективность очистки модельных сточных вод при использовании различных восстановителей

Из данных диаграммы, можно сделать вывод, что эффективность восстановления соединений хрома (VI) треххлористым титаном по своей эффективности превосходит соединения железа (II) и бисульфит натрия. Помимо более высокой эффективности восстановления соединений хрома (VI) при использовании треххлористого титана из воды эффективно удаляются примесные тяжелые

металлы (что не наблюдалось при использовании бисульфита), а содержание остаточного железа примерно в 3 раза ниже, чем при использовании железосодержащих восстановителей. К еще одному достоинству использования треххлористого титана в сравнении с соединениями железа стоит отнести значительно меньшее количество шлама гидроксидов металлов (примерно в 3 раза).

#### Заключение

В процессе экспериментов доказана высокая восстановительная способность треххлористого титана в процессах удаления из воды соединений хрома (VI) в широком диапазоне pH, что делает его более выгодным по сравнению с бисульфитом. Наличие соединений титана (VI) при последующем осаждении трехвалентного гидроксида хрома позволило значительно интенсифицировать процесс очистки и снизить количество образующегося шлама гидроксидов.

#### Список литературы

1. С.С. Виноградов. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
2. Pugazhenth G., Sachan S., Kishore N. and Kumar A. Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling // Journal of Membrane Science. –2005. –Vol. 254 (1–2). –P. 229–239.
3. В.И. Лоскутов, Д.В. Залевский Идентификация процесса осаждения шестивалентного хрома реагентным методом в технологии очистки сточных вод гальванотехники // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. –2012. –№ 5 (3). –С. 148–152.
4. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. — Москва: Москва, 1976. — 240 с.
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. — 3-е изд., испр. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
6. Zhao, Y.X. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts / Y.X. Zhao, B. Y. Gao, G.Z. Zhang, Q.B. Qi, Y. Wang, S. Phuntsho, J.-H. Kim, H.K. Shon, Q.Y. Yue, Q. Li // Separation and Purification Technology.– 2014. – V. 130. – P. 19–27.
7. Н.Е. Кручинина, Е. Н. Кузин, С.В. Азопков, И.А. Чечиков, Д.Ю. Петрухин. Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность Москва, 2017. № 2.–С. 24-27.

УДК 661.183.2

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

## ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕ-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

**Мухин Виктор Михайлович**, доктор технических наук, профессор, начальник лаборатории активных углей

**Курилкин Александр Александрович**, кандидат технических наук, научный сотрудник

**Гурьянов Василий Васильевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

**Алябышев Сергей Вячеславович**, доктор философии по химии, научный сотрудник

**Калашникова Юлия Витальевна**, инженер

Акционерное общество «Электростальское научно-производственное

объединение «Неорганика», Электросталь, Россия

144001, г. Электросталь, Московская область, ул. К.Маркса, д. 4

e-mail: [info@neorganika.ru](mailto:info@neorganika.ru)

*Известно, что активные угли являются основой для нанесения каталитических добавок, обеспечивающих поглощение отравляющих и сильнодействующих веществ. Получаемый по технологии угле-пековой композиции (технология УПК) активный уголь АУ-УПК помимо традиционного применения данного типа сорбентов в очистке газообразных и жидких сред на основании своих свойств может использоваться в качестве катализатора в некоторых промышленных условиях.*

**Ключевые слова:** активный уголь, угле-пековые композиции, противогазовая техника, катализаторы.

## THE PRODUCTION OF ACTIVE CARBON BASED ON COAL-PITCHED COMPOSITION

Mukhin V.M., Kurilkin A.A., Guryanov V.V., Alyabyshev S.V., Kalashnikova Yu.V.

Joint-stock company "Elektrostal scientific-production entertainment "Neorganika", Elektrostal, Russia

*It is known, active carbons are good base for catalytic addition impregnation providing the sorption of poison-gassing and strong substances. The active carbon by the technology of coal-pitched composition (the technology - CPC) with its properties can be used such as in usual purification of gaseous and liquid spheres, such as catalyst in some industrial conditions.*

**Keywords:** active carbon, coal-pitched composition, gas-masked technique, catalysts.

Активные угли (АУ) - это высокопористые твердые вещества, получаемые на основе углеродосодержащего сырья (каменные угли, древесина, торф и др.), обладающие развитой внутренней поверхностью, достигающей 2500 м<sup>2</sup>/г и имеющие высокие поглотительные характеристики по примесям, находящимся в очищаемых средах (воздух, вода, почва и др.). В пористой структуре активного угля (объеме микропор и мезопор) происходит поглощение любых типов органических микропримесей за счёт адсорбционных сил (сил поверхностного взаимодействия) [1].

Область применения активных углей велика: очистка промышленных выбросов, очистка и доочистка питьевой воды, рекуперация летучих растворителей, производство лекарственных препаратов (энтеро- и гемосорбенты), производство ликёроводочной, пищевой продукции, детоксикация почв, улавливание паров бензина из топливных систем автомобиля, извлечение благородных металлов (золото, серебро, платина). Активные угли являются также основой для нанесения каталитических добавок, обеспечивающих поглощение отравляющих и сильнодействующих веществ [2].

Активные угли на основе угле-пековых композиций позволяют наиболее широко охватывать области их применения. Поэтому в мировой практике это самый распространённый способ получения углеродных адсорбентов на основе каменноугольного сырья. Такие АУ обеспечивают достижение требуемых на современном рынке адсорбционных технологий основных показателей их качества: прочность не менее 85,0%, объём микропор не менее 0,35 см<sup>3</sup>/г (0,12 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>), содержание золы не более 10,0% масс.

В то же время активные угли типа УПК являются хорошей основой для нанесения хемосорбционных и каталитических добавок. Это особенно важно в области противогазовой техники, особенно для фильтрующих средств защиты органов дыхания [3].

### Получение активного угля АУ-УПК

В качестве угольной основы использовали смесь каменного угля марки Д с влажностью 5,3%, зольностью 7,8% и выходом летучих веществ 34,8% и пека каменноугольного электродного марки «В» с температурой размягчения 85-90 °С, влажностью не более 4,0%, зольностью не более 0,3% и выходом летучих веществ 53-57%.

Технологический процесс получения активного дробленого угля на основе угольно-пековой композиции включает следующие стадии (приводимые параметры процесса были выбраны в результате оптимизации):

- подготовка сырья;
- совместное дробление каменного угля и пека;
- размол смеси каменного угля и пека;
- формование угольно-пековой композиции в брикеты;
- дробление брикетов и их рассев;
- карбонизация дробленых частиц;
- активизация карбонизата и отсева от пыли;
- анализ готового продукта.

Получение угля АУ-УПК на основе угольно-пековой композиции проводилось на лабораторном оборудовании.

*Совместное дробление каменного угля и пека.* В исходный каменный уголь, взятый в виде кусков размером до 20 мм, добавляли пек. Массовая доля пека в смеси составляла 5 %, т.к. анализ зарубежных угле-пековых технологий указывал на такой порядок величин доли пека в технологиях УПК. Смесь дробили на щековой дробилке ВВ 50 «Retsch». В загрузочный бункер дробилки загружали смесь каменного угля и пека в количестве от 50 до 100 г, устанавливали зазор дробилки 1,2 мм, включали питатель и электропривод дробилки и вели процесс до израсходования материала в приемном бункере.

Процесс дробления повторяли несколько раз с последующим уменьшением величины зазора дробилки на очередном этапе до получения частиц с размерами менее 1 мм.

*Размол смеси каменного угля и пека.* Для размола дробленой смеси каменного угля и пека в тонкую пыль использовали планетарную шаровую мельницу РМ 200 «Retsch». В распределительную воронку дозатора засыпали дробленую смесь в количестве от 100 до 200 г, устанавливали частоту вращения барабана мельницы в диапазоне от 6 до 10 тыс. оборотов в минуту. Включали дозатор и, исходя из показаний загрузки электропривода на пульте управления, настраивали частоту вибраций в диапазоне от 10 до 40 с<sup>-1</sup>. При размоле периодически (каждые 5-10 мин) выключали дозатор и мельницу, проверяли отсутствие обратного выбрасывания размалываемого материала из области размола, при необходимости проводили подстройку частоты вращения и скорости подачи материала и прочистку сит. Массовая доля остатка на сетке по ГОСТ 6613-86 с размером ячеек 0,09 мм не должна была превышать 2 %.

*Формование угольно-пековой композиции в брикеты.* Из смеси каменного угля и пека формовали брикеты (таблетки) на таблеточном прессе РР 25 «Retsch». В пресс-форму диаметром 40 мм загружали от 15 до 20 г смеси и прессовали с усилием прессования 20 т (2,5 т/см<sup>2</sup>) при комнатной температуре. Продолжительность изобразительной

выдержки составляла от 15 до 30 сек. Толщина таблеток составляла от 5 до 10 мм, диаметр таблеток 32 мм.

*Дробление брикетов и их рассев.* Дробление брикетов, полученных на основе угольно-пековой композиции, производили на щековой дробилке ВВ 50 «Retsch» до размера частиц от 0,5 до 3,5 мм. Продукт дробления рассевали на просеивающей машине AS 200 «Retsch». Образующуюся мелкую фракцию собирали, накапливали в специальной емкости, измельчали в шаровой мельнице и направляли для использования в технологической стадии формования угольно-пековой композиции в брикеты. Зёрна дроблёного продукта с размером более 3,5 мм подавали обратно в дробилку для повторного измельчения.

*Карбонизация дроблёных зёрен.* Угольно-пековые зёрна размером от 0,5 до 3,5 мм карбонизовали в среде углекислого газа в ретортной печи, изготовленной из нержавеющей стали при температуре 600 °С со скоростью подъёма температуры 10 °С/мин и продолжительностью изотермической выдержки 30 мин. Температурный режим контролировали терморегулятором с термопарой.

Выделяющиеся в процессе термической обработки гранул паро- и газообразные вещества направляли через гидрозатвор в атмосферу.

*Активация карбонизата и отсева от пыли.* Активацию карбонизата проводили в среде водяного пара в ретортной печи, изготовленной из нержавеющей стали, при температуре 860 °С, со скоростью подъёма температуры 10 °С/мин и продолжительностью изотермической выдержки 5-6 часов. Температурный режим контролировали терморегулятором с термопарой.

Выделяющиеся в процессе термической обработки гранул газообразные вещества направляли через гидрозатвор в атмосферу.

#### **Исследование свойств полученного активного угля АУ-УПК**

Полученный активный уголь АУ-УПК был испытан по ГОСТ и методикам, принятым в сорбционной технике:

- Насыпная плотность – по ГОСТ 16190-70;
- Прочность при истирании – по ГОСТ 16188-70;
- Суммарный объём пор по воде – по ГОСТ 17219-71;
- Объём (эффективный) микропор – по ОСТ В 6-16-28-1652-2002;
- Время защитного действия по бензолу – по ГОСТ 17218-71;
- Массовая доля воды – по ГОСТ 12597-67;
- Сопротивление потоку воздуха – по МИ 004-04838763-2016.

Результаты испытания в сравнении с отечественным и импортным аналогами приведены в таблице.

Таблица. Показатели качества активных углей

Показатель	АУ-УПК	АД-4*	F-400**
1. Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	458	480	470
2. Прочность при истирании, %	88,3	70,0	72,5
3. Суммарный объём пор, см <sup>3</sup> /г	0,90	0,75	0,78
4. Объём микропор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0,18	0,12	0,14
5. Время защитного действия по бензолу, мин	56	40	48
6. Массовая доля воды, %	4,2	10,0	5,0
7. Сопротивление потоку воздуха, мм вод. ст.	20,2	24,0	23,6

\* - отечественный аналог, \*\* - зарубежный аналог

Как следует из результатов, представленных в таблице, образец АУ-УПК, полученный по угле-пековой технологии, обладает улучшенной микропористостью по сравнению с аналогами ~ на 15-17%, что повышает его адсорбционную способность по сравнению с отечественным аналогом на 40,0%, а по сравнению с зарубежным аналогом – на 16,7%. При этом прочностные свойства также возросли на 21-27% по сравнению как с отечественным, так и с зарубежным аналогами. Стоит отметить, что относительно невысокое содержание влаги также даёт хорошие перспективы к использованию данного активного угля в промышленности.

На основе проведённых исследований был составлен лабораторный регламент на производство активных углей на основе угле-пековой композиции [4].

Образцы полученного активного угля АУ-УПК были отправлены на дальнейшие исследования в

различные отрасли промышленности для использования в газо- и жидкофазных адсорбционных технологиях.

#### 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., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
4. Лабораторный технологический регламент изготовления активного дроблёного угля на основе угольно-пековой композиции УПК ЛТР 2568-476-04838763-2017 (утверждён генеральным директором АО «ЭНПО «Неорганика» 15.08.2017 г.).

УДК 546.824-31

Савельев Д.С., Сычева О.В., Колесников А.В.

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Савельев Дмитрий Сергеевич**, аспирант кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, ведущий инженер технопарка «Экохимбизнес- 2000+» РХТУ им. Менделеева, email: savelevdd@gmail.com.

**Сычева Оксана Владимировна**, магистр кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Менделеева

**Колесников Артем Владимирович**, к.т.н., с.н.с. технопарка «Экохимбизнес-2000+» РХТУ им. Менделеева  
Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20  
В данной работе представлены результаты исследований по электрофлотационному извлечению диоксида титана. Показано, что процесс протекает эффективно в области pH = 3-11, при увеличении размера частиц до 10-50 мкм за счет добавления коагулянтов (OU, Fe, Al, Cu, Zn) и флокулянтов или ПАВ различной природы. В оптимальных условиях степень извлечения достигает 99%, время электрофлотации не превышает 10 минут, энергозатраты - 0,5 кВт на 1 м<sup>3</sup> водного раствора.

**Ключевые слова:** Электрофлотация, диоксид титана, поверхностно-активные вещества, сточные воды, коагулянты

## INFLUENCE OF SURFACTANTS OF DIFFERENT NATURE AND ACIDITY OF THE ENVIRONMENT ON THE FLOTATION EXTRACTION OF TITANIUM DIOXIDE FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

Savelyev D.S., Sycheva O.V., Kolesnikov A.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the article, the results of studies on the electroflotation recovery of titanium dioxide are presented, they show that the process proceeds efficiently in the pH range of 3-11, with the particle size increasing to 10-50 μm by adding coagulants (OU, Fe, Al, Cu, Zn) and flocculants or surfactants of various nature. Under optimum conditions, the recovery rate reaches 99%, the time of electroflotation does not exceed 10 minutes, the energy consumption is 0.5 kW per 1 m<sup>3</sup> of the aqueous solution.

**Keywords:** Electrofloatation, titanium dioxide, surfactants, waste water, coagulants

Диоксид титана широко используется в производстве красок, эмалей, бумаги, полимерных композиций, функциональной керамики, а также при получении нерастворимых анодных материалов для электрохимических процессов [1]. Требования к оксидам титана постоянно растут, наибольший интерес представляют композиции суспензии водного раствора диоксида в присутствии поверхностно-активных веществ [2,3,4,5]. В связи с расширением применения диоксида титана, особенно частиц малых размеров, использование «золь-гель» технологий в технологических процессах образуются жидкие техногенные отходы содержащих коллоидно- устойчивые композиции TiO<sub>2</sub> в водных растворах электролита. Известно, что оксиды и гидроксиды металлов, в том числе TiO<sub>2</sub> являются коллоидно-устойчивыми системами в водных растворах, имеют малый размер частиц, трудно подвергаются процессам седиментации и фильтрации и часто являются источником загрязнений окружающей среды. [3, 6]. Как и все цветные тяжелые и редкоземельные металлы и их соединения являются токсичными. ПДК для оксида титана составляет 0,1 – 0,01 мг/л. Значения ПДК для других соединений титана 0,1 мг/л. Для извлечения высокодисперсных частиц оксидов и гидроксидов применяют различные методы, такие как: седиментация, фильтрация, флотация, электрофлотация. [6]. Традиционные методы

седиментации, фильтрации и флотации для высокодисперсных частиц TiO<sub>2</sub> не эффективны. Публикации по электрофлотационному извлечению TiO<sub>2</sub> ограничены. В связи с этим разработка методов эффективного извлечения дисперсной фазы TiO<sub>2</sub> является актуальной задачей. Электрофлотационное извлечение проводилось в лабораторном непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами на основе титана с оксидным покрытием RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> с объемом электролита 1 литр, по стандартизированной методике [6]. Эффективность электрофлотационного извлечения диоксида титана из водных растворов оценивали по значению степени извлечения α (%), которую рассчитывали, как отношение разницы между исходным и остаточным содержанием каждого элемента в растворе к исходному содержанию (уравнение (1)):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} * 100\% \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л;

$C_{\text{ост}}$  – остаточная концентрация ионов металла в растворе, мг/л.

Анализ исходной и остаточной концентрации элементов (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) в растворах проводился по стандартизированной методике на спектрофотометре КВАНТ -2А. Концентрация Ti<sup>4+</sup> определялась на портативном турбидиметре HANNA HI 98703, методом

пересчета показателя мутности NTU. В таблице 1 показана зависимость степени извлечения от рН среды.

**Таблица 1. Влияние рН раствора на электрофлотационное и фильтрационное извлечение TiO<sub>2</sub> из водных растворов**

рН	Степень извлечения (α%)					
	без ПАВ		ПАВа		ПАВк	
	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф
2	12	84	11	89	12	87
3	16	90	37	84	26	79
4	12	52	11	67	16	75
5	8	43	10	75	14	71
6	4	41	20	70	12	64
7	4	41	20	73	14	66
8	4	42	22	70	5	43
9	4	43	29	71	6	44
10	8	45	14	71	5	42
11	6	48	18	77	6	47

Условия эксперимента: сTiO<sub>2</sub> – 50 г/л, сNaCl – 1 г/л; сПАВа – 5 мг/л; сПАВк – 5 мг/л; I=0,4 А/л; τ=20 мин; Ф – фильтрация; ЭФ – электрофлотация

Далее проведены эксперименты по оценки влияния природы электролита на эффективность электрофлотационного извлечения Ti<sup>4+</sup>. Результаты сведены в таблице 2.

**Таблица 2. Влияние природы и рН электролита на электрофлотационное извлечение TiO<sub>2</sub> из водных растворов**

электролит	α%							
	рН=3		рН=6		рН=9		рН=11	
	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф	ЭФ	Ф
NaCl	10	90	4	29	4	43	4	48
NaNO <sub>3</sub>	13	79	2	62	2	67	9	70
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23	88	5	70	2	70	4	65

Условия эксперимента: с (TiO<sub>2</sub>) – 50 мг/л; J<sub>v</sub>=0,4 А/л; τ=20 мин; с (электролита) – 1 г/л

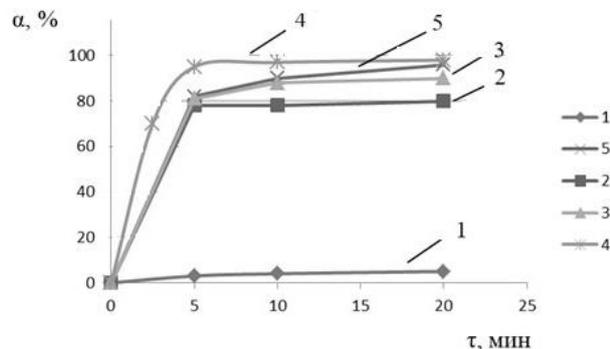
Установлено, что в кислой области рН=3 наибольшая величина α наблюдается в электролитах на основе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25-35%. Указанный эффект связан со специфической адсорбцией ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в кислой области рН на TiO<sub>2</sub> и увеличением размера частиц, что благоприятно сказывается на фильтрации и флотации. Характерно отметить, что 95% дисперсной фазы извлекается за 5 минут, что свидетельствует о высокой скорости протекания процесса электрофлотации.

**Таблица 3. Влияние рН и природы коагулянта на степень извлечения TiO<sub>2</sub> из водных растворов электролитов NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

рН	Коагулянт	α%			
		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + коагулянт	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> без коагулянта	NaCl+ коагулянт	NaCl без коагулянта
3	ОУ	56	23	60	16
6	Al <sup>3+</sup>	64	5	54	4
	Fe <sup>3+</sup>	60	5	99	4
10	Cu <sup>2+</sup>	87	3	92	8
	Zn <sup>2+</sup>	92	3	90	8

Условия экспериментов: J = 0,4 А/л, электролиты: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1г/л, сTiO<sub>2</sub> = 50 мг/л, коагулянты (ОУ, Fe, Al, Cu, Zn) – 5 мг/л, τ<sub>эф</sub> = 20 мин

Анализ на остаточное содержание Fe, Al, Cu, Zn показал, что концентрация коагулянта после электрофлотационного процесса не превышает 0,1 мг/л, степень извлечения составляет 98-99%. На рисунке 1 представлены результаты зависимости степени извлечения TiO<sub>2</sub> в присутствии коагулянта FeCl<sub>3</sub> в нейтральной области рН с использованием ПАВ различной природы



**Рис. 1. Влияние природы ПАВ и коагулянта Fe(OH)<sub>3</sub> на электрофлотационное извлечение TiO<sub>2</sub>.**

Условия эксперимента: ПАВа. – М 345(а); ПАВк. – СептаПАВ(к); 1г/л NaCl; ПАВн. – ПЭО-1500(н); сTiO<sub>2</sub> – 50 мг/л; Fe<sup>3+</sup>=10 мг/л; рН=7; J=0,4А/л; 1 – без добавок, 2 – FeCl<sub>3</sub>, 3 – FeCl<sub>3</sub>+ ПАВан., 4 – FeCl<sub>3</sub>+ПАВн, 5 – FeCl<sub>3</sub>+ ПАВкат.

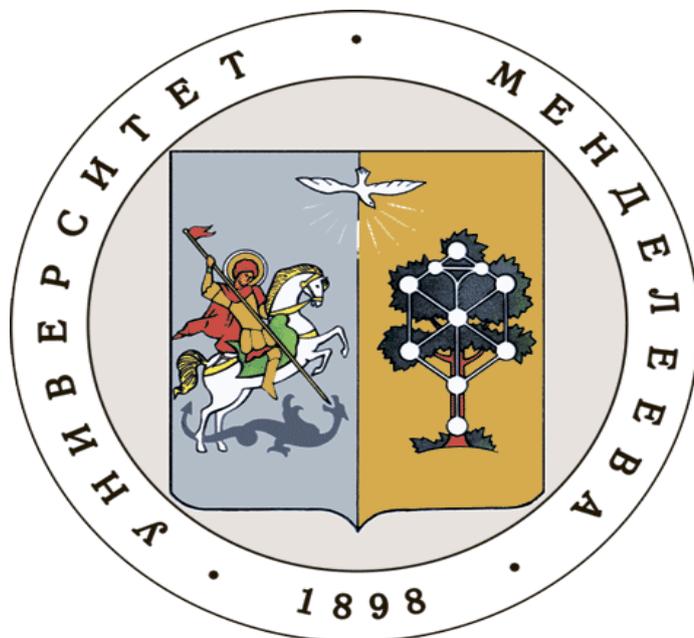
Таким образом проведенные исследования по электрофлотационному извлечению диоксида титана показывает, что эффективно процесс протекает в области рН = 3-11, при увеличении размера частиц до 10-50 мкм за счет добавления коагулянтов (ОУ, Fe, Al, Cu, Zn) и флокулянтов или ПАВ различной природы. В оптимальных условиях степень извлечения достигает 99%, время электрофлотации не превышает 10 минут, энергозатраты- 0,5 кВт на 1 м<sup>3</sup> водного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

### Список литературы

- Колесников В. А., Капустин Ю. И., Исаев М. К., Колесников А. В. Оксиды металлов - перспективные материалы для электрохимических процессов // Стекло и керамика. — 2016. — № 12. — С. 23–28.
- Hosokawa M., Nogi K., Naito M., and Yokoyama T. Nanoparticle Technology Handbook. Oxford, Amsterdam: Elsevier Sci., 2007. P 344.
- Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М., Йогансон О.М. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 596.
- Павлова, Вережкина О.Б., Озерина Л.А., Политова Е.Д., Судин Н. М., Озерин А.М. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 522.
- Xu G., Zhang J., Li G., Song G. // J. Dispersion Sci. Technol. 2003. V. 24. P. 527.
- Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод : монография. . - М. : ДеЛи плюс, 2016. - 288 с.

**Российский  
химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И.  
Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXII**

**№ 12 (208)**

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