

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 12

Москва
2021

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 XXXV,
У78 № 12 (247). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 172 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», 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

Содержание

Биотехнология и промышленная экология

Астахов П.С., Мурзина Е.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МУЧНЫМ ЧЕРВЁМ	7
Балашов А. В., Чурина А. А., Пономарева Е. А., Фадеев А. Б., Балева К. А., Дебердеева А. Т. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	9
Башмакова О.В., Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА КВАСА КОМПЛЕКСНЫМИ КОАГУЛЯНТАМИ	12
Безяева А.Д., Красноштанова А.А. ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЯ ДОКСОРУБИЦИНА В ХИТОЗАН-АЛЬГИНАТНЫЕ И ХИТОЗАН-ПЕКТИНОВЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ	15
Богданова Л.С., Красноштанова А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ЗЕИНА ИЗ КУКУРУЗНОЙ МУКИ	18
Боровкова Е.К., Красноштанова А.А., Лисакович П.В. ПОДБОР УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА ДНК МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ	20
Ванюшенкова А.А., Тузова Е. С., Белов А.А. ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ БРОМЕЛАИНА В ПРИСУТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ И МОЧЕВИНЫ	23
Верещак Е.В., Тихонова И.О. ОЦЕНКА ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗМЕЩЕНИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА ПОЛИГОНАХ	27
Гавришин С.А., Десятов А.В. НАСЫЩЕНИЕ ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ ВРЕМЕННОЙ ГИДРОКАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ	31
Горохова М.В., Байкова М.А., Костылева Е.В. РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС	34
Данилова Е.М., Тихонова И.О. ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В НИЖНЕКАМСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ УЗЛЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОТЕХНОПАРКА	36
Десятов А.В., Колесников В.А., Почиталкина И.А., Павлицева Т.А. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПУТЕМ ИЗОГИДРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ МИНЕРАЛИЗИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ РАСТВОРОВ	40

Едигарян А.Г., Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ОЦЕНКА СМОЛЯНЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕГОНКИ КОНДЕНСАТОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ФОРМОВАНИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ43

Еремина Е.А., Ермоленко Б.В., Краснопеева Н.А.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ПОИСКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОБРАЩЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ КОММУНАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ.....48

Ерохин Л.М., Алешкина А.А., Сергеев Е.Е., Карпов А.А., Суясов Н.А.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА РОСТ СООБЩЕСТВА МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ.....51

Жильцова Е.Е., Костылева Е.В., Кузин Е.Н., Зиновеев Д.В.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ54

Журавлева А.С., Писаревская В.А., Бехбудзада Н.Б.-О., Шагаев А.А., Марквичев Н.С.

ОЦЕНКА АМИЛОЛИТИЧЕСКОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЕЙ *FUSARIUM OXYSPORUM* ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ57

Зайцева А.Д., Галактионов С.С., Краснощеков А.Н., Смакотина В. В., Рублева С. А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИМПРЕГНАТОВ, ОСНОВАННЫХ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ И СМЕСИ Д2ЭГФК И ТБФ.....60

Захарова Д.С., Иванцова Н.А.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ФУРАЦИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА62

Зверева В.В., Ванюшенкова А.А., Белов А.А.

СТЕРИЛЬНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНО-НЕКРОТИЧЕСКИХ РАН65

Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

УСЛОВИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА БАЗЕ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ69

Каратаева П.Р., Иванцова Н.А.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА73

Карпущина П.А., Красноштанова А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗАТОВ БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ БЕЛКА ЯИЦ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ76

Коваль К.А., Иванцова Н.А., Кузин Е.Н.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА79

Кострова П.И., Нистратов А.В., Курилкин А.А.

ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОСУДЫ ИЗ ЛАМИНИРОВАННОЙ БУМАГИ82

Краснопеева Н.А., Еремина Е.А., Ермоленко Б.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ВИДОВ ТВЁРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ ТОВАРНОГО ВИДА КАК СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ	84
Кузнецов О.Ю., Паничева Д.А. РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГО- КЛИМАТИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПАО «МОСЭНЕРГО»	87
Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Ситников И.А., Ситников А.В. КАВИТАЦИОННОЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ	91
Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Захарова Д.С., Ситников И.А. КОМПЛЕКСТАНАЯ ОБРАБОТКА БАЛАСТНЫХ ВОД	94
Куценко А.С., Ермоленко Б.В. ЗАДАЧА ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ИНВЕСТИРОВАНИЯ СРЕДСТВ В РАЗВИТИЕ ГАЗОНЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	97
Куценко А.С., Любушкин Т.Г., Рубин Е.М. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....	102
Лисакович П.В., Красноштанова А.А., Боровкова Е.К. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА РНК ДРОЖЖЕЙ <i>SACCHAROMYCES</i> <i>CEREVISIAE</i>	105
Любушкин Т.Г., Носова Т.И., Кузин Е.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	108
Ляшик Ю.А., Ермоленко Б.В. ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ.....	111
Мартынова М. А., Сергеев С. Р., Пономарева Е.А. ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ.....	114
Матиев О.В, Белов А.А. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПАПАИНА НА ХИТОЗАН	117
Мискичева З.К., Кручинина Н.Е., Азопков С.В., Гавва М.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ФИЛЬТРАТОВ ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ	120
Нистратов А.В., Пискунова М.Ю., Федосеев Д.В. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ САНТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ.....	123
Попова А.А., Красноштанова А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КАРРАГИНАНА И ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРРАГИНАН-ХИТОЗАНОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ	127

Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

ЕДИНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ, ТОПЛИВНЫХ, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ, ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ.....131

Рудомазин В.В., Телегина Е.А., Цветкова Е.А.

КОНТРОЛЬ ОБОРОТА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПОТРЕБНОСТЬ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ134

Салтыкова С.С., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕТИЛОТРОФНЫХ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОЙ БЕЛКОМ БИОМАССЫ139

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОЖУРЫ ПЛОДОВ ТАМАРИНДА И СКОРЛУПЫ КОКОСОВЫХ ОРЕХОВ МЬЯНМЫ, ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ142

Соколова Е.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

НОВЫЕ ТРАНСДЕРМАЛЬНЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ХИТОЗАНА С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА.....146

Спирина В.О., Юдина А.Н. Красноштанова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМ ИЗ СОЕВОГО И ЯИЧНОГО ЛЕЦИТИНА149

Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

СВЕТОПРОЗРАЧНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК152

Шведова А.В., Красноштанова А.А.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ.....155

Шистерова Д. Р., Королева Е.Д., Панкова А.А., Побережный Д.Ю.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОДУЦЕНТОВ КАРОТИНОИДОВ ИЗ ГИПЕРСОЛЕННОГО ОЗЕРА158

Шокодзько М.И., Побережный Д.Ю., Каленов С.В., Белов А.А.

ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ СЕРЕБРА НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ПРОТЕАЗ.....161

Писаревская В.А., Журавлёва А.С., Бехбудзаде Н.Б., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

ПОВЕРХНОСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГРИБОВ РОДА *TRICHODERMA* НА СРЕДАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ЭКССУДАТЫ *CUCUMIS SATIVUS*164

Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛУПРОДУКТОВ ЛИПИДНОЙ И БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ (IgY) ИЗ ЖЕЛТКА ЯИЦ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ168

УДК 57.083.12

Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА МУЧНЫМ ЧЕРВЬМ

Астахов Павел Сергеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; e-mail:

Pavel.astakhov99@mail.ru

Мурзина Екатерина Дмитриевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассматривается возможность утилизации полистирола посредством биодegradации полистирола мучным червём. Также рассматривается выделение микроорганизмов-биодеструкторов из пищеварительного тракта мучного червя и их дальнейшее исследование на способность использовать полистирол в качестве основного источника углерода.

Ключевые слова: полистирол, мучной червь, биодegradация

INVESTIGATION OF POLYSTYRENE BIODEGRADATION BY MEALWORM

Astakhov P.S., Murzina E. D.

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

This article discusses the possibility of recycling polystyrene by biodegradation of polystyrene by mealworm. The isolation of biodegradable microorganisms from the mealworm's digestive tract and their further study on the ability to use polystyrene as the main source of carbon are also considered.

Введение

Вопрос утилизации полимерных материалов волнует ученых всего мира. Объемы пластиковых отходов возрастают в геометрической прогрессии, ухудшая состояние окружающей среды. На сегодняшний день выделяют два пути борьбы с пластиковыми отходами: переработка механическими и физико-химическими методами и утилизация (сжигание на мусоросжигательных заводах, пиролиз). Однако, применение данных методов не решает проблему на 100%, и пластиковые отходы продолжают засорять планету.

Наиболее часто встречающийся пластик – это полистиролы. Он используется для изготовления одноразовой посуды, игрушек, различных упаковок, и чаще остальных пластиков попадает на свалку. При утилизации полистиролов методом сжигания в окружающую среду выделяются токсичные соединения: пары стирола, бензола, этилбензола, толуола, а также оксида углерода.

Долгое время пластмассы считались неподверженными биодegradации, однако учёными из Китая [1] и США [2] было обнаружено, что мучной червь может без вреда для своего здоровья поглощать полистирол.

Экспериментальная часть

Ссылаясь на опыт иностранного коллеги, нами был проведен эксперимент по потреблению полистирола личинками мучного жука. В ходе работы было обнаружено, что мучные черви могут использовать изделие из полистирола в качестве единственного источника питания (Рис. 1). Эксперимент длился 14 суток. По окончании данного времени было отмечено, что из 30 червей, участвующих в эксперименте, ни один не пострадал.



Рис 1. Личинки мучного жука, поедающие изделие из полистирола.

В дальнейшем проводили изучение профиля микроорганизмов пищеварительного тракта личинок. Для этого отбирали 15 самых крупных червей, которые длительное время питались полистиролом как единственным источником питания. Путем их перетирания в ступке, была получена суспензия, содержащая микроорганизмы желудочно-кишечного тракта червей. Методом высева суспензии на жидкую среду, содержащую полистирол в качестве единственного источника углерода, получили сообщество микроорганизмов. Для выбора культур компонентов полученного сообщества, способных потреблять полистирол, был проведен скрининг из 10 культур, проявляющих наибольшую активность на твердой безуглеродной среде СФВАМ [3] (рис. 2). Из них было отобрано 3 изолята, с которыми проводилась дальнейшая работа.

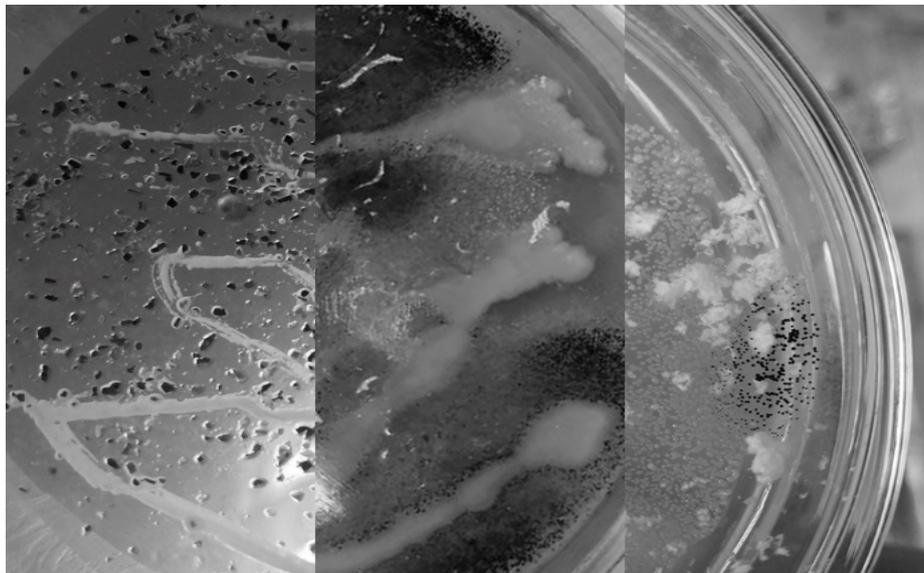


Рис.2 Чаши Петри с микроорганизмами, способными поглощать полистирол.

Для изучения способности выделенных изолятов к биодеструкции полистирола на первом этапе микроорганизмы культивировали на жидкой среде LCFBM в течение 7 суток, используя в качестве источника углерода пенополистирольную крошку. Далее полученный инокулят пересевали на жидкую среду LCFBM, содержащую определенное количество готового изделия из данного пластика

(одноразовая ложка). В качестве контроля была взята среда LCFBM с одноразовой ложкой такого же веса. Спустя 4 суток культивирования был отмечен значительный прирост микроорганизмов в колбе (Рис. 3), при этом масса ложки в колбе с микроорганизмами уменьшилась на 0,956% по сравнению с контрольной.

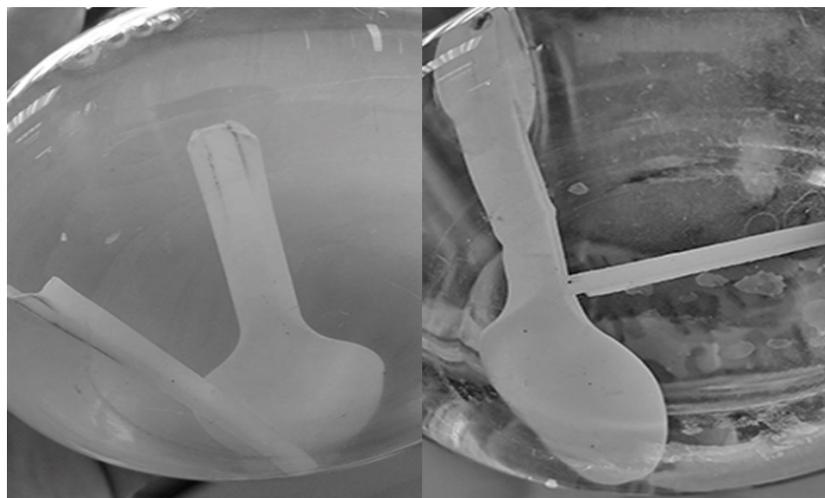


Рис.3 Колбы со средой LCFBM с одноразовой ложкой в качестве единственного источника углерода. Колба слева – контрольная, в колбе справа – суспензия наиболее активных микроорганизмов.

Заключение

В данной работе показана возможность культивирования отобранных культур на среде LCFBM, используя в качестве основного источника углерода готовое изделие из полистирола. В дальнейшем планируется изучить механизмы потребления и увеличить эффективность микроорганизмов к потреблению полистирола.

Список литературы

1. Yang S., Progresses in Polystyrene Biodegradation and Prospects for Solutions to Plastic Waste Pollution //

8th International Conference on Future Environment and Energy: IOP Publishing. — 2018. — P. 4—7.

2. Журнал Discovery // Издательство ООО ИД Дискавери. — Москва. — 2020. — № 5 (130). — С. 9.

3. Yang J., Yang Y., Wu W.M., Zhao J., Jiang L. Evidence of Polyethylene Biodegradation by Bacterial Strains from the Guts of Plastic-Eating Waxworms // Environmental Science & Technology: journal. — American Chemical Society. — 2014. Vol. 48, №. 23. — P. 13776—13784.

УДК 628.31

Балашов А. В., Чурина А. А., Пономарева Е. А., Фадеев А. Б., Балева К. А., Дебердеева А. Т.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРЕДОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Балашов Артемий Владимирович - студент 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail:

Чурина Алина Антоновна - студентка 2 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии

Пономарева Елена Александровна - студентка 2 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии

Фадеев Андрей Борисович – аспирант кафедры промышленной экологии, факультета биотехнологии и промышленной экологии

Балева Ксения Андреевна - студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии

Дебердеева Алина Тагировна - студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии

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

Основной задачей данной работы являлась оценка возможности реагентной предочистки сточных вод содержащих комплексные соединения тяжелых металлов. Установлено, что процесс коагуляции позволяет с высокой эффективностью удалять из воды комплексные соединения тяжелых металлов. Так, устойчивые в щелочной среде комплексы железа с эффективностью более 90 % удаляются из воды коагулянтами на основе соединений алюминия. Для более устойчивых комплексов меди эффективность очистки при использовании сульфата алюминия превысила 95 %.

Ключевые слова: сточные воды, комплексные соединения, коагуляция.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRE-TREATMENT OF WASTE WATER FROM COMPLEX COMPOUNDS OF HEAVY METALS

Balashov A. V., Churina A. A., Ponomareva E. A., Fadeev A. B., Baleva K. A., Deberdeeva A. T.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The main quality of work was the possibility of reagent pretreatment of steel services offered by heavy metals. It has been established that the coagulation process makes it possible to remove complex compounds of heavy metals from water with high efficiency. Thus, iron complexes that are stable in an alkaline environment of the system are removed from water with an efficiency of more than 90% by coagulants based on aluminum compounds. For more stable copper complexes, the purification efficiency when using aluminum sulfate exceeded 95%.

Keywords: production kvass, waste water treatment, coagulant.

Введение

Вопросам очистки сточных вод гальванического производства посвящено множество работ. Различные исследовательские коллективы подробно описали методы физической, химической, физико-химической и биологической очистки сточных вод от широкого спектра загрязняющих веществ. Несмотря на обилие разработанных технологий наиболее дешевой и надёжной технологией очистки гальванических сточных вод является их реагентная очистка. В зависимости от источника образования или гальванического процесса сточные воды можно условно разделить на:

- Хромсодержащие сточные воды – промывные воды процессов хромирования и хроматирования, содержание значительные количества соединений железа (VI)
- Циансодержащие сточные воды – промывные воды процессов нанесения покрытий с

использованием циансодержащих ‘электролитов (крайне токсичные)

- Кислотно-щелочные сточные воды – промывные воды, а также проливы основных операций нанесения цинковых, медных и других покрытий, а также сточные воды процессов травления, очистки и пассивирования поверхностей, характеризующиеся высоким содержанием тяжелых металлов и непостоянным значением pH.

- Стоки содержащие комплексные соединения тяжёлых металлов – промывные воды процессов нанесения покрытий с использованием органометаллических электролитов, обладающие повышенной устойчивостью.

Хромсодержащие сточные воды предварительно обрабатывают солями сернистой кислоты или железа с целью перевода хорошо растворимых в широком диапазоне pH соединений хрома (VI) в плохо растворимые в слабощелочной среде

соединения хрома (III), цианосодержащие стоки окисляют гипохлоритом натрия, а объединенные кислотно-щелочные стоки подвергают нейтрализации с использованием карбоната или гидроксида натрия. В процессе нейтрализации (осаждения) большая часть тяжелых металлов оседают из воды в форме плохо растворимых гидроксидов или карбонатов [1-4]. Условно очищенная вода отправляет на доочистку для повторного использования (в случае если это разрешено нормативной документацией) или сбрасывается в городской коллектор для дальнейшей доочистки [5, 6].

Комплексные соединения тяжелых металлов – отдельная и особенно сложная задача. Химический состав подобны электролитов, и, как следствие, сточные воды, образующиеся при использовании подобных реагентов, отличаются повышенной стабильностью в широком диапазоне pH и не могут быть очищены традиционными методами очистки.

Выходом из сложившейся ситуации может стать применение коагулянтов, однако к выбору конкретного реагента нужно подходить с особой осторожностью. Известно [7], что коагулянты на основе железа способны образовывать комплексные соединения с различными органическими лигандами, что автоматически исключает данный реагент из списка потенциальных коагулянтов.

Необходимо дополнительно отметить, что применение солей алюминия требует поддержания, ограниченного диапазон pH, с целью предотвращения образования хорошо растворимых в щелочной среде алюминатов. Относительно недавно в открытых источниках начала появляться информация о высокой перспективности соединений титана в процессах очистки сточных вод различного происхождения [8-10].

Экспериментальная часть

Основной целью данной работы является оценка возможности использования процессов коагуляции с использованием алюминий содержащих реагентов для предочистки сточных вод от комплексных соединений меди и железа.

Лабораторную коагуляцию проводили на флокуляторе фирмы VELP Scientifica (Италия). Время быстрого перешивания - 2 минуты, медленного – 8 минут, время седиментации коагуляционного шлама – 30 минут.

Оценку эффективности оценивали по изменению содержания соединений железа и меди в воде. Аналитический контроль проводили при помощи портативного спектрофотометра DR 2800 (HACH USA).

В качестве модельной воды были выбраны аммиачно-тарtratные комплексы меди с концентрацией 100 мг/л, а также тарtratный комплекс железа с аналогичной концентрацией.

На первом этапе исследований была проведена оценка эффективности традиционного алюминийсодержащего коагулянта (сульфат

алюминия) в процессе очистки сточных вод от аммиачно-тарtratного комплекса меди. На графике рис. 1 представлена зависимость эффективности очистки воды от соединений меди в зависимости от дозы реагента.

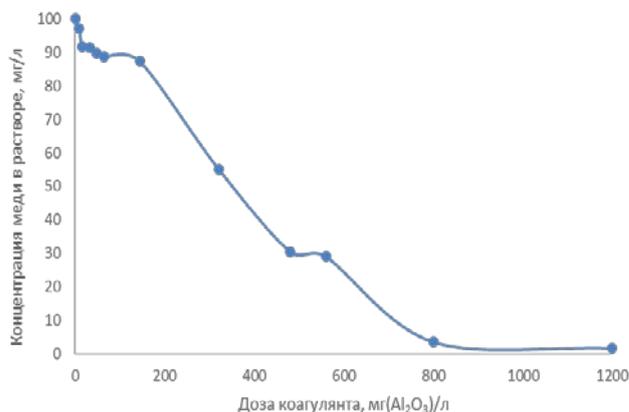


Рис. 1 Изменение концентрацией соединений меди в зависимости от дозы коагулянта.

Из данных графика рис. 1 видно, что применение коагулянта на основе сульфата алюминия позволяет с высокой эффективностью (99 %) удалять из воды аммиачно-тарtratный комплекс меди, однако расход коагулянта (в пересчете на товарный продукт 5 – 6 г/л) крайне высок, что нецелесообразно с экономической точки зрения. К сожалению, остаточная концентрация соединений меди не соответствует нормативам сброса воды в городскую канализацию или водоемы рыбохозяйственного назначения.

С учетом того факта, что наибольшее распространение в качестве коагулянтов для очистки сточных вод гальванического производства получили соединения железа, а также с учетом крайне высокого содержания железа (восстановитель) в хромсодержащих сточных водах попадание таких стоков в водные системы содержащие органические лиганды (например, тарtrat) может привести к вторичному комплексообразованию и загрязнению воды соединениями железа.

На следующем этапе экспериментов была проведена оценка традиционных алюминийсодержащих реагентов в процессах очистки сточных вод от органических комплексов железа. Данные по эффективности удаления ионов железа при использовании традиционного коагулянта (сульфат алюминия) представлены на графике рис. 2

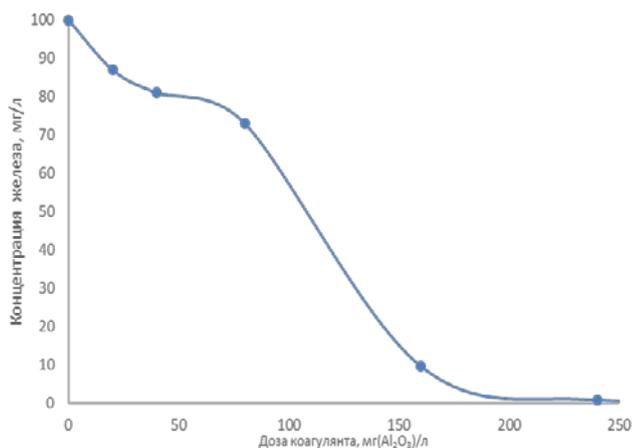


Рис. 2. Изменение концентрации соединений железа в зависимости от дозы коагулянта.

Из данных графика видно, что традиционный коагулянт уже при относительно невысокой дозе (порядка 1 – 1,25 г/л по товарному продукту) позволяет удалять из воды комплексные соединения железа, что в первую очередь говорит о их низкой агрегативной устойчивости. Остаточная концентрация соединений железа не превышает 0,3 мг/л, ввиду чего дальнейшая очистка от соединений железа не требуется.

Заключение

В рамках проделанной работы была установлена возможность применения традиционных алюминийсодержащих коагулянтов (сульфат алюминия) в процессах очистки сточных вод гальванического производства от комплексных соединений меди и железа. Эффективность удаления соединений меди при использовании сульфата алюминия составила 99 %, однако расход коагулянта был крайне высок (более 5 г/л) и наиболее целесообразно применение более эффективного способа очистки. Эффективность очистки воды от комплексных соединений железа в свою очередь превысила 99,9 %, при этом расход коагулянта был относительно низким (1,0 – 1,25 г/л).

Список литературы

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". - М., 2002. – 352 с.
2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.
3. Кузин Е. Н., Фадеев А. Б., Кручинина Н. Е., Носова Т. И., Мискичева З. К., Зайцева А. Д. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов. Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 37-44.
4. Kuzin E. N., Chernyshev P. I., Vizen N. S., Krutchinina N. E. The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium(VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry, 2018, Vol. 88, No. 13, pp. 2954–2957.
5. Averina J.M., Kaliakina G.E., Zhukov D.Y., Kurbatov A.Y., Shumova V.S. Development and design of a closed water use cycle. 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2019) Bulgaria 2019, Vol. 19 of 3.1., pp. 145–152.
6. Аверина Ю. М., Калякина Г. Е., Меньшиков В. В., Капустин Ю.И., Болдырев В.С. Проектирование процессов нейтрализации хрома и цианосодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2019. № 3. С. 70–80.
7. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: "Наука", 1997. - 347 с.
8. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23
9. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Gromovykh P.S., Tyaglova Ya. V. Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry // Chemistry for sustainable development 2020. V. 28. P. 388-39
10. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А. Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. 2019. N10. С. 91-96

УДК 628.31

Башмакова О.В., Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА КВАСА КОМПЛЕКСНЫМИ КОАГУЛЯНТАМИ

Башмакова Ольга Витальевна, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: bashmakova_ov_97@mail.ru;

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

Кузин Евгений Николаевич, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Кручинина Наталия Евгеньевна, д.т.н., заведующий кафедрой промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Главной задачей данной работы являлась оценка эффективности физико-химической очистки сточных вод производства кваса. Установлено, что минимальная эффективная доза сульфата алюминия составляет 48 мг Al_2O_3 /л, при этом эффективность очистки не превышает 82 %. Комплексный коагулянт на основе сульфата алюминия, с добавкой 3 % тетраоксида титана позволил добиться более высоких показателей эффективности очистки (89 %).

Ключевые слова: производство кваса, очистка сточных вод, коагулянт.

WASTEWATER TREATMENT OF THE PRODUCTION KVASS WITH COMPLEX COAGULANTS

Bashmakova O.V., Kuzin E.N., Kruchinina N. E.

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

The main focus of this work was the assessment of the effectiveness of the physicochemical treatment of waste water from the production of kvass. It was found that the minimum effective dose of aluminum sulfate is 48 mg Al_2O_3 / L, while the purification efficiency does not exceed 82%. A complex coagulant based on aluminum sulfate, with the addition of 3% titanium tetrachloride, made it possible to achieve higher purification rates (89%).

Keywords: production kvass, waste water treatment, coagulant.

Введение

В новом тысячелетии производство кваса получило динамическое развитие. С ростом объёмов производства увеличились и объёмы сточных вод. Основным отходом производства безалкогольных напитков является квасная гуща, существенная масса которой сбрасывается в канализацию. Переработка такого отхода вызывает трудности, т. к. её жидкая фаза содержит значительное количество экстрактивных веществ, в виде растворённых соединений, коллоидных частиц и тонко- и грубодисперсных взвесей. В зависимости от стадии технологического цикла содержание взвешенных веществ может колебаться от 400 до 2700 мг/л, а растворённых органических соединений (в пересчёте на биологическое потребление кислорода) от 600 до 3000 мг О/л [1]. При высоком содержании растворённых органических соединений сточные воды подвергаются биологической очистке. Для достижения ПДК по взвешенным веществам применяют физико-химические методы очистки воды.

Физико-химическая очистка включает в себя процесс коагуляции – это явление, при котором мелкие частицы дисперсной фазы, соударяясь, объединяются в более крупные агрегаты. В качестве коагулянтов выступают соли поливалентных металлов (алюминия, железа и другие.). Необходимо отметить, что алюминий имеет ограниченный диапазон pH применения, а соединения железа могут

образовывать комплексы с органической составляющей воды [2]. В последнее время рассматривается возможность использования комплексных титансодержащих реагентов – традиционных реагентов модифицированных незначительными добавками соединений титана [3-6].

Экспериментальная часть

Основной задачей данной работы является оценка эффективности традиционного коагулянта (сульфата алюминия) и комплексного титансодержащего коагулянта в процессах очистки сточной воды производства кваса.

Перед введением коагулянтов pH воды предварительно корректировали раствором NaOH до $pH=7,0\pm 0,1$. В качестве исследуемых образцов коагулянтов были выбраны водные растворы сульфата алюминия, а также комплексный реагент, полученный добавкой тетраоксида титана к сульфату алюминия.

Коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP Scientifica FC4S. Время быстрого перемешивания (150 об/мин) составляло 2 минуты, время медленного перемешивания (10 об/мин) – 8 минут, время отстаивания пробы – 30 минут.

Оценку эффективности очистки проводили измерением показателей UV_{400} и содержания взвешенных веществ на портативном спектрофотометре DR 2800. По изменению содержание

взвешенных веществ можно судить об эффективности удаления нерастворимых соединений, в то время как показатель UV_{400} обусловлен наличием в воде растворенных органических соединений.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе экспериментов была проведена оценка дисперсных частиц в составе сточной воды. Данные по распределению частиц представлены на графике (рис. 1)

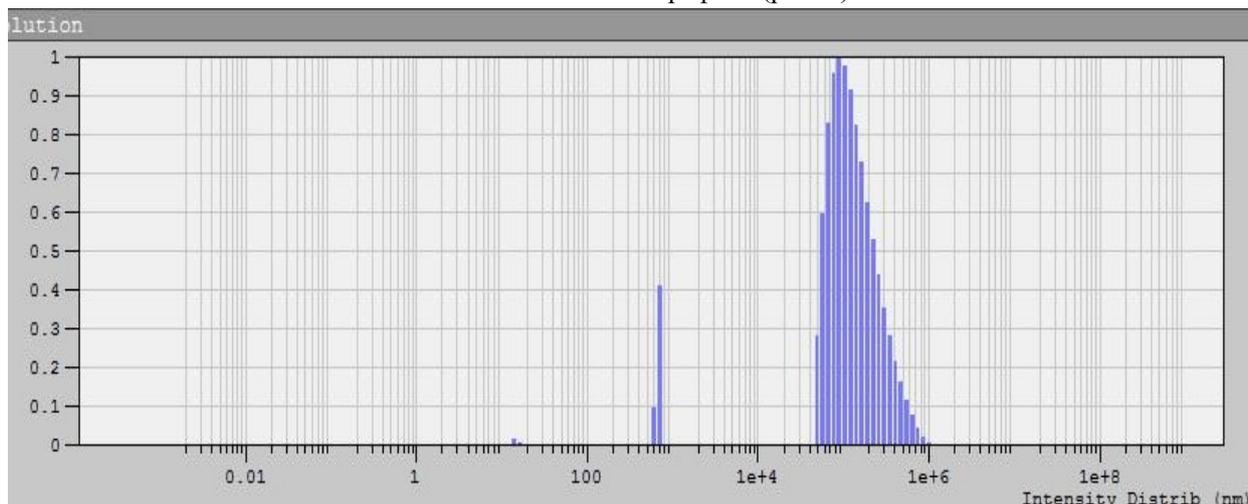


Рис. 1 Распределение дисперсных частиц по размерам

Из данных графика (рис. 1) видно, что большая часть дисперсных частиц представлена крупными агрегатами (более 100 мкм), при этом в воде обнаружены частицы с размером порядка 900 нм. Данные частицы имеют крайне низкую скорость оседания и несут на своей поверхности слабоотрицательный заряд (-6 мВ). Именно медленнооседающие частицы обуславливают общую сложность очистки подобных стоков.

В следующем этапе экспериментов была проведена оценка эффективности традиционного коагулянта – сульфата алюминия в процессах очистки сточной воды производства кваса. Эффективную дозу подбирали экспериментально.

Таблица 1.

Эффективность очистки воды сульфатом алюминия

Доза реагента, мг Al_2O_3 /л	Мутность, мг/л	η , %	UV_{400} , ед	η , %
24	94,42	55	91,33	44
32	58,75	72	66,87	59
40	40,91	80,5	47,30	71
48	37,77	82	45,67	72
56	52,45	75	56,76	65,2
80	90,22	57	101,12	38
120	176,24	16	156,57	4
160	125,89	40	132,10	19
240	123,79	41	128,84	21
320	102,81	51	101,12	38

Из данных таблицы 1 видно, что максимально возможная эффективность очистки при использовании сульфата алюминия не превышает 82 %, а эффективность снижения показателя UV_{400} - 72 %. Оптимальная доза коагулянта – 48 мг(Al_2O_3)/л.

Согласно результатам предварительных экспериментов применение чистых солей титана в данном случае не целесообразно ввиду ярко выраженных кислотных свойств реагентов (резкое снижение pH при низкой буферной емкости сточной воды). Эффективность чистого тетраоксида титана не превышала 40 %, при эффективной дозе 80 мг(TiO_2)/л

На заключительном этапе экспериментов к эффективной дозе сульфата алюминия (48 мг Al_2O_3 /л) добавляли тетраоксид титана таким образом, что содержание модифицирующей добавки в комплексном коагулянте составляло 1 – 5 % масс. Данные по эффективности очистки в зависимости от добавки соединений титана представлены на графике рисунок 1.

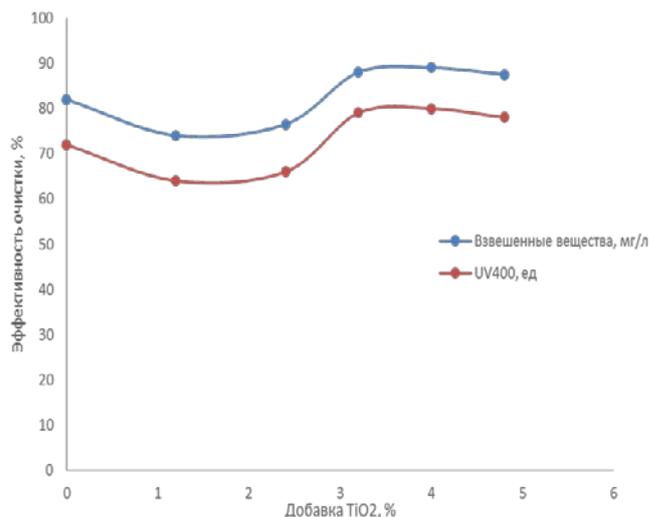


Рисунок 1. Влияние добавки тетраоксида титана на эффективность очистки

На диаграмме видно, что добавление 3,0 % масс тетраоксида титана к основному коагулянту позволяет дополнительно увеличить эффективность очистки на 6 – 7 %. В данном случае эффективность удаления взвешенных частиц достигла почти 89 %, в то время как эффективность снижения содержания растворенных органических соединений UV_{400} , ед достигла 79 %.

Повышенную эффективность комплексных титансодержащих реагентов можно объяснить процессами нейтрализационной коагуляции (зародышеобразование) на поверхности противоположно заряженных гидроксокомплексов алюминия и титана [7], а также явлениями поликонденсации продуктов гидролиза соединений титана [8].

Заключение

На основании полученных данных можно сделать вывод, о перспективности применения комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод производства кваса.

Эффективная доза сульфата алюминия составила 48 мг/л по Al_2O_3 а эффективность удаления взвешенных веществ и снижения показателя UV_{400} , 82 и 72 % соответственно. Использование комплексного коагулянта на основе сульфата алюминия, модифицированного тетраоксидом титана, позволило на 7 % повысить эффективность очистки воды. Установлено, что минимальная добавка тетраоксида титана к сульфату алюминия, необходимая для интенсификации процесса очистки, составляет 3,0 % масс. по TiO_2 .

Список литературы

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Жуков А.И., Колобанов С.К. Канализация: учебник для вузов / 5-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1975. - 632 с.
2. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: "Наука", 1997. - 347 с.
3. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23
4. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Gromovykh P.S., TyaglovaYa. V. Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry // Chemistry for sustainable development 2020. V. 28. P. 388-39
5. Gan, Y., Li, J., Zhang, L., Wu, B., Huang, W., Li, H., Zhang, S. Potential of titanium coagulants for water and wastewater treatment: Current status and future perspectives. Chemical Engineering Journal, 2010. 126837.
6. Maciej Thomas, Joanna Bał, Jadwiga Królikowska Efficiency of titanium salts as alternative coagulants in water and wastewater treatment: Short review Desalination and Water Treatment 2020 V. 208. pp. 261-272.
7. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. вод. М., Науч. изд. 2005. 576 с.
8. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие Текст. // М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 309 с.

УДК 577.114.5, 57.03

Безяева А.Д., Красноштанова А.А.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ И СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВКЛЮЧЕНИЯ ДОКСОРУБИЦИНА В ХИТОЗАН-АЛЬГИНАТНЫЕ И ХИТОЗАН-ПЕКТИНОВЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ

Безяева Анастасия Дмитриевна – магистр 1-го года обучения кафедры биотехнологии; bezyaeva.nastasiya@gmail.com.

Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических, доцент, профессор кафедры биотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20.

Получены хитозан-альгинатные микрочастицы, нагруженные доксорубицином и приведены их ключевые характеристики. Подобраны оптимальные условия для получения хитозан-пектиновых микрочастиц, нагруженных доксорубицином. Определена емкость микрочастиц по данному препарату и его степень сорбции в микрочастицы.

Ключевые слова: пероральная доставка лекарств, микрочастицы, хитозан, альгинат, пектин

SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS AND COMPARISON OF THE EFFECTIVENESS OF THE INCLUSION OF DOXORUBICIN IN CHITOSAN-ALGINATE AND CHITOSAN-PECTIN MICROPARTICLES

Bezyaeva A.D., Krasnoshtanova A.A.

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

Chitosan-alginate microparticles loaded with doxorubicin are obtained and their key characteristics are given. Optimal conditions for the production of chitosan-pectin microparticles loaded with doxorubicin were selected. The capacity of microparticles for this preparation and its degree of sorption into microparticles were determined.

Key words: oral drug delivery, microparticles, chitosan, alginate, pectin

Введение

Пероральный способ введения лекарственных средств является наиболее предпочтительным в терапии за счет простоты и удобства применения, атравматичности введения терапевтического средства в организм, а также возможности введения больших доз лекарства [1]. Однако, несмотря на все преимущества перорального способа доставки лекарства, данный метод введения имеет ряд недостатков, ограничивающих его применение в терапии. Среди них можно выделить разрушение ряда высокомолекулярных молекул в среде ЖКТ, агрессивное воздействие ряда молекул на ЖКТ, низкую проницаемость эпителия кишечника для высокомолекулярных и гидрофильных соединений, а также сравнительно высокое время ожидания терапевтического эффекта [1,2].

При разработке систем пероральной доставки лекарств применяются различные подходы, в частности, использование носителей (например, микрочастиц) на основе мукоадгезивных полимеров [2,3]. При синтезе данных микрочастиц предпочтительно применять способные к гелеобразованию биополимеры, способные менять свою структуру в зависимости от изменения pH среды. Микрочастицы, синтезированные из данных полимеров, способны обеспечить защиту активному веществу при его транспорте через желудок и его высвобождение в нейтральной среде кишечника [3]. Перечисленными свойствами обладают такие полисахариды как альгинат, пектин, каррагинан, ксилан и т.д. [4]. Данные полимеры нетоксичны и биodeградируемые, что делает их перспективным

материалом для синтеза носителей для пероральной доставки. Для придания полисахаридным микрочастицам мукоадгезивных свойств применяются полиэлектролитные комплексы, образованные вышеупомянутыми полисахаридами и хитозана, биоразлагаемого нетоксичного полисахарида, мономерами которого являются D-глюкозамины и N-ацетил-D-глюкозамины. Нахождение данного полисахарида в составе микрочастиц позволяет увеличить время пребывания и количество лекарственного средства в месте абсорбции, тем самым усиливая транспорт вещества через эпителий кишечника [3]. В данной работе в качестве структурообразующего полисахарида применяли альгинат и пектин.

Целью данной работы является определения условий наиболее эффективной загрузки низкомолекулярных соединений в полисахаридные микрочастицы, определение емкости данных микрочастиц и степени сорбции вещества в них, а также сравнение эффективности применения хитозан-альгинатных и хитозан-пектиновых микрочастиц для включения в них низкомолекулярных соединений на примере доксорубицина.

Экспериментальная часть

Объектами данного исследования являлись: низкомолекулярный хитозан с молекулярной массой 200 кДа со степенью диацетилирования не менее 85% (Sigma-Aldrich); альгинат натрия с низкой вязкостью (ALDRICH Chemistry); яблочный пектин с молекулярной массой 12 кДа и степенью

метаксилации 66% (Cargill); лиофилизат доксорубина гидрохлорида («Тева»).

Для синтеза хитозан-альгинатных микрокапсул к 117,5 мл раствора пектина 0,063% весовых (рН 4,3) с помощью перистальтического насоса со скоростью 0,125 мл/мин по каплям вносили 7,5 мл раствора хлорида кальция 18 мМ. Раствор альгината натрия постоянно перемешивали на магнитной мешалке (800 об/мин). После полного внесения раствора хлорида кальция к полученной суспензии также при непрерывном перемешивании на той же скорости по каплям со скоростью 0,42 мл/мин с помощью перистальтического насоса вносили 25 мл раствора хитозана 0,07% весовых (рН 4,6). Готовую суспензию перемешивали на магнитной мешалке (скорость не изменяли) в течение 30 минут для стабилизации полученных микрокапсул. Отделение микрокапсул от раствора производили методом центрифугирования при режиме 10000 об/мин 30 минут.

Для синтеза хитозан-пектиновых микрокапсул брали 117,5 мл раствора пектина 0,094% весовых (рН 4,3), 25 мл раствора хитозана 0,07% весовых (рН 4,6) и 7,5 мл раствора хлорида кальция 22 мМ. Схема смешения исходных растворов аналогична вышеописанной для синтеза хитозан-альгинатных микрокапсул.

Для получения микрокапсул, нагруженных лекарственным веществом (в данной работе в качестве активного соединения использовался доксорубин), его добавляли в исходный раствор структурного полисахарида (альгината или пектина).

Емкость полисахаридных микрокапсул по доксорубину определяли с помощью измерения

концентрации вещества в надосадочной жидкости, полученной после центрифугирования суспензии нагруженных микрокапсул. Концентрацию доксорубина устанавливали по оптической плотности пробы при длине волны 475 нм против дистиллированной воды в качестве контроля [5].

В ходе предыдущих исследований были подобраны оптимальные условия синтеза микрокапсул, при которых их максимальный размер не превышал разрешенные для препаратов перорального введения 1000 мкм [6], дзетта-потенциал, характеризующий их тенденцию к слипанию, был выше порога слипания [27-29] мВ, и также достигалось наиболее полное связывание хитозана с микрокапсулами (Таблица 1).

Для оценки эффективности применения полисахаридных микрокапсул в качестве носителя для пероральной доставки лекарств определялись емкость данных микрокапсул и степень сорбции вещества в них. В качестве терапевтического агента с низкой молекулярной массой в данной работе использовали доксорубин. Для определения емкости микрокапсул по данному антибиотику при приготовлении суспензии микрокапсул в раствор структурного полисахарида вносили доксорубин, варьируя его концентрацию в диапазоне 0,021 – 0,13 мг/мл (в отношении готовой суспензии микрокапсул). Количество вещества, не вошедшего в микрокапсулы, определяли по надосадочной жидкости, измеряя концентрацию доксорубина в нем. Отдельно был измерен фон – надосадочная жидкость, полученная после центрифугирования пустых ненагруженных микрокапсул. Данные по емкости микрокапсул и степени сорбции доксорубина в них представлены в виде графиков (рис.1-4).

Таблица 1. Оптимальные условия получения микрокапсул полисахаридов и их характеристики

Структурообразующий полисахарид	Альгинат	Пектин
Концентрация структурообразующего полисахарида в растворе, % весовой	0,063	0,094
Концентрация CaCl ₂ в растворе, мМ	18	22
рН суспензии микрокапсул	4,3-4,4	4,3-4,4
Размер микрокапсул, нм	600-800	700-800
Дзетта-потенциал, мВ	-(37±3)	-(35±3)
Выход микрокапсул, мг/мл	0,236	0,303

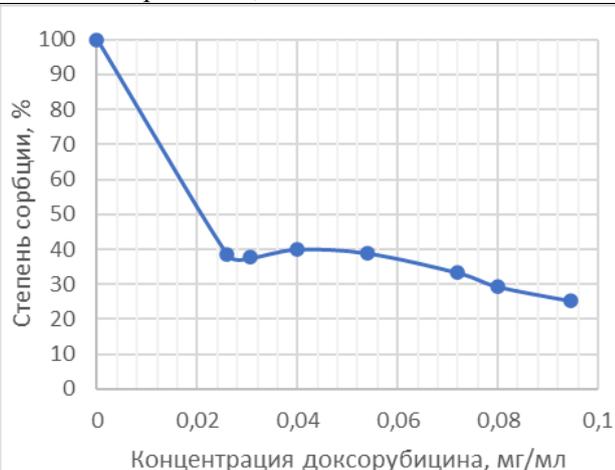


Рис. 1. Зависимость степени сорбции доксорубина в хитозан-альгинатные микрокапсулы от его концентрации в суспензии

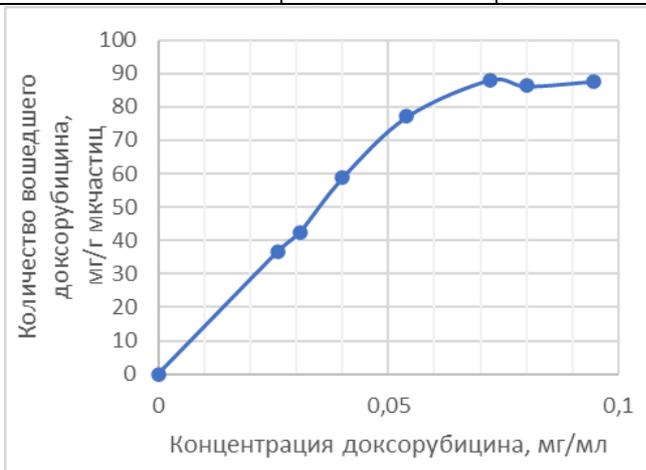


Рис. 2. Зависимость количества включенного в хитозан-альгинатные микрокапсулы доксорубина от его концентрации в суспензии



Рис. 3. Зависимость степени сорбции доксорубицина в хитозан-пектиновые микрочастицы от его концентрации в суспензии

Из полученных графиков видно, что хитозан-альгинатные микрочастицы имеют большую ёмкость, чем хитозан-пектиновые (88,06 и 77,28 мг/г микрочастиц соответственно), но при этом меньшую степень сорбции как максимальную (40,02 и 69,41 % соответственно), так и ту, при которой достигается максимальная нагрузка микрочастиц (40,02 и 52,11 % соответственно).

Заключение

Получены хитозан-альгинатные и хитозан-пектиновые микрочастицы, не имеющие тенденцию к слипанию, диаметр которых составлял 600-800 нм. Получены нагруженные доксорубицином полисахаридные микрочастицы и определены оптимальные условия загрузки доксорубицина в них. Для хитозан-альгинатных микрочастиц концентрация доксорубицина, при которой нагрузка микрочастиц достигает 88,06 мг/г микрочастиц и степень 40,02 %, составляет 0,072 мг/мл суспензии. Для хитозан-пектиновых микрочастиц концентрация доксорубицина, при которой нагрузка микрочастиц достигает 77,28 мг/г микрочастиц и степень 52,11 %, составляет 0,042 мг/мл суспензии. Определены ёмкость полисахаридных микрочастиц и их степень сорбции по доксорубицину. Хитозан-альгинатные микрочастицы по сравнению с хитозан-пектиновыми обладают большей ёмкостью, что ведет к меньшему требуемому количеству «балластного» носителя в препарате; но меньшей степенью сорбции, что приводит к потере лекарственного средства при его загрузке в микрочастицы. Полученные на данном этапе результаты не позволяют определить, какой из носителей наиболее предпочтителен для микрокапсулирования низкомолекулярных веществ, поскольку использование как хитозан-альгинатных, так и хитозан-пектиновых микрочастиц имеет

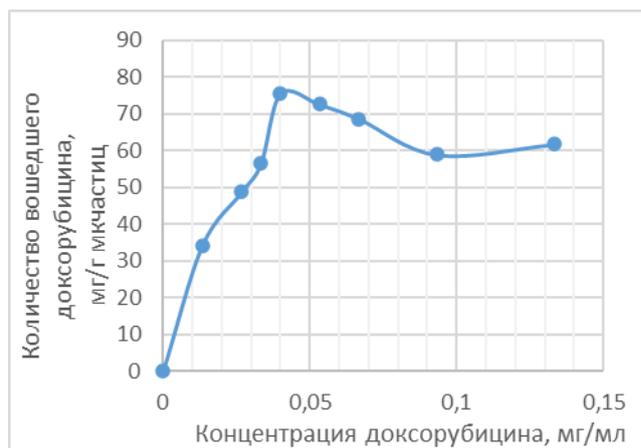


Рис. 4. Зависимость количества включенного в хитозан-пектиновые микрочастицы доксорубицина от его концентрации в суспензии

преимущества и недостатки в сравнении друг с другом. В связи с этим требуется проведение дальнейших исследований, направленных на изучение мукоадгезионных свойств получаемых микрочастиц и их устойчивости в отношении протеолитических ферментов.

Список литературы

1. Кравченко И.А. Способы введения лекарственных препаратов в организм/ И.А. Кравченко: Астропринт, 2009. – 82 стр.
2. Michael Goldberg, Challenges for the oral delivery of macromolecules/ Michael Goldberg, Isabel Gomez-Orellana// Nature Publishing Group – 2003. – Vol. 2. – p. 289 – 295.
3. Kyeongsoon Park, Oral protein delivery: Current status and future prospect/ Kyeongsoon Park, Ick Chan Kwon, Kinam Park// Reactive & Functional Polymers. – 2011. – 71. – p. 280-287.
4. Микро- и наночастицы из альгината и хитозана для трансмуказальной доставки белка/ Е.А. Киржанова, М.А. Печенкин, Н.Б. Демина*, Н.Г. Балабушевич// Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия – 2016. – Т. 57. – № 2. – стр. 103 – 111.
5. Транспортная форма противоопухолевых препаратов доксорубицина и мелфалана на основе аполипопротеина А-I плазмы крови/ Р.А. Князев, Н.В. Трифонова, Л.М. Поляков// Журнал "Современные проблемы науки и образования". – 2016. – № 6.
6. Российская федерация. Министерство здравоохранения. Об утверждении правил изготовления и отпуска лекарственных препаратов для медицинского применения аптечными организациями, индивидуальными предпринимателями, имеющими лицензию на фармацевтическую деятельность N 751н от 26.10.2015 г.

УДК 664.784.6

Богданова Л.С., Красноштанова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ЗЕИНА ИЗ КУКУРУЗНОЙ МУКИ

Богданова Лана Сергеевна, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Красноштанова Алла Альбертовна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии,
 e-mail: aak28@yandex.ru;

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

Кукурузное зерно является источником белка зеина, области применения которого продолжают расширяться. В работе была исследована динамика экстракции зеина из кукурузной муки, подобраны оптимальные условия его экстракции.

Ключевые слова: зеин, кукурузная мука, экстракция, биуретовый метод.

RESEARCH OF THE CONDITIONS FOR EXTRACTION OF ZEIN FROM CORN FLOUR

Bogdanova L.S., Krasnoshtanova A.A.

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

The corn grain is a source of protein zein whose applications continue to expand. In this work the dynamics of zein extraction was investigated and optimal process conditions were selected.

Keywords: zein, corn flour, extraction, biuret method.

Введение

Кукурузное зерно считается ценным диетическим продуктом, однако белки кукурузы имеют не только пищевое применение. В частности зеин используется для создания пластмасс, плёнок, а также гелей в комплексе с полисахаридами. Например, для осуществления доставки лекарственных препаратов и пролонгации их действия было предложено использовать полимерный гель на основе карбоксиметилового эфира целлюлозы (КМЦ) и зеина [1]. На основе зеина могут быть получены съедобные и биоразлагаемые плёнки для пищевых продуктов, которые обладают средними барьерными свойствами по отношению к влаге и кислороду и средними механическими свойствами [2], однако они получаются достаточно дорогими, поэтому необходимо их усовершенствование и снижение себестоимости за счёт добавок. Также пищевые плёнки могут быть получены на основе смеси зеина и соевого белкового изолята [3]. Для фармацевтической и косметической промышленности были предложены микрокапсулы, содержащие живые микроорганизмы, для создания оболочки которых возможно использование зеина, но он может быть заменён другими полимирами белковой и небелковой природы [4].

Зеин достаточно хорошо изучен. Известно, что в кукурузном зерне содержится четыре класса зеинов (α -, β -, γ - и δ -) [5], все эти белки являются гидрофобными и относятся к проламинам. Однако данные о подборе оптимальных условий выделения зеина в открытых источниках не найдены, во многих работах описано его выделение экстракцией 75%-м раствором этанола. Целью данной работы была оптимизация экстракции зеина за счет изучения динамики выхода белка во времени, зависимости эффективности процесса от температуры и концентрации спирта.

Экспериментальная часть

Объектом исследований стала кукурузная мука производства ООО «Гарнец». Содержание сырого протеина в ней было определено методом Кьельдаля и после отмывки муки от крахмала составило 12%. Содержание белка в пробах определялось биуретовым методом [6]. Перед началом экстракции целевого продукта проводили отмывку муки от крахмала по методике, описанной в работе [7], с последующим высушиванием на воздухе. Сухую отмывку муку измельчали до однородного порошка в ступке.

На первом этапе определяли оптимальную температуру процесса. Экстракцию проводили 95%-м раствором этанола, поэтому исследования вели в интервале температур от 20 до 60°C. Процесс экстракции осуществляли в течение 60 минут при непрерывном перемешивании суспензии с использованием магнитной мешалки. На рис. 1 представлены результаты эксперимента. Выход белка рассчитывали по отношению к содержанию сырого протеина в отмывке.

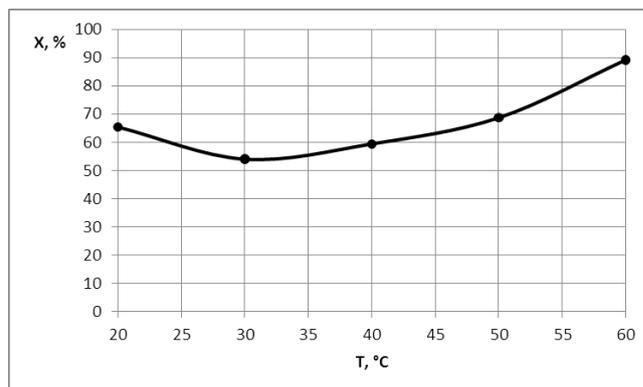


Рис. 1. Зависимость выхода зеина от температуры экстракции

Анализ полученных данных показывает, что при температурах от 20 до 50°C выход белка меняется незначительно, а наибольший выход 89,17 % наблюдается при 60°C. Дальнейшее увеличение температуры опыта не проводили из-за высокой летучести растворителя и низкой температуры его кипения, а также из-за увеличения риска денатурации белка.

На следующем этапе работы проводили исследование динамики процесса экстракции зеина во времени. Также использовали 95%-й раствор этанола, экстракцию проводили при температуре 60°C без перемешивания. Экспериментальные данные представлены рис. 2.

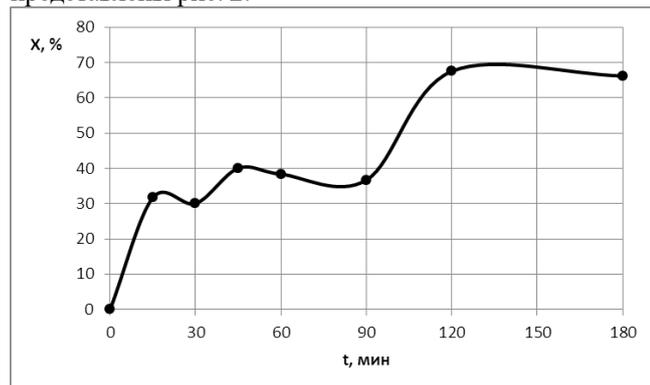


Рис. 2. Зависимость выхода зеина от времени экстракции

Экстракция проводили в течение 3 часов, и, согласно графику, до момента времени 120 мин происходило увеличение выхода зеина. Наличие локальных минимумов и максимумов на графике соответствует колебаниям выхода белка в пределах 10 % между соседними экстремумами, что может быть объяснено погрешностью определения концентрации белка в пробе. Увеличение продолжительности экстракции более 120 мин не приводит к увеличению выхода зеина. При времени экстракции 120 мин достигается его максимальная концентрация в растворе равная 11,55 г/л.

Далее проводили подбор оптимальной концентрации этанола. Экстракция осуществляли при температуре 60°C без перемешивания в течение 2 часов. На рис. 3 представлены полученные экспериментальные данные.

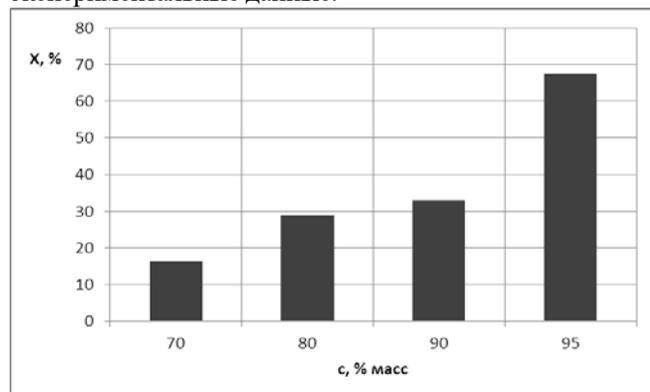


Рис. 3. Зависимость выхода зеина от концентрации этанола

Из полученных данных видно, что эффективность экстракции резко снижается при разбавлении спирта водой до 90%-й концентрации и при дальнейшем уменьшении концентрации спирта продолжает снижаться.

Заключение

Оптимальными условиями для экстракции зеина являются температура 60°C, время 120 минут и концентрация спирта 95%. Также на эффективность процесса положительно влияет непрерывное перемешивание суспензии, так как без перемешивания за 1 час выход белка составляет 38,33 %, а с перемешиванием за то же время 89,17 %. Полученный результат значительно отличается от условий экстракции, описанных в литературе, концентрацией спирта.

На основании экспериментально установленных данных о снижении растворимости зеина при разбавлении водой спиртового раствора можно предложить использовать это свойство белка для его выделения осаждением. Также, исходя из гидрофобности зеина, необходимо провести исследование его осаждения методом высаливания.

Список литературы

1. Джулиева Г. Х., Махкамов К. М., Мухидинов З. К. Композиция на основе карбоксиметилцеллюлозы и зеина как носитель лекарственных веществ // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52. – №. 11.
2. По Х. и др. Съедобные пленки - будущее упаковки пищевых продуктов // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2015. – №. 3. – С. 87-94.
3. Климова Е. В. 559. [Влияние СВЧ-обработки на механические свойства и структурные характеристики съедобных пленок, полученных из смеси зеина и соевого белкового изолята. (Китай)]. Wang N., Gao YZ, Wang P., Yang S., Xie TM, Xiao ZG Effect of microwave modification on mechanical properties and structural characteristics of soy protein isolate and zein blended film // Czech J. Food Sci. -2016.-Vol. 34, N 2.-P. 180-188.- Англ.-Bibliogr.: p. 187-188. Шифр* <http://www.agriculturejournals.cz/web/cjfs.htm> // Пищевая и перерабатывающая промышленность. Реферативный журнал. – 2017. – №. 3. – С. 559-559.
4. Гурьев А. М. Микрокапсулы, содержащие живые микроорганизмы, и их применение. – 2018.
5. Штанчаев А. Ш. и др. Турбидиметрическое титрование зеина кукурузной муки // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – №. 9-10.
6. Белодед А.В. Химия биологически активных соединений. Практикум: учебное пособие/ А. В. Белодед. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, - 87 : а-ил.- Библиогр.: с. 87. – 2017.
7. Шульц Л. В., Красноштанова А. А. Оптимизация процесса экстракции белка из кукурузной муки // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV. – 2020. – С. 19.

УДК 577.113.083

Боровкова Е.К., Красноштанова А.А., Лисакович П.В.

ПОДБОР УСЛОВИЙ ГИДРОЛИЗА ДНК МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ

Боровкова Елизавета Константиновна – магистрант 1 курса кафедры биотехнологии; *lisaborovkova@mail.ru*
Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических, доцент, профессор кафедры биотехнологии;
aak28@yandex.ru

Лисакович Полина Вадимовна – студентка 3 курса кафедры биотехнологии;
polina-lisakovich@mail.ru

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

*Данная работа направлена на изучение кислотного и основного гидролиза ДНК, полученной из биомассы метанооксиляющих бактерий *Methylococcus capsulatus*.*

Ключевые слова: нуклеиновые кислоты, ДНК, щелочной гидролиз, кислотный гидролиз, количественные методы

SELECTION OF CONDITIONS FOR DNA HYDROLYSIS OF METHANOXIDIZING BACTERIA

Borovkova E.K.¹, Krasnoshtanova A.A.¹, Lisakovich P.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*In this paper the effectiveness of alkaline and acidic hydrolysis of DNA obtained from the biomass of methanoxidizing bacteria *Methylococcus capsulatus* was compared.*

Keywords: nucleic acids, DNA, alkaline hydrolysis, acid hydrolysis, quantitative methods

Введение

На сегодняшний момент в связи с неблагоприятной экологической и, особенно, с эпидемиологической ситуациями возрастает потребность в создании новых эффективных лекарственных препаратов для лечения не только онкологических заболеваний, но и заболеваний, связанных с нарушением деятельности иммунной системы. Большинство таких препаратов изготавливают на основе компонентов нуклеиновых кислот (НК). Нуклеиновые кислоты — это самая важная составляющая живой клетки. Обычно они служат хранилищами и носителями генетической информации. Препараты на основе ДНК, а также ее производные являются перспективными терапевтическими и иммуномодулирующими агентами и способны найти применение в пищевой, косметической и других отраслях промышленности [1,2].

В клетке НК находится в комплексе с белками и липопротеидами. В связи с этим сложность выделения нуклеиновых кислот заключается не только в очистке их от вышеуказанных примесей, но также их высокой степенью деструкции под действием внешних факторов. Поэтому очень важно подобрать реагенты для выделения ДНК, которые ингибируют или инактивируют клеточные нуклеазы, но оставляют нативную структуру нуклеиновых кислот интактной [3,4].

Распространенным методом выделения нуклеиновых кислот является лизис клеток микроорганизмов и животных тканей. В лабораторных условиях дезинтеграция клеток осуществляется с использованием жидкого азота или механическим перетиранием с оксидом кремния (или оксидом алюминия). Этот этап можно проводить непосредственно в лизис-буфере, содержащем нуклеазы и протеазы [5].

После разрушения клеток возможны два подхода к очистке целевой ДНК. Первый предполагает обработку раствора ДНК экстракцией органическим растворителем (фенолом, хлороформом) с последующим осаждением ДНК спиртами и растворением в воде и Трис-ЭДТА-буфере. Согласно второму подходу, проводят дифференциальную сорбцию ДНК на твердом носителе (чаще всего силикагеле), после чего сорбент промывают органическими растворителями, а далее ДНК смывают водой или Трис-ЭДТА-буфером.

Данные подходы имеют свои достоинства и недостатки. В первом случае удается получить высокомолекулярную ДНК (более 15000 нуклеотидных пар), однако возможны значительные потери ДНК, а также в данных препаратах содержатся значительное количество примесей. Во втором случае удается получить высокоочищенные препараты, однако, выделенная ДНК оказывается низкомолекулярной.

Перечисленные способы позволяют выделить ДНК из клеток, как прокариот, так и эукариот, однако, они не пригодны для промышленного получения ДНК вследствие использования дорогостоящих реагентов и низких выходов продукта.

Наиболее перспективным и экономически выгодным источником сырья для получения НК является биомасса микроорганизмов (дрожжей и бактерий). При этом возможно реализовать комплексную переработку микробной биомассы, что обеспечивает получение дорогостоящей конкурентоспособной продукции, в частности, ДНК и ее производных, а также улучшаются экологические показатели соответствующих производств.

Как отмечалось ранее, препараты ДНК, как правило, являются исходными субстанциями для получения нуклеозидов и азотистых оснований. Для их получения используют кислотный и щелочной

гидролиз. Гидролизаты ДНК нашли широкое применение как противовирусных и противомикробных препаратов. Это связано на способности данных гидролизатов стимулировать местный и системный иммунитет, что способствует устранению возбудителя инфекции на этапе внедрения в метаболизм чужеродного организма и его блокировки. Нужно отметить, что гидролизаты ДНК не только не вызывают аллергических реакций, но даже используются для их лечения [6].

Поэтому целью данной работы является подбор условий гидролиза ДНК для выделения пуриновых и пиримидиновых оснований.

Объектом исследования явилась ДНК, полученная из биомассы метанооксиляющих бактерий *Methylococcus capsulatus*. Исследования гидролиза проводили путем добавления HCl и NaOH к образцам ДНК. При анализе гидролизатов НК отделяли высокомолекулярную фракцию осаждением 50%-ной трихлоруксусной кислотой. Низкомолекулярную фракцию анализировали методом А.С. Спирина. Концентрацию ДНК определяли методом Дише.

Экспериментальная часть

На начальном этапе работы был апробирован щелочной гидролиз ДНК. Для него использовался гидроксид натрия с концентрациями 10% и 20%. Гидролиз проводили в течение 60, 120, 180 минут при температуре 90 °С на водяной бане и при 115-120 °С в автоклаве. Для контроля степени гидролиза были приготовлены образцы негидролизованной ДНК. Полученные результаты приведены в Таблице 1.

При щелочном гидролизе гидроксильный ион способствует нуклеофильному присоединению 2-

гидроксильной группы фосфора с образованием промежуточных циклических 2',3'-фосфонуклеозидов, которые гидролизуются до нуклеозид-2'-фосфата и нуклеозид-3'-фосфата. Такой способ в основном применяют для РНК, поскольку в этом случае расщепление фосфодиэфирных связей катализируется ионизированными гидроксильными группами рибозы при сильнощелочной среде (pH>9). Поскольку в молекуле ДНК присутствует дезоксирибоза, то в случае щелочного гидролиза ДНК такой катализ невозможен. Следовательно щелочной гидролиз малоэффективен для дезоксирибонуклеиновой кислоты. Поэтому на втором этапе работы проводили кислотный гидролиз.

Для кислотного гидролиза была выбрана соляная кислота. Она достаточно эффективна и имеет небольшую стоимость для получения гидролизатов, что очень важно при производстве. Кислотный гидролиз вызывает депуринизацию (расщепление пуриновых N-гликозильных связей). Известно, что пуриновые и пиримидиновые основания непропорционально или не полностью гидролизуются в кислых условиях. Также по увеличению свободных фосфат-ионов можно судить о полноте гидролиза ДНК.

Из литературных данных известно, что при кислотном гидролизе разбавленной HCl (0,2 моль/л) наблюдается полный гидролиз пурина из ДНК, но с незначительным высвобождением пиримидинов. Исходя из этого, для получения пиримидинов была выбрана кислота с концентрацией 36%. Условия гидролиза аналогично щелочному. Результаты представлены в Таблице 2.

Таблица 1. Эффективность щелочного гидролиза препарата ДНК

Номер пробы	Концентрация NaOH, %	Время, мин.	Температура, °С	Выход продукта гидролиза, %
1	10	60	115-120	28,03
2	10	60	90	27,83
3	10	120	115-120	30,36
4	10	120	90	28,55
5	10	180	115-120	26,67
6	10	180	90	27,34
7	20	60	115-120	25,43
8	20	60	90	27,29
9	20	120	115-120	21,06
10	20	120	90	23,48
11	20	180	115-120	21,17
12	20	180	90	22,16

Таблица 2. Эффективность кислотного гидролиза препарата ДНК

Номер пробы	Концентрация HCl, %	Время, мин.	Температура, °С	Выход продукта гидролиза, %
1	36	60	115-120	25,21
2	36	60	90	25,77
3	36	120	115-120	28,81
4	36	120	90	26,41
5	36	180	115-120	23,67
6	36	180	90	27,29

По полученным результатам видно, что наибольшая степень гидролиза в случае кислотного гидролиза ДНК наблюдается при температуре 115-120 °С, времени гидролиза 2 часа.

Заключение

Таким образом, из полученных результатов видно, что степень гидролиза ДНК практически одинакова для кислотного и щелочного гидролизующего агента. Поэтому оба реагента целесообразно использовать для гидролиза ДНК, кислотный – для получения пиримидиновых производных, щелочной – пуриновых производных. Дальнейшие исследования будут направлены на выделение из гидролизатов соответствующих производных.

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность кафедре Биотехнологий за предоставленные материалы для исследований.

Список литературы

1. Vanyushkin B. F. A spontaneous journalist's gaze at the world of DNA (nucleotide composition, sequences, methylation), Biochemistry, vol. 72./issue 12. PP. 1583-1593, 2007.
2. Lee Y.K., Kim H.W., Liu C.L., Lee H.K. A simple method for DNA extraction from marine bacteria that produce extracellular materials, Journal of Microbiological Methods. vol. 52/issue 2. P. 245-250. 2003.
3. In Woo Lee, Han Oh Park. Method for obtaining DNA from fish spermatogonium. Patent US 6759532. 2002.
4. Tsyrenov V. Zh., Gomboeva S. V., Zakharova M. A. Obtaining low molecular weight DNA from fish milk of the Baikal region, Irkutsk State University Bulletin. Series: Biology. Ecology. vol. 10. PP.3-10. 2014.
5. Laktionov P.P., Tamkovich S.N., Simonov P.A., Rykova E.Yu., Vlasov V.V. Method for isolating DNA from microorganisms. RU Patent No 2232768.2004.
6. Электронный ресурс; //URL: <http://www.pharmvestnik.ru/text/16675.html> (дата обращения 15.05.2021). "Фармацевтический вестник": Ноябрь, 2009 №36

УДК 577.15.08+606.61

Ванюшенкова А.А., Тузова Е. С., Белов А.А.

ТЕРМОИНАКТИВАЦИЯ БРОМЕЛАИНА В ПРИСУТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ АГЕНТОВ И МОЧЕВИНЫ

Ванюшенкова Анна Алексеевна - студентка 1-го курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Тузова Екатерина Сергеевна – студентка 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Белов Алексей Алексеевич - д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, ABelov2004@yandex.ru

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

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

Изучено действие на ферментативные активности бромелаина, как непосредственно мочевины, так и других терапевтических агентов (ТА), входящих в состав разрабатываемого препарата. Было установлено, что мочевина способствует термоинактивации бромелаина, при изученных условиях. Показано, что цистеин и хитозан не предотвращают ее инактивирующее воздействие на ферментативную активность.

Ключевые слова: бромелаин, мочевина, термоинактивация фермента, препараты для ранозаживления.

BROMELAIN THERMAL INACTIVATION IN THE PRESENCE OF VARIOUS THERAPEUTIC AGENTS AND UREA

Vaniushenkova A.A., Tuzova E.S., Belov A.A.*

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

*e-mail: abelov2004@yandex.ru

The effect on the enzymatic activities of bromelain was studied, both directly of urea and other therapeutic agents (TA), which are part of the developed drug. It was found that urea promotes thermal inactivation of bromelain under the conditions studied. It was shown that cysteine and chitosan do not prevent its inactivating effect on enzymatic activity.

Keywords: bromelain, urea, thermal inactivation of the enzyme, wound healing dressings.

Введение.

Кожа человека - самый обширный по занимаемой площади орган. Она обеспечивает множество жизненно важных функций: защитную, экскреторную, рецепторную, дыхательную и эндокринную, а также поддерживает терморегуляцию [1]. В условиях повреждения эпителиальных тканей, кожа способна к заживлению и восстановлению целостности собственного покрова. Именно ряд данных последовательных стадий, согласованный и скоординированный и называется процессом ранозаживления и представляет особый интерес для исследователей. На протекание этапов раневого процесса влияет большое количество как внутренних, так и внешних факторов, таких как этиология, вид повреждающего агента, патогенетические аспекты альтерации, особенности репаративных свойств кожи [2]. Помимо этого существенную роль играют такие явления как нейропатия при сахарном диабете, заболевания сердечно-сосудистой системы, болезни иммунодефицита, расстройства пищевого поведения и заболевания наследственного характера. К факторам, снижающим ранозаживление и пролонгирующим этап воспаления можно отнести бактериальную контаминацию, наличие некротизированных тканей, недостаточная гигиена раны, неполное кровоснабжение и насыщение кислородом тканей раны. Полноценное заживление ран во многом зависит от оксигенации тканей, особенно у краевой зоны раневого канала [3,4]. В связи с этим, разрабатываемое перевязочное средство должно обеспечивать достаточный газообмен раневого ложа с окружающей средой.

В терапии принято придерживаться правила T.I.M.E.- tissue debridement, inflammation/infection, moisture imbalance, epithelial edge advancement [5]. То есть для правильного течения раневого процесса необходимо обеспечить должную санацию раневого канала, нивелировать воспалительные процессы и купировать развитие патогенной микрофлоры, скорректировать режим влажности и предотвратить избыточную грануляцию тканей в ходе смещения краевой зоны эпителия.

В процессе вазодилатации происходит выделение раневого экссудата [4]. При длительном течении раны его содержание в раневом канале интенсифицируется, в связи с чем, встает необходимость его сорбции для поддержания подходящего режима влажности, снижения мацерации и предотвращения зуда. Для этого в качестве материала основы ранозаживляющего препарата подбирают материал, обладающий хорошими сорбционными свойствами. Биополимеры, чаще всего полисахариды, часто используются при лечении гнойных ран за счет их биосовместимости, биodeградируемости и низкой токсичности. В наших предыдущих работах был обоснован выбор диальдегидцеллюлозы в качестве матрицы для иммобилизации последующих терапевтических агентов [6].

Применение энзиматического метода при лечении ран, т.е. удаление тканей с помощью ферментов и ферментных препаратов, является наиболее эффективным и при этом наименее болезненным для пациентов [7,8]. Для очищения девитализированных тканей сегодня используют протеолитические ферменты, которые являются наиболее лабильной

составляющей комплексных препаратов. Лечебное действие ферментных препаратов осуществляется через влияние на стадию воспаления. Ферментативные комплексы снижают инфильтрацию интерстиция плазматическими белками, способствуют выведению белкового детрита с раневой поверхности. Одновременно с этим повышается снабжение прилегающих тканей кислородом и повышение циркуляции физиологических жидкостей. Системные гидролазы реализуют механизм дренажирования венозной и лимфатической системы, не давая сместиться раневому процессу в сторону хронического течения [9,10].

Бромелаин (Бр) – фермент: высокомолекулярный гликопротеид, получаемый путем экстракции из сока зеленых плодов ананаса. Расщепляет белки до полиолигопептидов. В отличие от протеиназ животного происхождения, бромелаин активен при достаточно широком диапазоне pH (3,0–8,0). Бромелаин, согласно литературе [11,12], деполимеризует межклеточные структуры и способствует изменению проницаемости сосудов; оказывает противовоспалительное и иммунокорректирующее действие. Данные свойства обусловлены его воздействием на метаболизм арахидоновой кислоты. Все вышперечисленное делает его подходящим агентом для очищения и заживления гнойно-некротических ран и трофических пролежней.

Мочевина – хорошо известное вещество, достаточно давно применяющееся в фармакологии. В литературе показано [13] что, мочевина разрушает водородные и дисульфидные связи, обуславливающие вторичную и третичную структуры белковой молекулы, при этом происходит изменение конфигурации белковых молекул, распад молекул на отдельные крупные фрагменты. Мочевина известна как сильный денатурирующий агент для белков [14], поэтому ее применяют при лечении гнойных ран в качестве средства с кератолитическим действием [15]. При действии на протеазы денатурирующих реагентов типа мочевины или гуанидина гидрохлорида одной из причин быстрой инактивации является ускорение автолиза, что обусловлено увеличением денатурированной формы фермента, которая быстро гидролизует нативным ферментом [14]. Однако клинические испытания первичных средств содержащих мочевину показали их высокую эффективность при лечении трофических язв и ожоговых ран [13,15], что объясняется способностью мочевины увеличивать отток жидкостей из межклеточного пространства, обеспечивая противоотечный эффект [16]. Особый интерес представляет использование препаратов с мочевиной в случаях, когда избыточный гиперкератоз препятствует проникновению патогенетических наружных средств в кожу в местах её поражения или мешает удалению поражённых участков, например, при гиперкератотической форме микозов гладкой кожи [16,17].

Экспериментальная часть.

Исследованный ферментный комплекс - бромелаин представляют собой смесь различных ферментов. Как уже было отмечено ранее, очищение ран от раневого экссудата осуществляется преимущественно за счет действия протеолитических ферментов. Использованный для исследования метод ИК-спектроскопии является чувствительным к наличию различных примесей, что осложняло изучение ферментных комплексов. Приведенные на рисунке 1 спектры бромелаина, а также его смеси с хитозаном являются малоинформативными в связи с присутствием широкого ряда соединений в ферментных комплексах и низкой концентрацией анализируемых веществ, недостаточной для установления наличия взаимодействий и их характера. В связи с чем, было необходимо провести дальнейшие исследования по изучению взаимодействия бромелаина с ТА.

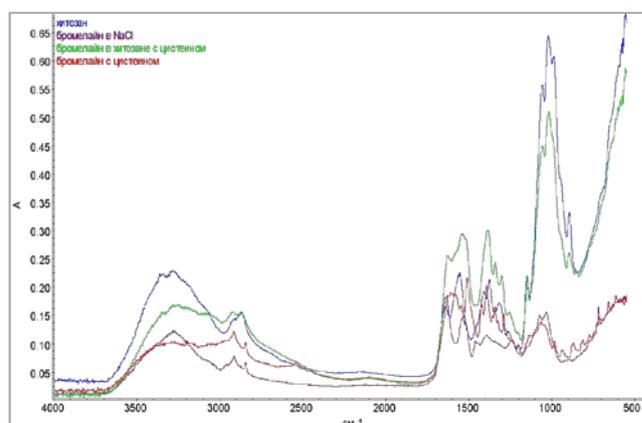


Рисунок 1. ИК-спектры пленок хитозана, бромелаина, бромелаин-цистеин, бромелаин-хитозан-цистеин.

Для определения инактивирующего воздействия добавленного ТА он был растворен в 1/15 М растворе фосфатного буфера нужного значения pH в заданном соотношении, при необходимости полученный раствор доводили до комнатной температуры. К заданному объему раствора фермента добавляли раствор ТА в ФБ. Выдерживали при заданной температуре и времени, и определяли остаточную ферментативную активность. За 100% принимали значение активности до воздействия ТА и (или) температуры. Полученные данные приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1. - Действие растворов L-цистеина на ферментативную активность немодифицированного Брм* (субстрат казеин)

C _{Cys} , mM	0	0,73	5,08	10,9	14,52
A _i /A _o	1,0	2,81	4,07	4,38	4,17

*0,1 мг Брм в пробе.

Таблица 2. – Действие растворов мочевины на ферментативную активность немодифицированного Брм* (субстрат казеин)

Смоч, М	0	0,405	4,05	8,1	12,1500
С _{моч} , М/проба	0	0,198	2	4,05	6
Аi/Ао	1	0,97	1,27	1,6100	1,92

*2 мг Брм в пробе.

Таблица 3. – Действие растворов мочевины на ферментативную активность немодифицированного Брм* (субстрат ВАРНА)

Смоч, М	0	0,405	4,1	8,3	12,4
С _{моч} , М/проба	0	0,202	2,070	4,14	6,210
Аi/Ао	1	0,9	0,66	0,5100	0,44

*2 мг Брм в пробе.

Таблица 4. – Действие растворов мочевины на ферментативную активность Брм*, модифицированного Cys 10 mM (субстрат ВАРНА)

Смоч, М	0	0,405	4,1	8,3	12,4
С _{моч} , М/проба	0	0,202	2,070	4,14	6,210
Аi/Ао	1	0,94	0,8	0,6300	0,48

*2 мг Брм в пробе.

Как видно из полученных данных цистеин активует молекулу Брм. Действие мочевины при использовании синтетического субстрата ингибирует

ферментативную активность. При использовании белкового субстрата (казеина) происходит возрастание активности, за счет разрыхления структуры казеина и его большей доступности. Хт не влияет на ферментативную активность Брм (массовое соотношение до 10:1, субстрат казеин).

Было рассмотрено влияние различной температуры и длительности ее воздействия на инактивацию Брм в присутствии различных ТА. Температура – один из важнейших факторов, влияющих на ферментные препараты, также с помощью повышения температуры на определенной время можно спрогнозировать стабильность препарата при условиях хранения в течение срока годности (метод «ускоренного старения»).

Инактивация ферментов при повышенных температурах рассматривается как реакция первого порядка с эффективной константой скорости инактивации k_{in} . Белок необратимо переходит в денатурированную форму. Нами была выбрана температура 55 °С для определения границ устойчивости препарата. Полученные данные представлены в таблице 5.

Θ – коэффициент стабилизации равный отношению эффективной константы скорости термоинактивации Брм в присутствии того или иного агента, и без него ($\Theta = k_{in}/k_{in \text{ Брм}}$). Если Θ меньше 1 происходит стабилизация фермента.

Как видно из полученных данных мочевины способствует инактивации Брм. Ни хитозан, ни цистеин (в исследованных концентрациях) не обладают протекторным действием Брм от воздействия мочевины.

Таблица 5 – Термоинактивация р-ров Бромелаина, как нативного так и с модификацией активатором, в присутствии р-ра мочевины различных концентраций.

Система	Концентрация Врм, мг/мл	Концентрация Моч, М	pH	Температура, °С	Θ
Врм-Моч	0,4	-	8,0	55	1
	0,4	0,3	8,0	55	1,11
	4	-	8,0	55	1,06
	4	3	8,0	55	1,26
Врм-Хт-Моч	0,4	-	8,0	55	3,02
	0,4	0,3	8,0	55	2,96
	4	-	4,0	55	0,68
	4	3	4,0	55	0,89
Врм-Cys-Моч	0,2	-	8,0	55	1,42
	0,2	0,15	8,0	55	0,96
	0,4	-	8,0	55	1,30
	0,4	0,3	8,0	55	0,60
	4	-	8,0	55	0,66
	4	3	8,0	55	1,31
Врм-Моч-Cys	0,2	-	8,0	55	1,42
	0,2	0,15	8,0	55	2,33
	4	-	8,0	55	0,85
	4	3	8,0	55	1,42

Заключение

На основе полученных данных можно сделать вывод, что мочевины способствует термоинактивации Брм (55°C, pH 6,2). А такие ТА, как цистеин и (или) Хт, не предотвращают ее инактивирующее воздействие на ферментативную активность.

Список литературы

- [1] Snyder D, Sullivan N, Margolis D, Schoelles K. Skin Substitutes for Treating Chronic Wounds. Rockville (MD): Agency for Healthcare Research and Quality (US); 2020.
- [2] Childs DR, Murthy AS. Overview of Wound Healing and Management. *Surg Clin North Am.* 2017;97(1):189–207.
- [3] de Smet GHJ, Kroese LF, Menon AG, et al. Oxygen therapies and their effects on wound healing. *Wound Repair Regen.* 2017; 25(4):591–608.
- [4] Gantwerker EA, Hom DB. Skin: histology and physiology of wound healing. *Facial Plast Surg Clin North Am.* 2011;19(3): 441–453.
- [5] Schultz GS, Sibbald RG, Falanga V, et al. Wound bed preparation: A systematic approach to wound management. *Wound Repair Regen.* 2003;11(Suppl 1):P.1–P.28.
- [6] Новые текстильные перевязочные материалы на основе биodeградируемых полимеров, содержащих протеиназы, для лечения ран и ожогов / А. А. Белов, А. А. Ванюшенкова, Э. Э. Досадина и др. // Раны и раневые инфекции. — 2018. — Т. 5, № 1. — С. 16–26.
- [7] Белов А.А. Текстильные материалы, содержащие иммобилизованные гидролазы для медицинских и косметологических целей. Получение. Свойства. Применение. //LAP LAMBERT Acad. Pub., GmbH &Co. KG, Germany. 2012. – 242 с.
- [8] Sinclair R., Ryan T. Proteolytic enzymes in wound healing: the role of enzymatic debridement. // The

Australasian journal of dermatology, 1994. - V. 35. - P.35-41.

- [9] Desser L., Rehberger A., Paukovits W. Proteolytic enzymes and amylase induce cytokine production in human peripheral blood mononuclear cells in vitro // *Cancer Biotherapy.* 1994. Vol. 9. № 3, p. 253–263. 140.
- [10] Ефименко Н.А., Новожилов А.А., Кнорринг Г.Ю. Системная энзимотерапия в гнойной хирургии. // Стационарозамещающие технологии: Амбулаторная хирургия. 2005. № 3. С. 51
- [11] Фидоровская Ю. С., Швыдкова Д. А., Медушева Е. О. Создание лечебных материалов на основе природных полимеров с использованием растительных протеиназ //Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2020. – №. 1. – С. 421-426.
- [12] Максименя ГГ. Клинико-фармакологическая характеристика препаратов для обработки ран. *Воен Медицина.* 2014;(2):105-14.
- [13] Юданова, Т.Н. Полимерные раневые покрытия с ферментативным и антимикробным действием: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Т.Н. Юданова.- М., 2004.- 409 с.
- [14] Мосолов В.В. Протеолитические ферменты. - М.: Наука, 1971.- 404 с.
- [15] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.
- [16] Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. М.: Медицина, 1993. Часть 1. С.587-589.
- [17] Альбанова В. И. Применение мази с мочевиной 30% в дерматологической практике //Бабухинские чтения – 2009. – Т. 4. – С. 83.

УДК 504.054; 504.064;

Верещак Е.В, Тихонова И.О.

ОЦЕНКА ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗМЕЩЕНИИ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ НА ПОЛИГОНАХ

Верещак Екатерина Викторовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; ekaterinavereschak@gmail.com.

Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Представлена оценка выбросов парниковых газов при размещении твердых коммунальных отходов на полигонах с использованием различных методик и алгоритмов расчета выбросов метана. Показаны различные подходы для проведения оценки выбросов метана при различной организации полигона твердых бытовых отходов.**Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, парниковые газы, метан.***ASSESSMENT OF GREENHOUSE GAS EMISSIONS WHEN DISPOSING SOLID COMMUNAL WASTE ON LANDSCAPES**Vereshchak E.V.¹, Tikhonova I.O.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article presents the scale of greenhouse gas emissions from the disposal of municipal solid waste at landfills, methods for calculating methane emissions and the prospects for their reduction. Shown are different approaches for assessing methane emissions for different organization of a solid waste landfill.**Key words: municipal solid waste, greenhouse gases, methane.***Введение**

В Российской Федерации понятие «твердые коммунальные отходы (ТКО)» определяется как «...отходы, которые образуются в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами, а также товары, утратившие свои потребительские свойства в процессе их использования физическими лицами в жилых помещениях в целях удовлетворения личных и бытовых нужд» [1]. К ТКО относят отходы хозяйственной деятельности населения, но не только отходы, образующиеся в домовладениях (часто называемые бытовыми отходами), но и отходы, образующиеся в офисах, торговых предприятиях, мелких промышленных объектах, школах, больницах, других муниципальных учреждениях.

Практическая часть

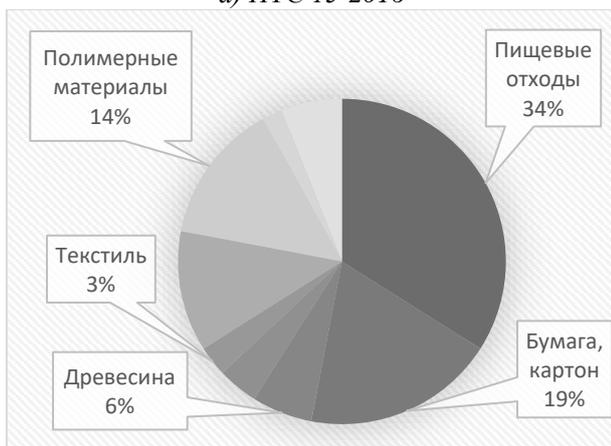
Ежегодно в России образуется более 60 млн. тонн ТКО, что составляет около 400 кг/год отходов на 1 человека. В хозяйственный оборот вовлекается только около 7-8% собираемых ТКО, остальной их объем направляется на захоронение [2]. При размещении ТКО оказывается значительное негативное воздействие на окружающую среду, в том числе и потому, что происходит выделение больших количеств метана и углекислого газа, являющихся парниковыми газами и негативно влияющими на климатические изменения. Представлен расчет эмиссий парниковых газов по различным методикам расчета – для определения сопоставимости образующихся выбросов, а также для морфологических составов ТКО, принятым по различным источникам данных (см. Таблица 1).

Таблица 1. Морфологический состав ТКО, по массе %

Компонент	Морфологический состав ТКО, %			
	Справочник ТБО [3]	ИТС 15-2016 [4]	Территориальная схема [5]	АГС КОМПЛЕКС [6]
Пищевые отходы	40	30	34,0	31,0
Бумага, картон	33	36,5	19,0	25,0
Древесина	2	5	6,0	3,0
Металлы (черные, цветные)	4	4,2	4,0	5,0
Текстиль	4	6,5	3,0	5,0
Кости	1	0,9	0,0	1,0
Стекло	3	4,3	12,0	6,0
Кожа, резина	1	1,3	0,0	3,0
Камни	1	0	0,0	1,0
Полимерные материалы	4	6	14,0	7,0
Прочее	2	5,3	2,0	8,0
Отсев	5	-	6,0	-



а) ИТС 15-2016



б) Территориальная схема Московской области
Рисунок 1. Морфологический состав исходных смешанных ТКО (без сортировки).

Таблица 2. Выбросы метана при различных морфологических составах ТКО, т/год

Методика расчета	Справочник ТБО [3]	ИТС 15-2016 [4]	Территориальная схема [5]	АГС КОМПЛЕКС [6]
Руководство по инвентаризации выбросов [7]	5706,67	6186,67	4186,67	4680
Распоряжение Минприроды от 16.04.2015 №15 [8]	5685,33	6096,8	4272	4592

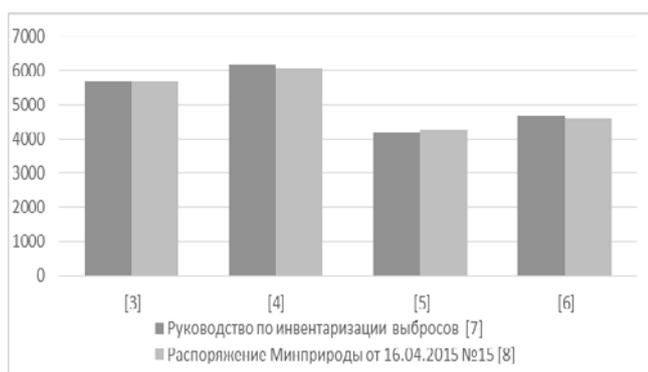


Рисунок 2. Сопоставление выбросов метана при размещении 100000 т/год ТКО (без сортировки).

По данным расчетов видно, что в методиках заложены сходные алгоритмы расчета выбросов метана, полученные значения выбросов совпадают.

Перечень видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается, был установлен Распоряжением Правительства РФ от 25 июля 2017 г. № 1589-р [9]. Положения Перечня

Основные компоненты ТКО (% масс.) представлены на Рисунке 1. Видно, что в составе ТКО преобладают такие компоненты как пищевые отходы (от 30 до 40% масс.), а также бумага и картон (от 19 до 37 % масс.), которые при аэробном разложении на полигоне являются источником образования парникового газа – метана.

Расчет выбросов метана выполнен по двум методикам: «Руководство по инвентаризации выбросов парниковых газов на региональном уровне» [7] и «Методические рекомендации по проведению добровольной инвентаризации объема выбросов парниковых газов в субъектах Российской Федерации», утв. распоряжением Минприроды РФ от 16.04.2015 г. № 15-р [8]. Обе эти методики учитывают в расчете долю потенциально разлагаемого органического вещества в общем количестве органического вещества, причем в состав потенциально разлагаемого органического вещества включают бумагу, тканевых материалов, садовые и парковые отходы, пищевые отходы и древесные отходы.

Расчет выбросов метана был выполнен для условия, что 100% количества отходов (условно 100000 т/год) будет размещено на полигоне (без предварительной сортировки). Полученные данные приведены в Таблице 2: Сопоставление выбросов метана, рассчитанных по обеим Методикам, представлено на Рисунке 2.

отходов предусматривают реализацию запрета захоронения отдельных видов отходов в три этапа:

1) с 01.01.2018г. запрещается захоранивать лом, ртутные, люминесцентные и светодиодные лампы, а также отходы ртутных термометров и вентиляей;

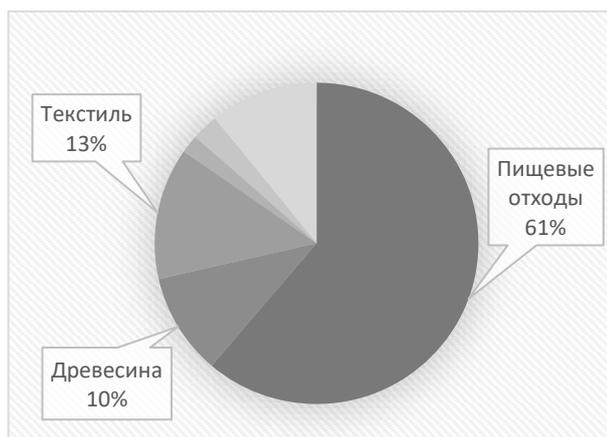
2) с 01.01.2019г. — стеклянную, полиэтиленовую и полипропиленовую упаковку и тару, пневматические и резиновые шины, камеры и покрышки от них, а также бумажные отходы;

3) с 01.01.2021г. — банкоматы, мобильные телефоны, рации, модемы, профессиональные диктофоны, барометры, микроволновые печи, принтеры, сканеры, компьютерные системные блоки и калькуляторы.

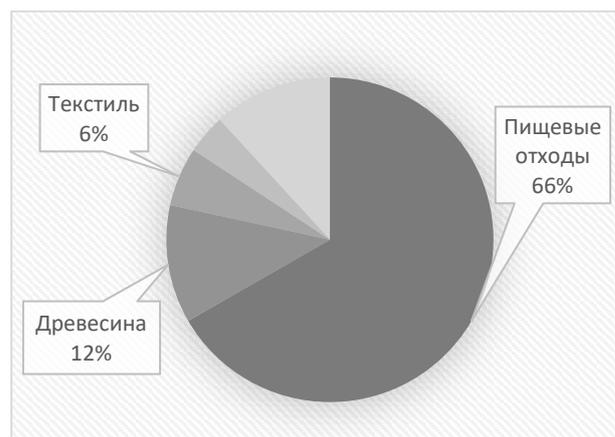
Далее в расчетах из состава ТКО были удалены данные отходы, предполагая наличие обязательной сортировки, а содержание оставшихся компонентов для дальнейшего расчета выбросов метана было пересчитано относительно 100% (см. Рисунок 3). Содержание основных компонентов после сортировки приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Морфологический состав ТКО после сортировки, по массе %

Компоненты ТКО	Справочник ТБО [3]	ИТС 15-2016 [4]	Территориальная схема [5]	АГС КОМПЛЕКС [6]
Пищевые отходы	71,43	61,22	66,67	54,39
Древесина	3,57	10,20	11,76	5,26
Текстиль	7,14	13,27	5,88	8,77
Кости	1,79	1,84	0,90	1,75
Кожа, резина	1,79	2,65	0,00	5,26
Камни	1,79	0,00	0,00	1,75
Прочее	3,57	10,82	3,92	14,04
Отсев	8,93	-	11,76	-



а) ИТС 15-2016



б) Территориальная схема Московской области

Рисунок 3. Морфологический состав ТКО после сортировки.

Видно, что в составе отсортированных ТКО преобладают пищевые отходы (их доля возросла и составляет от 54 до 71 % масс.).

Согласно выбранным методикам и пересчитанному содержанию компонентов ТКО был выполнен расчет выбросов метана с условием, что 100% количества отходов будет захоронено на полигоне (с сортировкой). Полученные данные приведены в Таблице 4 и на Рисунке 4.

Заключение

Выбросы метана от пищевых отходов составляют больше половины от общих выбросов ТКО по всем сравниваемым источникам информации. Для сокращения выбросов метана от пищевых отходов необходимо ввести отдельный сбор пищевых отходов с дальнейшей биотехнологической обработкой. Конечным продуктом обработки может являться биогаз, потенциально используемый в качестве возобновляемого источника энергии, и компостируемый остаток, который является органическим удобрением.

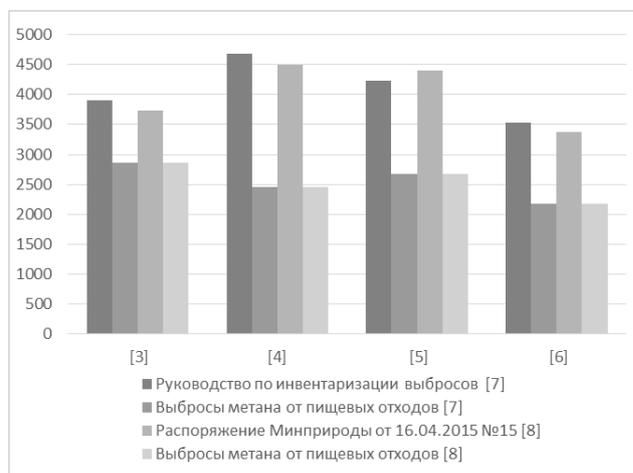


Рисунок 4. Сопоставление общей массы выбросов метана при размещении 100000 т/год ТКО (после сортировки) с массой выбросов метана от пищевых отходов.

Таблица 4. Выбросы метана при различных морфологических составах ТКО, т/год

Методика расчета	Справочник ТБО [3]	ИТС 15-2016 [4]	Территориальная схема [5]	АГС КОМПЛЕКС [6]
Руководство по инвентаризации выбросов [7]	3904,76	4680,27	4235,29	3532,16
Распоряжение Минприроды от 16.04.2015 №15 [8]	3733,33	4496,87	4402,61	3377,78

Список литературы:

1. Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 № 89-ФЗ.
2. Приказ Минприроды России «Об утверждении комплексной стратегии обращения с твердыми коммунальными (бытовыми) отходами в Российской Федерации» от 14.08.2013 № 298.
3. Справочник «Твердые бытовые отходы: Сбор, транспортировка и обезвреживание» под ред. Систер В.Г., Мирный А.Н., Скворцов Л.С. и др. – М.: АКХ им. К.Д. Памфилова, 2001.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям 15–2016. Утилизация и обезвреживание отходов (кроме обезвреживания термическим способом (сжигание отходов) [Электронный ресурс.] Режим доступа: http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=799&etkstructure_id=1872 - (Дата обращения: 20.05.2021).
5. Постановление Правительства Московской области «Об утверждении территориальной схемы обращения с отходами Московской области» от 22.12.2016 № 984/47.
6. Морфология мусора. Примерный состав ТБО в Москве и области - АГС КОМПЛЕКС [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.musorunet.ru/morfologiya_musora.php - (Дата обращения: 20.05.2021).
7. Руководство по инвентаризации выбросов парниковых газов в России на региональном уровне - [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.globalchange.umd.edu/> - (Дата обращения: 20.05.2021).
8. Распоряжение Минприроды России от 16.04.2015 № 15-р «Методические рекомендации по проведению добровольной инвентаризации объема выбросов парниковых газов в субъектах Российской Федерации».
9. Распоряжение Правительства РФ от 25.07.2017 № 1589-р «Об утверждении перечня видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается».

УДК 54.03

Гавришин С.А., Десятков А.В.

НАСЫЩЕНИЕ ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ ВРЕМЕННОЙ ГИДРОКАРБОНАТНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ

Гавришин Семен Андреевич – магистрант 1-ого года обучения кафедры промышленной экологии; gavrishsem@yandex.ru.

Десятков Андрей Викторович – доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методы насыщения обессоленной воды временной карбонатной жесткостью в стационарном режиме, приведены расчеты, отражающие стехиометрические отношения компонентов в зависимости от времени, а также сделано предложение по масштабированию технологии для полупромышленного использования.

Ключевые слова: обессоленная вода, опреснение, временная жесткость, питьевая вода, гидрокарбонатная жесткость.

SATURATION OF DISTILLED WATER WITH TEMPORARY HYDROCARBONATE HARDNESS

Gavrishin S.A.¹, Desyatov A.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses methods of saturation of desalting water with temporary carbonate hardness in stationary mode, calculations are presented that reflect the stoichiometric ratios of components depending on time, and a proposal is made to scale up the technology for semi-industrial use.

Key words: desalting water, desalination, temporary hardness, drinking water, hydrocarbonate hardness.

Введение

Современные мембранные методы опреснения морских и солоноватых вод позволяют обессоленную воду, что важно в специфических областях химической технологии. Однако для употребления человеком такая вода непригодна, так как в ней отсутствуют в необходимом количестве полезные для организма соли, прежде всего гидрокарбонат кальция. С целью решения этой проблемы были проведены эксперименты по насыщению воды временной гидрокарбонатной жесткостью в проточном и стационарном режимах.

Теоретическая часть

Теоретическая растворимость CO_2 в воде при 20°C составляет около 1,75 г/л (рис. 1). Необходимо обеспечить содержание иона Ca^{2+} на уровне 25-130 мг/л и HCO_3^{2-} 30-400 мг/л, что соответствует содержанию этих ионов согласно СанПиН 2.1.4.1116-02 [1].

Была разработана методика, согласно которой для эксперимента использовалась емкость с 800 мл обессоленной воды, навеска карбоната кальция с

массой 368,3 мг. На каждом этапе проводились измерения pH и электропроводности воды.

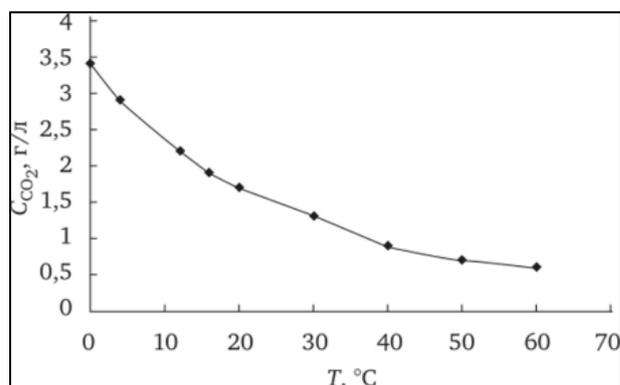


Рис.1 Растворимость углекислого газа в воде при различных температурах

Экспериментальная часть

Полученные результаты pH и электропроводности приведены в соответствующей таблице (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты измерения электропроводности и pH на каждом этапе проведения эксперимента

№.№	Электропроводность, мкСм/см	pH, ед.pH
1. Вода в емкости до барботаж	4,7	4,893
2. Вода в емкости после барботаж	83,2	3,581
3. Вода в емкости с карбонатом	74,1	4,806
4. Вода в емкости с карбонатом после барботаж	107,5	4,3
5 Вода в емкости с карбонатом через 20 минут после барботаж	107,6	4,5

Зависимость электропроводности в мкСм/см от концентрации CO_2 в мг/л приведена на графике (рис. 2) в логарифмических координатах при 25°C. Для построения графика в линейных координатах и перевода значений к температуре 20°C необходимо составить таблицу перевода (Таблица 2).

Пересчет будем вести исходя из ориентировочной зависимости, что при температуре 20°C электропроводность при той же концентрации CO_2 на 10% (2% на 1 градус согласно методическим указаниям [2]) ниже, чем при 25°C.

Таблица 2. Перевод электропроводности CO_2 из 25°C в 20°C в зависимости от концентрации

мг/л	мкСм/см при 25°C	мкСм/см при 20°C
0,1	0,3	0,27
0,2	0,45	0,405
0,4	0,65	0,585
0,8	0,95	0,855
1	1,1	0,99
2	1,7	1,53
3	2	1,8
5	2,7	2,43
10	4	3,6
20	5,7	5,13
40	8,5	7,65
50	9,8	8,82
70	12	10,8
100	14,5	13,05

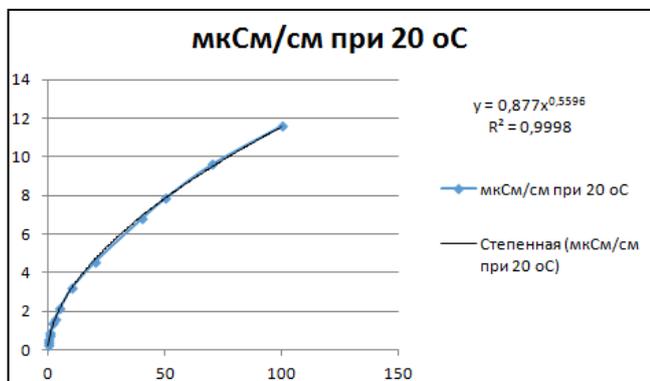


Рис. 2 Зависимость электропроводности в мкСм/см от концентрации CO_2 в мг/л при 20°C

Зависимость очень точно описывается степенной функцией $y = 0,9613x^{0,5494}$ или $x = (y/0,9613)^{(1/0,5494)}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см.

Расчет

1. Вода в емкости до введения углекислоты

При pH=4,893 соотношение 95% CO_2 и 5% HCO_3^- . Электропроводность деминерализованной воды 4,7 мкСм/см. По уравнению на рис.2 концентрация CO_2 равняется $x = (y/0,9613)^{(1/0,5494)}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см.

При pH=5,31 концентрация $\text{H}^+ = 10^{-4,893} * 1000 = 0,012794$ ммоль/л. Используя значения из Таблицы 9.3 для H^+ получим электропроводность ионов водорода при данной температуре $0,012794 * 328 = 4,196371$ мкСм/см. Используя значения электропроводности из Таблицы 9.3 для HCO_3^- и уравнение $x = (y/0,9613)^{(1/0,5494)}$ для CO_2 методом последовательных приближений в EXCEL находим концентрацию $\text{CO}_2 = 0,294$ мг/л (0,006685 ммоль/л), концентрацию $\text{HCO}_3^- = 0,000352$ ммоль/л (0,021 мг/л), электропроводность по $\text{HCO}_3^- = 0,012843$ мкСм/см, электропроводность по $\text{CO}_2 = 0,490787$ мкСм/см.

Проверка: Общая электропроводность $4,196371 + 0,012843 + 0,490787 = 4,700001$ мкСм/см, что равно измеренному значению (4,7 мкСм/см).

2. Вода в емкости после введения углекислоты

При pH=3,596 соотношение 100% CO_2 и 0% HCO_3^- . Электропроводность воды 83,2 мкСм/см. По уравнению на рис.2 концентрация CO_2 равняется $x = (y/0,9613)^{(1/0,5494)}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см.

При pH=3,596 концентрация $\text{H}^+ = 10^{-3,596} * 1000 = 0,253513$ ммоль/л. Используя значения из Таблицы 9.3 для H^+ получим электропроводность ионов водорода при данной температуре $0,253513 * 328 = 83,15222$ мкСм/см. Используя значения электропроводности из Таблицы 9.3 для HCO_3^- и уравнение $x = (y/0,9613)^{(1/0,5494)}$ для CO_2 методом последовательных приближений в EXCEL находим концентрацию $\text{CO}_2 = 0,004$ мг/л (0,0000963316 ммоль/л), электропроводность по $\text{HCO}_3^- = 0,047781$ мкСм/см.

Проверка: Общая электропроводность $83,15222 + 0,047781 = 83,200001$ мкСм/см, что равно измеренному значению (83,2 мкСм/см).

3. Вода в емкости с карбонатом кальция

При pH=4,806 соотношение 96% CO_2 и 4% HCO_3^- . Электропроводность воды 74,1 мкСм/см.

Электропроводность раствора определяется ионами кальция, гидрокарбонат-ионами, ионами водорода и проводимостью раствора углекислоты. Используя значения электропроводности из Таблицы 2 для HCO_3^- и Ca^{2+} и уравнение $y = 0,9613x^{0,5494}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см для CO_2 , методом последовательных приближений в EXCEL находим концентрацию $\text{CO}_2 = 474,9$ мг/л (10,79399 ммоль/л), концентрацию $\text{HCO}_3^- = 0,449749$ ммоль/л (27,43 мг/л), концентрацию ионов $\text{Ca}^{2+} = 0,449749$ мгэк/л (8,995 мг/л), электропроводность по $\text{Ca}^{2+} = 24,15155$ мкСм/см, электропроводность по $\text{HCO}_3^- = 16,41586$ мкСм/см, электропроводность по $\text{CO}_2 = 28,40547$ мкСм/см, электропроводность по ионам $\text{H}^+ = 5,127124$ мкСм/см.

Проверка: Общая электропроводность $24,15155 + 16,41586 + 28,40547 + 5,127124 = 74,100004$ мкСм/см, что равно измеренному значению (74,1 мкСм/см).

4. Вода в емкости с карбонатом кальция после введения углекислоты

При pH=4,3 соотношение 98% CO_2 и 2% HCO_3^- . Электропроводность воды 107,5 мкСм/см.

Электропроводность раствора определяется ионами кальция, гидрокарбонат-ионами, ионами водорода и проводимостью раствора углекислоты. Используя значения электропроводности из Таблицы 9.3 для HCO_3^- и Ca^{2+} и уравнение $y = 0,9613x^{0,5494}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см для CO_2 , методом последовательных приближений в EXCEL находим концентрацию $\text{CO}_2=1100$ мг/л (24,99268 ммоль/л), концентрацию $\text{HCO}_3^-=0,510059$ ммоль/л (31,11 мг/л), концентрацию ионов $\text{Ca}^{2+}=0,510059$ мгэк/л (10,2 мг/л), электропроводность по $\text{Ca}^{2+}=27,39025$ мкСм/см, электропроводность по $\text{HCO}_3^-=18,61714$ мкСм/см, электропроводность по $\text{CO}_2=45,05367$ мкСм/см, электропроводность по ионам $\text{H}^+=16,43894$ мкСм/см.

Проверка: Общая электропроводность $27,39025 + 18,61714 + 45,05367 + 16,43894 = 107,5$ мкСм/см, что равно измеренному значению (107,5 мкСм/см).

5. Вода в емкости с карбонатом через 20 минут после введения углекислоты

При $\text{pH}=4,5$ соотношение 97% CO_2 и 3% HCO_3^-

Электропроводность воды 107,6 мкСм/см.

Электропроводность раствора определяется ионами кальция, гидрокарбонат-ионами, ионами водорода (мало) и проводимостью раствора углекислоты. Используя значения электропроводности из Таблицы 9.3 для HCO_3^- и Ca^{2+} и уравнение $y = 0,9613x^{0,5494}$, где X – концентрация CO_2 в мг/л, Y – электропроводность в мкСм/см для CO_2 , методом последовательных приближений в EXCEL находим концентрацию $\text{CO}_2=897,8$ мг/л

(20,40519 ммоль/л), концентрацию $\text{HCO}_3^-=0,631088$ ммоль/л (38,5 мг/л), концентрацию ионов $\text{Ca}^{2+}=0,631088$ мгэк/л (12,62 мг/л), электропроводность по $\text{Ca}^{2+}=33,88945$ мкСм/см, электропроводность по $\text{HCO}_3^-=23,03473$ мкСм/см, электропроводность по $\text{CO}_2=40,30356$ мкСм/см, электропроводность по ионам $\text{H}^+=10,37227$ мкСм/см.

Проверка: Общая электропроводность $33,88945 + 23,03473 + 40,30356 + 10,37227 = 107,60001$ мкСм/см, что равно измеренному значению (107,6 мкСм/см).

Заключение

В результате проведенных исследований получены экспериментальные зависимости концентрации гидрокарбоната кальция при заданных режимах введения углекислоты в емкость с карбонатом кальция. Показано удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных результатов. На основании полученных данных может быть выполнен расчет параметров промышленного оборудования для насыщения обессоленной воды гидрокарбонатом кальция.

Список литературы

1. СанПиН " Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества" от 1 июля 2002 г.
2. Методические указания по применению кондуктометрического контроля для ведения водного режима электростанций: МУ 34-70-114-85. М., 2009. 37с.

УДК 628. 316.13

Горохова М.В., Байкова М.А., Костылева Е.В.

РЕАГЕНТНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОЦЕССА ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ МАСС

Горохова Мария Вячеславовна - студентка 1 курса магистратуры кафедры промышленной экологии, e-mail: mariya-gorohova@mail.ru;

Байкова Марина Андреевна - студентка 4 курса кафедры промышленной экологии;

Костылева Елена Валерьевна – кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В работе проведено исследование использования коагулянтов на основе соединений алюминия и железа для очистки сточной воды линии мойки пленочных материалов (полиэтилен высокого давления) процесса вторичной переработки полимеров. Оценена их эффективность по показателям цветности воды и содержания взвешенных веществ.

Ключевые слова: вторичная переработка пластиковых масс, очистка сточных вод, коагуляция.

CHEMICAL TREATMENT OF WASTE WATER OF THE PROCESS OF PLASTIC RECYCLING

Gorokhova M. V., Baykova M. A., Kostyleva E. V.

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

Aluminium and iron-based compounds were used to treat waste water from the process of used plastics (high pressure polyethylene) rinsing. The treatment effectiveness was assessed with regards to the resultant water coloration and suspending solids content/

Keywords: recycling of plastics, waste water treatment, coagulation.

Введение

Синтетические полимеры лидируют по производству, распространению и потреблению. Жизненный цикл пластика существенно превышает срок его службы, поэтому в конечном итоге большая его часть поступает на захоронение, а до 10% оказывается в водах Мирового океана, становясь причиной заболеваний и гибели многих представителей наземной и водной фауны [1].

Рециклинг полимерных материалов – это актуальная задача не только с точки зрения охраны окружающей среды, но и с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, так как ее решение позволяет значимо сберечь первичное сырье – нефть, воду и электроэнергию [2]. По оценкам Научно-исследовательского центра по проблемам управления ресурсосбережением и отходами (ФГУ НИЦПУРО) основными источниками вторичных полимеров являются промышленные отходы, транспортная упаковка (48%) и бытовые отходы (30%) [3].

Процесс вторичной переработки полимерных материалов включает в себя операции измельчения, мойки, сушки и грануляции, при этом образуются значительные объемы сильнозагрязненных сточных вод, основными компонентами которых являются взвешенные вещества и органические примеси, обуславливающие мутность и цветность воды. Вода такого состава требует обязательной очистки до требуемых нормативов для сброса или для повторного использования на предприятии.

Как известно, среди физико-химических методов очистки сточных и природных вод от взвешенных веществ эффективным и наиболее распространенным является коагуляция [4]. Наиболее часто для этих целей используются традиционные коагулянты на основе солей алюминия и железа [5-6].

Основной задачей данной работы являлась оценка эффективности различных коагулянтов в процессе очистки сточной воды линии переработки полимеров.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на сточной воде линии мойки пленочных материалов (полиэтилен высокого давления) производства по переработке полимерных отходов (Московская область). Содержание взвешенных веществ в исходной сточной воде составляло 900 мг/дм³, цветность – 450 градусов по хром-кобальтовой шкале.

В качестве образцов коагулянтов были выбраны традиционные реагенты:

- сульфата алюминия (СА),
- оксихлорида алюминия (ОХА) (массовая доля Al₂O₃ 30%),
- хлорида железа (III).

Коагуляцию проводили на лабораторном флокуляторе VELP JLT 4. Время быстрого перемешивания (150 об/мин) составляло 2 минуты, время медленного перемешивания (10 об/мин) – 4 минуты, время отстаивания пробы – 20 минут.

Эффективность очистки сточной воды оценивали по показателю цветности исходной и обработанной воды и содержанию взвешенных веществ.

Полученные результаты представлены на рисунках 1-2. Как видно из рисунка 1, снижение содержания взвешенных веществ в воде более чем на 90% наблюдалось уже при использовании малых доз всех исследованных коагулянтов. Это связано с тем, что взвешенные вещества сточной воды в большой степени представляют собой крупные частицы, легко оседающие при обработке. Эффективная доза сульфата алюминия и хлорида железа, необходимая для достижения требований, предъявляемых к качеству оборотной воды (содержание взвешенных

веществ - не более 10 мг/л), составила 80 мг/л по оксиду металла. При использовании оксихлорида алюминия такой результат был достигнут уже при дозе 24 мг/л. Это обусловлено, в первую очередь, более высокой степенью протекания гидролиза реагента. Дальнейшее увеличение его дозы до 45 мг/л позволило снизить содержание взвешенных веществ до 3-4 мг/л.

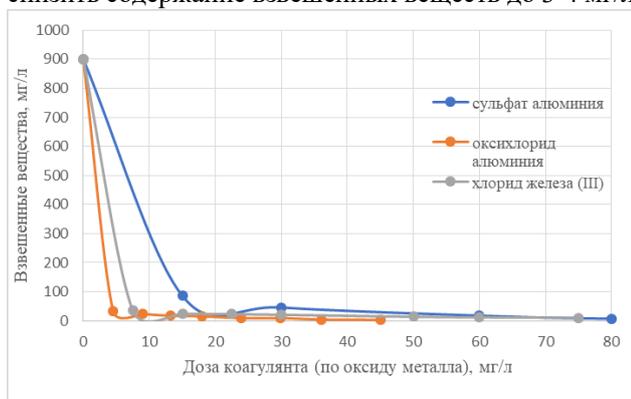


Рис. 1 Влияние дозы коагулянта на содержание взвешенных веществ в обработанной воде

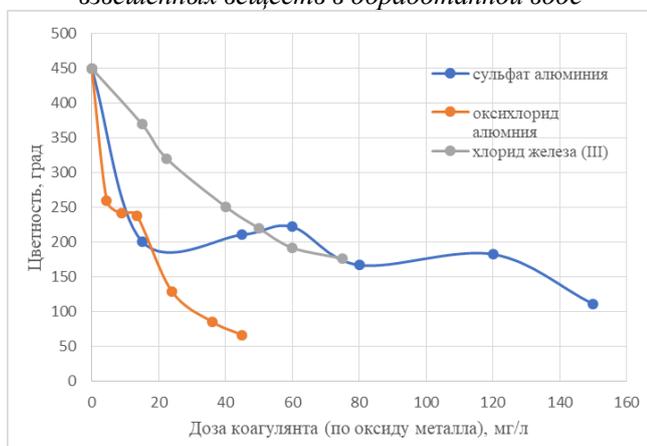


Рис. 2 Влияние дозы коагулянта на цветность обработанной воды

Наиболее эффективным в процессе очистки сточной воды по показателю цветности (содержание органических веществ) также оказался оксихлорид алюминия (рисунок 2). Остаточная цветность воды при дозе 24 мг/л была существенно ниже, чем при использовании других коагулянтов в оптимальной по взвешенным веществам дозе. При дозе оксихлорида алюминия 36 мг/л цветность составила 85 градусов цветности, при дозе 45 мг/л – 66 градусов цветности. Сульфат алюминия, как и по взвешенным веществам, был менее эффективен ввиду резкого снижения pH воды (кислый реагент и слабая буферность воды) и, как следствие выход за оптимальные условия процесса коагуляции. Более низкая эффективность по показателю цветности при использовании коагулянта на основе соединений железа, вероятно, обусловлена процессами комплексообразования с органическими компонентами сточной воды.

Данные по эффективности процесса очистки образцами различных коагулянтов при оптимальной дозе представлены на диаграмме рис. 3. Из данных диаграммы рис. 3 видно, что цветность воды после обработки ее коагулянтами и фильтрования снижалась меньше, чем количество взвешенных веществ:

эффективность очистки от взвешенных веществ составила порядка 99%, а эффективность по показателю цветности при той же дозе - 60% - 85%. Это свидетельствует о наличии в данной воде растворенных окрашенных органических веществ, не устранимых в процессе коагуляции.

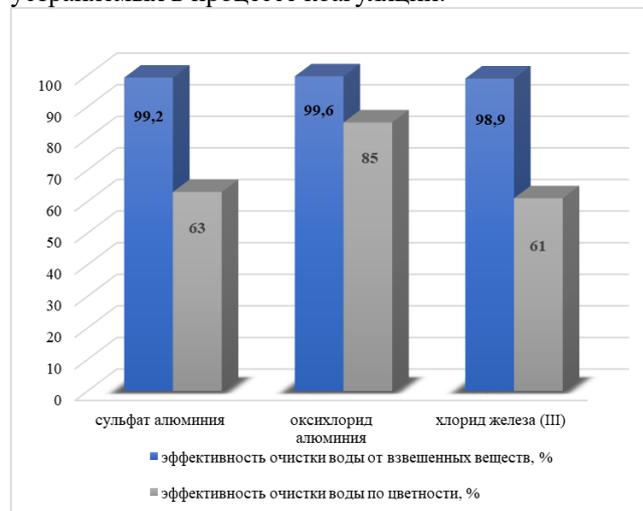


Рис. 3 Эффективность очистки сточной воды при использовании различных коагулянтов

Заключение

Наибольшую эффективность в процессе очистки сточной воды производства переработки полимерных материалов показал оксихлорид алюминия. Его оптимальная доза, при которой происходит снижение содержания взвешенных веществ до 3 мг/л и цветности до 66 градусов, составляет 45 мг/л по оксиду алюминия.

Список литературы

1. Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // Известия байкальского государственного университета. – Москва, Иркутский государственный университет, 2018. – Т.28, №4. – С. 535-544.
2. Харипов И.И., Кострюкова Н.В., Галева А.А. Снижение загрязнения окружающей среды путем переработки пластика // Проблемы обеспечения безопасности (Безопасность – 2019): Материалы 1-й Международной научно-практической конференции, Уфа, 2019. – С. 63-67/
3. Егорова М.В. Проблемы эффективности организации процессов рециклинга полимеров в рамках комплексного освоения ресурсов углеводородного сырья // Вестник Казанского технологического университета, 2011. - №5. – С.67-73.
4. Гетманцев С.В., Нечаев И.А., Гандурина Л.В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами // Научное издание. Издательство АСВ. – М.: 2008. – 272 с.
5. Камалиева А.Р., Сорокина А.Д., Дресвянников А.Ф. Комплексная оценка качества алюмо- и железосодержащих реагентов для очистки воды // Вестник казанского технологического университета. – 2013. -Т.16. - №20. – С.35-42.
6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Азопков С. В. Очистка сточных вод линии переработки полимеров // Химическая промышленность сегодня – Москва: Изд-во «Химпром сегодня», 2019. № 4. С. 36 – 40.

УДК 338.2+ 504.062

Данилова Е.М., Тихонова И.О.

ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В НИЖНЕКАМСКОМ ПРОМЫШЛЕННОМ УЗЛЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОТЕХНОПАРКА

Данилова Евгения Максимовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленная экология; karneliaZ@yandex.ru

Тихонова Ирина Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены различные группы производственных отходов, образующихся в Нижнекамском промузле с целью определения перспективности создания экотехнопарка, предназначенного для производства товаров с применением промышленных отходов. При анализе объемов образующихся отходов, на предприятиях Нижнекамского промузла, были выделены несколько альтернативных вариантов обращения с отходами. Оптимальным с финансовой и экологической точек зрения является вариант организации экотехнопарка для переработки отходов и переходе на экономику замкнутого цикла.

Ключевые слова: отходы, утилизация, экотехнопарк

ASSESSMENT OF INDUSTRIAL WASTE FORMATION IN THE NIZHNEKAMSK INDUSTRIAL HALL FOR THE CREATION OF AN ECO-INDUSTRIAL PARKS

Danilova E.M.¹, Tihonova I.O.¹,

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Various groups of industrial waste generated in the Nizhnekamsk industrial center are considered in order to determine the prospects for creating an eco-industrial parks intended for the production of goods using industrial waste. When analyzing the volumes of waste generated at the enterprises of the Nizhnekamsk industrial hub, several alternative options for waste management were identified. Optimal from a financial and environmental point of view is the option of organizing an eco-industrial park for waste processing and the transition to a circular economy.

Key words: waste, recycling, eco-industrial parks

Введение

Вовлечение отходов производства и потребления в хозяйственный оборот является важной задачей государственной политики в области экологического развития Российской Федерации. Утилизация и обезвреживание отходов позволяет использовать их ресурсный и энергетический потенциал, а также уменьшать негативное воздействие на окружающую среду, связанное с размещением отходов. Способом решения указанной задачи может стать формирование на территории Российской Федерации сети экотехнопарков как территорий глубокой переработки отходов и использования вторичных ресурсов. Мировая практика организации таких территорий показала их высокую техническую, экологическую и экономическую эффективность.

В целях внедрения и развития на территории Российской Федерации сети экотехнопарков необходимо на основе анализа мирового опыта и при участии субъектов промышленности, реализующих инвестиционные проекты в сфере обращения с отходами производства и потребления, выявить общие признаки экотехнопарков, осуществить таргетированную оценку действующей системы стимулирования промышленности с учетом поставленных целей исследования, а также разработать предложения по изменению законодательства для создания благоприятных общих регуляторных условий в части стимулирования инвестиционной активности субъектов промышленности в сфере обращения с отходами [1].

Эко-промышленные парки и имеющие схожие задачи промышленные объекты, основаны на принципах промышленной экологии. Основной целью их создания является устойчивое промышленное развитие. На развитие подобных объектов оказывают влияние экономические приоритеты и традиции развития национальной экономики (например, приоритет развития промышленных зон, а не экотехнопарков), экологические приоритеты страны или оператора парка, (например, сокращение выбросов парниковых газов или повышение эффективности системы обращения с отходами). Развитие «эко-промышленных зон (или парков)» сосредоточено на улучшении экологических показателей посредством сокращения отходов и повышения эффективности использования природных ресурсов [2].

Как показывает мировая практика, в экотехнопарках (eco-industrial parks) формируются технологические связи между производственными объектами посредством обмена (взаимообмена) ресурсами, который в мировой практике получил название промышленного симбиоза. Проекты современных эко-технопарков в основе своей имеют задачу реализовать изначально закладываемые идеи: организации сети обменов побочными продуктами между предприятиями и создание перерабатывающих бизнес кластеров (переработка отходов и побочных продуктов во вторичное сырье).

В Российской Федерации понятие экотехнопарк появилось в ходе реализации Международного

проекта Центра ЮНИДО «Создание центра по применению передовой практики и природоохранных технологий при утилизации потенциально опасных потребительских продуктов и промышленных отходов» в период 2009-2016 гг. Окончательное определение экотехнопарка было закреплено Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года – объединенный энергетическими связями комплекс объектов, включающий в себя здания и сооружения, технологическое и лабораторное оборудование, используемые в деятельности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления, обеспечивающий непрерывную переработку отходов производства и потребления и производство на их основе промышленной продукции, а также осуществление научной и (или) образовательной деятельности в сфере обращения с отходами производства и потребления.

Основными характеристиками экотехнопарка являются тесные кооперационные связи, которые осуществляются посредством промышленного симбиоза предприятий – производителей и переработчиков, с целью комплексного управления ресурсами, снижения негативного воздействия на окружающую среду и получения дополнительного экономического эффекта.

Как и любой сложный технологический объект, индустриальные парки можно классифицировать. В зависимости от типа производственных площадок индустриальные парки подразделяются на следующие виды:

1. Greenfield – индустриальный парк, предлагающий участок земли под строительство зданий и сооружений для производства, предоставляющий возможность оказания услуг по строительству по требованиям заказчика. Большинство индустриальных парков России (69 %)

является проектами «Greenfield», организованными на новых площадках, на которых ранее не было размещено производство [3].

2. Brownfield – индустриальный парк, имеющий готовые производственные помещения для сдачи в аренду или продажи резиденту. Сюда же относятся схемы «lease-back», когда клиент строит на территории арендодателя здание для своих потребностей, заранее договариваясь, что после начал эксплуатации управляющая компания выкупает у него объект с условием долгосрочной аренды.

3. Комплексный парк – имеющий и землю для строительства, и недвижимость для аренды или продажи [4].

Чем крупнее производство потенциального резидента, тем более предпочтительным является тип Greenfield. Для небольших производств в большей степени подходит тип индустриального парка Brownfield.

Практическая часть

Для исследования был выбран Нижнекамский промышленный узел, который включает в себя 6 предприятий, расположенных в единой промзоне г. Нижнекамска. В единую промзону входят следующие предприятия: АО «Танеко», АО «Нижнекамский механический завод», ПАО «Нижнекамскшина», АО «Нижнекамсктехуглерод», ОАО «ТАИФ-НК», ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Согласно данным статистической отчетности (форма 2-ТП (отходы)), сбор и обработка данных по которой осуществляются в системе Росприроднадзора, в 2017 г. в Нижнекамском промузле было образовано 148317,37 т промышленных отходов. Распределение образования отходов по предприятиям дано в таблице 1. Наибольшее количество отходов приходится на ПАО «Нижнекамскнефтехим», а наименьшее – на АО «Нижнекамский механический завод».

Таблица 1. Распределение отходов по классам опасности в Нижнекамском промузле

	АО «Нижнекамский механический завод»	АО «Нижнекамсктехуглерод»	АО «Танеко»	ОАО «Таиф-НК»	АО «Нижнекамскшина»	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	Всего
I класс	0,22	0,22	1,57	1,27	50,72	12	66
II класс	0	0	0,2	0,31	12,11	41	53,62
III класс	3,25	50,77	1453,88	1347,94	280,41	8874,61	12010,86
IV класс	196,6	326,37	2135,49	1267,76	4799,01	66550,72	75275,95
V класс	398,4	253,53	545,2	6726,78	8490,28	44316,75	60730,94
Всего:	598,47	630,89	4136,34	9344,06	13632,53	119795,1	148137,4

Наибольшее количество отходов I класса опасности образуется на предприятии АО «Нижнекамскшина» - 50,72 т/год. Наибольшее количество отходов II-V классов опасности образуется на предприятии ПАО «Нижнекамскнефтехим» (см. таблицу 1). Из общего количества отходов - 148137,4 т/год – наибольшее количество приходится на отходы IV класса опасности - 75275,95 т/год и отходы V класса опасности - 60730,94 т/год.

Виды отходов и их количество, образующихся в Нижнекамском промузле, представлены на Рис.1. Наибольшее количество отходов приходится на нефтепродукты и резину, наименьшее – на отходы стекла.

Предполагается, что малотоннажные промышленные отходы (<500 т/год) могут быть направлены на утилизацию совместно с потоком ТКО: стекло, электроприборы, кожа, текстиль, бумага (см.Рис. 2).

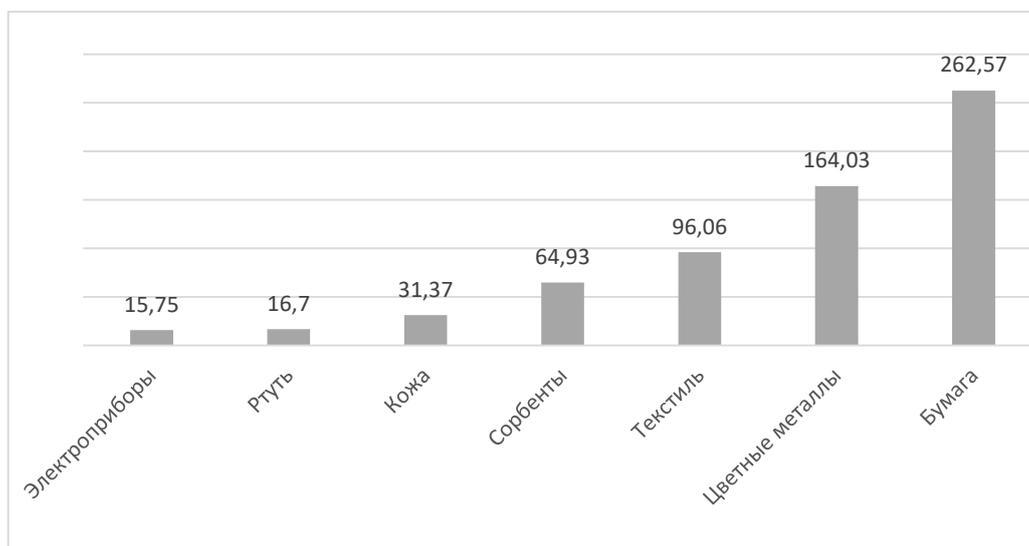


Рисунок 2- Распределение малотоннажных отходов по группам с совместной утилизацией с ТКО, т/год

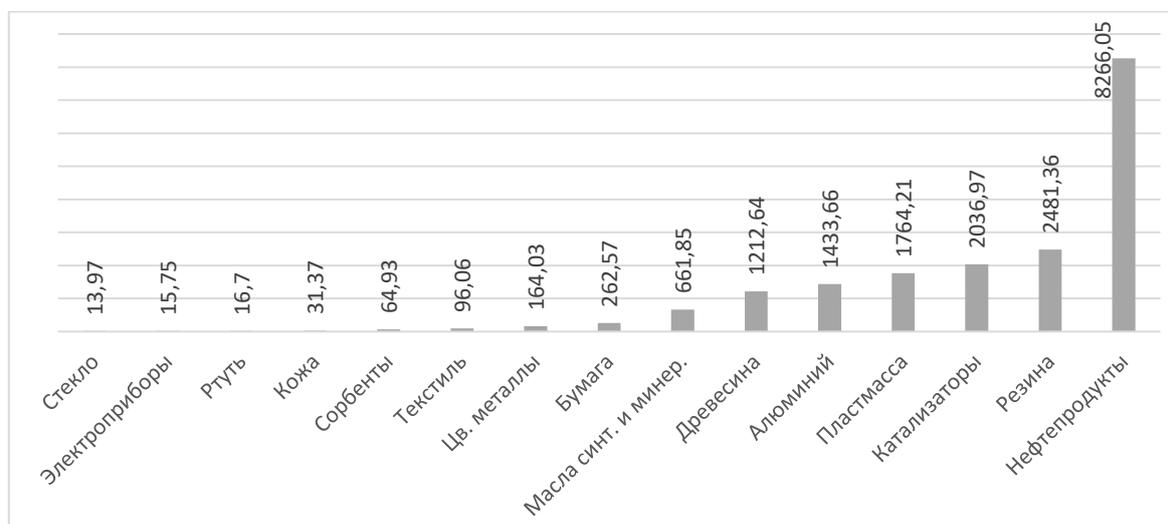


Рисунок1 - Распределение отходов по группам, т/год

Многотоннажные отходы, такие как синтетические и минеральные масла, резинотехнические изделия (РТИ) и шины, нефтепродукты предполагается оставить для утилизации в формирующемся экотехнопарке (см. Рис. 3). В качестве узла переработки РТИ и шин в Нижнекамском промузле можно использовать уже имеющуюся на предприятии ПАО «Нижнекамскшина» установку фирмы «Андритц-

Рутнер» (Австрия), производительность которой составляет 5000 т/год, что обеспечивает существующие потребности в утилизации отходов РТИ и шин, образованных на предприятиях Нижнекамского промузла. На данной установке реализуется технология дробления вторсырья на дробильных вальцах и последующей вулканизации на прессах.

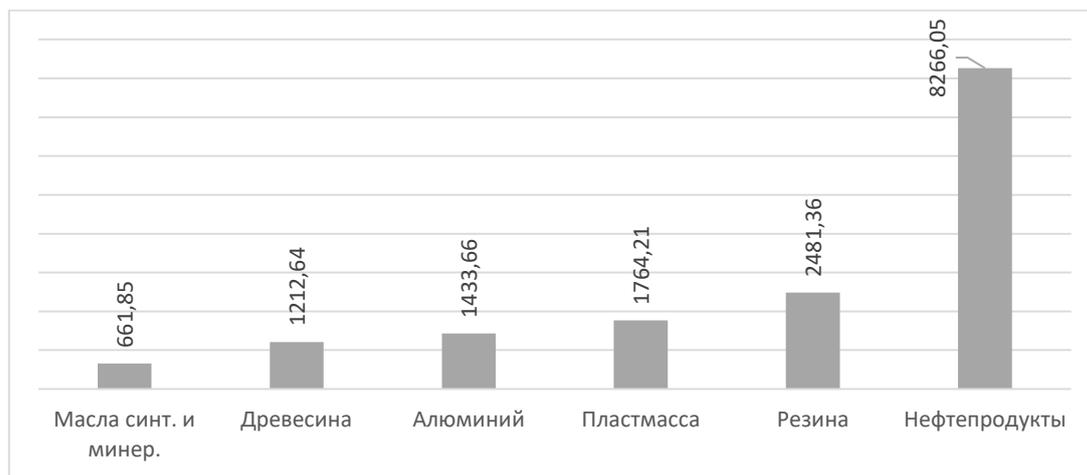


Рисунок 3- Распределение многотоннажных отходов по группам с утилизацией в формирующемся экотехнопарке, т/год

Выводы

Промышленные отходы представляют собой широкий спектр сырья для переработки или утилизации. Переработка отходов с целью получения вторсырья имеет следующие преимущества: сохранение природных ресурсов, сокращение площади земельных участков для размещения объектов размещения отходов, снижение эмиссий загрязняющих веществ в окружающую среду.

При анализе отходов, образующихся на предприятиях Нижнекамского промузла, были выделены 3 альтернативных варианта обращения с отходами:

1. Организация для каждого предприятия объекта размещения отходов.

2. Временное накопление отходов на территории предприятия с последующим размещением на полигоне сторонней организации.

3. Организация экотехнопарка в рамках Нижнекамского промузла для переработки отходов и переходе на экономику замкнутого цикла.

Третий вариант является оптимальным с финансовой и экологической точек зрения, поскольку: предприятия не будут нести затраты по транспортировке отходов до места утилизации; на

каждом предприятии не нужно организовывать целый комплекс по утилизации каждого вида отходов; отходы рассматриваются как вторичные материальные ресурсы.

Список литературы

1. Евтухов В.Л., Марьев В.А., Смирнова Т.С. Анализ мирового опыта организации эко-промышленных парков и реализации принципов экономики замкнутого цикла. – М.: ИНФРА-М, 2019.С.5-7.

2. Etienne KechichianMiHoonJeong Mainstreaming Eco-Industrial Parks. July2016. TheWorldBankGroup. [Электронный ресурс]. URL: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/24921>(Дата обращения: 02.05.2021).

3. Официальный сайт консалтинговой компании KnightFrank.[Электронный ресурс]. URL: <http://www.knightfrank.ru/about-/news/issue1748>(Дата обращения: 02.05.2021).

4. Barbara Weber, MirjamStaub-Bisang, Hans Wilhelm Alfen. Infrastructure as an Asset Class: Investment Strategy, Sustainability, Project Finance and PPP, 2nd Edition / John Wiley & Sons, 2016.422p.

УДК 544.421.42:536.755

Десятов А.В., Колесников В.А., Почиталкина И.А., Павлищева Т.А.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПУТЕМ ИЗОГИДРИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ МИНЕРАЛИЗИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ РАСТВОРОВ

Десятов Андрей Викторович – доктор технических наук, профессор кафедры промышленной экологии; avdesyatov@mail.ru ,

Колесников Владимир Александрович – доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

Почиталкина Ирина Александровна - доктор технических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,

Павлищева Татьяна Александровна – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Сточные воды горнодобывающих предприятий содержат в себе большое количество взвешенных и коллоидных частиц, растворенные соли, а также токсичные соединения тяжелых металлов. Поступление таких сложных многокомпонентных систем в окружающую среду может спровоцировать засоление почв и изменение состава вод, оказывая негативное влияние на экосистему. В статье рассмотрен процесс изогидрической кристаллизация сульфата натрия для уменьшения минерализации обратноосмотического концентрата.

Ключевые слова: сточные воды, обратный осмос, кристаллизация, сульфат натрия.

PRODUCTION OF SODIUM SULPHATE BY ISOHYDRIC CRYSTALLIZATION BY REVERSE OSMOSIS PURIFICATION OF MINERALIZED WASTE WATER AND DESIGNATION OF SOLUTIONS

Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Pochitalkina I.A., Pavlishcheva T.A.

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

Wastewater from mining enterprises contains a large amount of suspended and colloidal particles, dissolved salts, and toxic compounds of heavy metals. The release of such complex multicomponent systems into the environment can provoke soil salinization and a change in the composition of waters, having a negative impact on the ecosystem. The article discusses the process of isohydric crystallization of sodium sulfate to reduce the mineralization of reverse osmosis concentrate.

Keywords: wastewater, reverse osmosis, crystallization, sodium sulfate.

Введение

Добыча и переработка полезных ископаемых на горнодобывающих предприятиях всегда сопровождается образованием большого количества отходов разных видов, среди которых особую экологическую опасность представляют сточные воды, имеющие высокую минерализацию и широкий солевой состав.

Поступление таких сложных многокомпонентных систем в окружающую среду может спровоцировать засоление почв и изменение состава вод, оказывая негативное влияние на экосистему. Кроме того, сброс минерализованных сточных вод в поверхностные водоемы может исключить использование последних в промышленных и хозяйственно-бытовых нуждах ввиду их загрязнения.

Похожие проблемы возникают при переработке жидких промышленных отходов, содержащих кислоты, щёлочи, неорганические соли, в том числе 1 и 2 классов опасности. В растворах присутствуют от 50 до 100 кг/м³ солевых компонентов. Кроме того, в процессе переработки жидких отходов используется серная кислота и едкий натр, что приводит после нейтрализации и осаждения к образованию сточных вод с высокой концентрацией минеральных солей, в том числе сульфата натрия

Рост экологической безопасности способствует разработке более эффективных способов очистки минерализованных сточных вод. Существуют различные методы очистки высокоминерализованных вод, среди которых реагентное осаждение, ионный обмен, а также мембранная технология. Переработка отходов, имеющих ресурсный потенциал, может решить проблему ресурсосбережения и получения вторичного сырья и продуктов для смежных производств [1, 2].

Мембранные методы очистки являются одними из наиболее перспективных способов очистки минерализованных сточных вод. Обратноосмотическое обессоливание позволяет получить пресную воду, соответствующую экологическим требованиям, и концентрат, из которого с помощью дополнительных операций можно получить дополнительные продукты в виде химического сырья, одним из которых является сульфат натрия. Вторичные продукты направляются потребителю и не требуют складирования, а удаление солей из концентрата снижает экологическую нагрузку при сбросе сточных вод в окружающую среду.

Разработана технология, по которой исходная вода после умягчения, фильтрации на напорных фильтрах и микрофильтрации направляется на обратноосмотические мембраны. Концентрат после обессоливания воды обратным осмосом поступает на изогидрическую кристаллизацию сульфата натрия десятиводного (мирабилита) путем охлаждения до температуры близкой 0°C (рис.1). После центрифугирования пульпы маточный раствор вновь подается на вход в установку обратного осмоса, смешиваясь с исходной водой. Мирабилит направляется на сушку для получения безводного сульфата натрия [3].

Целью настоящего исследования являлось экспериментальное изучение процесса кристаллизации мирабилита из раствора смеси солей сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов натрия с начальной концентрацией сульфата натрия более 100 г/дм^3 .

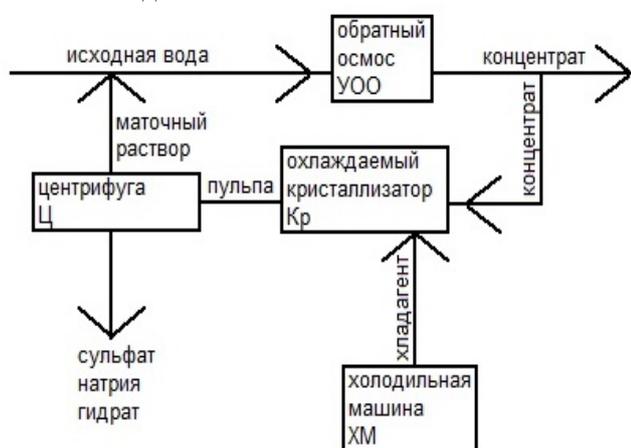


Рисунок 1 – технологическая схема кристаллизации мирабилита

Экспериментальная часть

Раствор объемом 1 дм^3 , состав которого приведен в таблице 1, охлаждается в морозильной камере до температуры 0°C .

Таблица 1 – Состав исходного раствора

Состав	Концентрация, г/дм ³
Na_2SO_4	117,0045
NaCl	14,0056
NaNO_3	7,0060
NaHCO_3	1,0110

Образование кристаллов мирабилита начинается при температуре на уровне 10°C . При достижении постоянной электропроводности в температурном диапазоне близком к 0°C , осадок отфильтровывается. После этого маточный раствор подогревается и измеряется электропроводность маточного раствора по достижению им температуры 25°C .

Масса влажного отфильтрованного осадка составляет $199,7 \text{ г}$, влагосодержание на уровне 20% . Масса прокаленного при $100-150^{\circ}\text{C}$ сульфата натрия составляет $70,0 \text{ г}$ ($158,7 \text{ г}$ в пересчете на мирабилит). Значения электропроводности раствора до начала проведения эксперимента, после осаждения при $0,9^{\circ}\text{C}$ и после нагрева маточного раствора до 25°C составляют $98,2$, $60,5$ и $68,9 \text{ мСм/см}$ соответственно. Мольные содержания ($C_{\text{исх.}}$) и удельные электропроводности (G) каждой соли представлены в таблице 2.

Исходя из разницы расчетной (115 мСм/см) и измеренной (98 мСм/см) электропроводностей в исходном растворе, коэффициент учета взаимного влияния ионов принят на уровне 85% . Предполагая, что осадок состоит только из сульфата натрия и воды, электропроводность сульфата натрия в маточном растворе составляет $40,4 \text{ мСм/см}$ или $47,5 \text{ мСм/см}$ с учетом принятого коэффициента. Исходя из этого, эквивалентная концентрация сульфата натрия в оставшемся растворе – $0,39 \text{ М/дм}^3$ или 55 г/дм^3 , а количество кристаллизовавшегося в виде мирабилита – 62 г .

Таблица 2 – Результаты эксперимента

Компонент	$C_{\text{исх.}}$, моль/дм ³	$G_{\text{исх.расчет.}}$, мСм/см	$G_{\text{исх.85\%}}$, мСм/см	$G_{\text{мат. р-ра}}$, мСм/см	$G_{\text{мат. р-ра с учетом потерь воды}}$, мСм/см
Na_2SO_4	0,82	81,6	69,4	40,4	36,7
NaCl	0,24	22,85	19,4	19,4	21,8
NaNO_3	0,082	9,7	8,2	8,2	9,3
NaHCO_3	0,012	1,14	0,97	0,97	1,1
Σ	1,154	115	98	69	69

Однако, с учетом потерь воды и изменения объема раствора ($0,89 \text{ дм}^3$), эквивалентная концентрация сульфата натрия составляет $36,7 \text{ мСм/см}$ или $43,2 \text{ мСм/см}$ с учетом принятого коэффициента. Тогда концентрация в маточном растворе составит $0,34 \text{ М/л}$ или 48 г/л . При этом

рассчитанное изменение концентрации сульфата натрия равно 69 г , что соизмеримо с полученными экспериментально 70 г . При пересчете на мирабилит, предполагаемый выход составил $156,5 \text{ г}$, что также сопоставимо с экспериментальными $158,7 \text{ г}$.

Оценку возможности изогидрической кристаллизации при обратноосмотическом обессоливании минерализованных сточных вод проводили по вновь разработанной расчетной модели. В разработанной математической модели использованы результаты эксперимента по выделению сульфата натрия из многокомпонентного раствора. С учетом полученных экспериментальных результатов показано, что из 2,5 м³/ч минерализованных сточных вод может быть получено около 450 кг/час безводного сульфата натрия.

Заключение

Проведенные расчетно-экспериментальные показывают принципиальную возможность получения безводного сульфата натрия путем внутрицикловой изогидрической кристаллизации концентрата после обратноосмотической установки при очистке минерализованных сточных вод. Такой

способ обеспечивает получение пресной воды, а также определенного количества сырья в виде соли.

Список литературы

1. Десятков А.В., Какуркин Н.П., Казанцева Н.Н., Асеев А.В. и др. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. Под ред. А.С.Коротеева, М., Химия, 2008, 240 с.
2. Шуленина З.М., Багров В.В., Десятков А.В., Колесников В.А., Ксенафонтов Б.С. и др. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность. М., «Издательство МГТУ имени Н.Э.Баумана», 2015. 401 с. ISSN 978-5-7038-4322-2.
3. Десятков А.В., Кручинина Н.Е., Новиков С.В. Глубокая переработка минерализованных шахтных вод с получением кристаллического сульфата натрия / А.В. Десятков / Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXX. - 2016. - №9. – С. 97-100.

УДК 661.183.2

Едигарян А.Г., Со Вин Мьинт, Клушин В.Н.

ОЦЕНКА СМОЛЯНЫХ ОСТАТКОВ ПЕРЕГОНКИ КОНДЕНСАТОВ ПИРОЛИЗА РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ ФОРМОВАНИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Едигарян Анна Георгиевна – магистрант (e-mail: anna.edigaryan@mail.ru, тел. 8-499-978-89-01 – раб., 8-985-995-68-28 – моб.

Со Вин Мьинт – к.т.н., докторант

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

С позиций обеспечения прочности целевой продукции в технологии гранулированных активных углей оценена эффективность использования смоляных остатков перегонки конденсатов пиролиза растительных отходов Мьянмы (скорлупы косточек сливы и кокосовых орехов, рисовой шелухи, оболочек семян манго, фрагментов древесины железного дерева, полевых остатков возделывания хлопчатника – гуза-паи) в качестве связующих при экструзионном формовании сырых гранул. Определены их коксовые числа. С использованием порошка коммерческого угля БАУ и произвольно принятого его массового отношения к связующему 1:1 получены сырьевые композиции, шприцевым формованием которых произведены сырые гранулы размером ~8x4 мм. После их пиролиза и активации паром оценена прочность целевых продуктов на раздавливание.

Ключевые слова: порошок угля БАУ, смоляные связующие, экструзионное формование, пиролиз, активация паром, прочность гранул.

EVALUATION OF RESIN RESIDUES FROM THE DISTILLATION OF PLANT WASTE PYROLYSIS CONDENSATES AS BINDERS IN THE FORMATION OF ACTIVE CARBON

Edigaryan A.G., Saw Vin Myint, Klushin V.N.

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

From the standpoint of ensuring the strength of the target products in the technology of granular activated carbons, the efficiency of using resin residues from the distillation of pyrolysis condensates of Myanmar plant waste (shells of plum and coconut seeds, rice husks, mango seed shells, ironwood fragments, field residues of cotton cultivation – guza-paya) as binders in the extrusion molding of raw granules is evaluated. Their coke numbers are determined. Using the powder of commercial BAC coal and its randomly accepted mass ratio to the binder 1:1, raw compositions were obtained, the syringe molding of which produced raw granules with a size of ~8x4 mm. After their pyrolysis and steam activation, the crushing strength of the target products was evaluated.

Key words: carbon powder of BAC, resin binders, extrusion molding, pyrolysis, steam activation, granule strength.

Введение

За последние годы технология промышленного производства активных углей практически не претерпела существенных изменений. Появление их новых марок – результат определенных и обычно незначительных совершенствований параметров отдельных операций в ряде реализованных технологий, связанных в основном с сырьем и стремлением к улучшению качества целевой продукции и сокращению её себестоимости. Следует подчеркнуть, что цены на активные угли на мировом рынке достаточно высоки, а ввод новых мощностей по производству углеродных адсорбентов требует весьма значительных капитальных вложений, определяя в настоящее время острый дефицит в сравнительно более дешевых их представителях. В этой связи названное стремление по существу является сегодня магистральным направлением в совершенствовании указанных технологий.

Массовое производство ряда марок гранулированных активных углей на

каменноугольной основе [1] осуществляют путем размола в порошок концентрата ископаемого угля, приготовления смоляного связующего (лесохимическая смола – ЛХС, каменноугольная смола – КУС, их смеси), дозированного смешения каменноугольной пыли и связующего, формования полученной угольно-смоляной композиции с получением «сырых» гранул, их сушки и термообработки (карбонизация, активация водяным паром), охлаждения и рассева произведенного активного угля с получением товарных фракций. Возможности существенного совершенствования таких технологий применительно к стадиям карбонизации и активации практически исчерпаны, однако для стадии формования, как представляется, они все еще открыты (применение могут находить и другие виды связующих [2]) и связаны, в частности, с заменой названных дефицитных связующих более доступными материалами, обладающими схожими свойствами [3]. В настоящее время потребность в

связующих соизмерима с объемом производства самих названных адсорбентов.

При выборе связующего, помимо доступности и экономических соображений, следует учитывать их реологические показатели, а также лиофильность и адгезию по отношению к углеродной основе.

Важными характеристиками любого связующего, обеспечивающего формуемость угольно-смоляной композиции (УСК) в гранулы и их прочность при последующей термической обработке, являются вязкость и коксовый остаток. Нормируемые значения вязкости связующего задают требуемую пластичность УСК, при отсутствии которой возможно неравномерное распределение угольного порошка в объеме связующего и нарушение процесса формования (гранулирования) этой композиции продавливанием через фильтры. Низкое значение коксового остатка связующего (отражаемое термином коксового числа) может обусловить недостаточное образование в процессе термообработки углеродных мостиков между частицами угольного порошка, обеспечивающих необходимую прочность гранул получаемого активного угля. Наряду с этим высокое значение коксового остатка приводит к закоксовыванию (блокировке) пор получаемого адсорбента и, как следствие, к снижению его активности. Следует учитывать, что свойства гранулированных активных углей и параметры процесса грануляции в значительной степени определяют характеристики и состав сырьевых компонентов.

В разработанных технологиях активных углей на базе растительных отходов Мьянмы [4, 5] при карбонизации сырья и охлаждении выделяющихся паров и газов образуются значительные объемы пиролитических конденсатов, требующие эффективного использования. Это имеет место при переработке скорлупы кокосовых орехов (СКО), рисовой шелухи (РШ), оболочек семян манго (ОСМ), скорлупы косточек сливы (СКС), фрагментов древесины железного дерева (ЖД) и полевых остатков возделывания хлопчатника – гуза-паи (ГП). При их разделении на фракции путем нагревания образуются горячие жидкие остатки, при охлаждении застывающих в упругие смолоподобные массы цветом от темно-коричневого до черного с блестящей поверхностью. Среди вероятных направлений их использования применительно к технологии углеродных адсорбентов представляет интерес имеющая несомненную актуальность оценка их свойств в качестве связующих при изготовлении формованных адсорбентов из дисперсных производственных остатков в виде технологических просыпей, продуктов зачистки оборудования, пылеулавливания и т.п.

Экспериментальная часть

Процессы карбонизации названных растительных отходов в условиях, обозначенных в [4, 5],

реализованы в работе на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

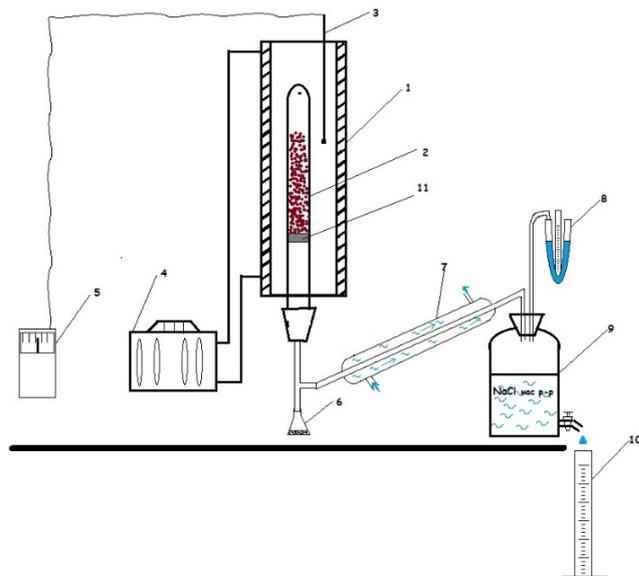


Рис.1. Схема экспериментальной установки пиролиза: 1 – электрическая печь; 2 – стальной реактор; 3 – хромель-алюмелевая терморпара; 4 – лабораторный автотрансформатор; 5 – термометр; 6 – приемник конденсата; 7 – водяной холодильник; 8 – U-образный манометр; 9 – бутылка-аспиратор; 10 – мерный цилиндр; 11 – опорная сетка

Все оборудование установки смонтировано внутри секции лабораторного вытяжного шкафа. По завершении процесса и остывании реактора полученный карбонизат извлекали и взвешивали, оценивали массу конденсата и по разности определяли массу неконденсируемых газов. Полученные результаты представлены в таблице 1 в виде материальных балансов соответствующих процессов пиролиза.

Весьма объемные выходы конденсатов, как это очевидно из данных таблицы 1, определяют их технологическую значимость и важность вопросов практического использования. Образующиеся при пиролизе в названных условиях конденсаты представляют собой мутные, не расслаивающиеся при хранении негорючие жидкости от желтоватого до темно-бурого цвета плотностью весьма близкой 1 г/см³. Они, судя по литературным данным [6, 7], обычно содержат многочисленные органические соединения (до 150 наименований), на что указывает их окраска. Перегонка каждого из них (в объеме ~30-45 мл) проведена на песчаной бане в колбе с боковым штуцером, снабженной водяным холодильником с аллонжем и стеклянным ртутным термометром для фиксации температуры паров.

В таблице 2 охарактеризован выход неперегоняемых остатков относительно полученных конденсатов и масс соответствующего исходного сырья.

Таблица 1. Материальные балансы процессов пиролиза

№	Сырье	Условия пиролиза	Приход, %	Расход, % масс.
1	СКО	Интенсивность нагрева - 15 °С/мин до 700°С Выдержка - 180 мин	100	Карбонизат – 27,94 Конденсат – 42,00 Неконденсирующиеся газы – 30,06
2	РШ	Интенсивность нагрева - 15 °С/мин до 650°С Выдержка - 30 мин	100	Карбонизат – 39,44 Конденсат – 29,40 Неконденсирующиеся газы – 30,06
3	СКС	Интенсивность нагрева - 15 °С/мин до 600°С Выдержка - 10 мин	100	Карбонизат – 24,38 Конденсат – 37,35 Неконденсирующиеся газы – 38,27
4	ЖД	Интенсивность нагрева - 15 °С/мин до 550°С Выдержка - 60 мин	100	Карбонизат – 34,09 Конденсат – 44,40 Неконденсирующиеся газы – 21,51
5	ГП	Интенсивность нагрева - 15 °С/мин до 750°С Выдержка - 60 мин	100	Карбонизат – 26,67 Конденсат – 36,67 Неконденсирующиеся газы – 36,66
6	ОСМ	Интенсивность нагрева - 10 °С/мин до 600°С Выдержка - 30 мин	100	Карбонизат – 24,80 Конденсат – 54,40 Неконденсирующиеся газы – 18,60

Таблица 2. Выходы неперегоняемых остатков

№	Сырье	Масса пиролитического конденсата, г	Масса неперегоняемого остатка, г	Выход остатка относительно конденсата, % масс.	Выход остатка относительно сырья, % масс.
1	СКО	39,644	13,737	34,65	15,26
2	РШ	27,245	7,071	25,95	6,93
3	СКС	44,825	14,611	32,596	12,18
4	ЖД	39,965	14,112	35,31	15,68
5	ГП	44,945	6,41	14,26	5,22
6	ОСМ	26,79	8,24	30,76	13,47

С целью установления значений коксового числа остаточных продуктов перегонки полученных конденсатов в работе использована стандартизованная методика, изложенная в [8]. В соответствии с ней мягкий пек (неперегоняемый остаток) расплавляли и усредняли перемешиванием для отбора пробы. Подготовленные фарфоровые тигли вместе с крышками прокаливали в течение 2 ч при температуре 550±10 °С, затем охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали с точностью до 1 мг (m_1). С такой же точностью в каждом тигле взвешивали соответствующую пробу для анализа массой 1±0,05 г. Каждый из тиглей с пробой и крышкой помещали в муфельную печь, где выдерживали 2,5 ч при указанной температуре, после чего тигли извлекали из печи, помещали в эксикатор с целью охлаждения до комнатной температуры, а затем опять взвешивали с точностью до 1 мг (m_2).

Величину коксового числа в процентах по массе вычисляли по формуле:

$$\frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – масса пробы для анализа, г; m_1 – масса пустого тигля, г; m_2 – масса тигля с прокаленным остатком, г.

В таблице 3 приведены экспериментально установленные значения коксовых чисел.

Таблица 3. Коксовые числа исследованных образцов

№	Сырье	Значение коксового числа остатка перегонки
1	Скорлупа кокосовых орехов	2,04
2	Рисовая шелуха	5,20
3	Скорлупа косточек сливы	3,50
4	Железное дерево	1,96
5	Гуза-пая	4,00
6	Оболочки семян манго	2,36

По данным таблицы 3 наиболее высокое коксовое число имеет образец конденсата, полученный в результате пиролиза рисовой шелухи. Сравнение полученных значений коксовых чисел с имеющейся информацией для первичных смол полукоксования ископаемых углей Кузнецкого бассейна технологических групп Ш. Комсомолец, Г6, Ш. Нагорная, ГЖ26, ГОФ Северная, КЖ16 и ГОФ Анжерская, ОС, имеющих величины КЧ 23,0, 25,1, 21,7 и 20,6 соответственно [9], свидетельствует о низком качестве, как связующих, изученных остатков перегонки.

В условиях производства соотношение компонентов в УСК подбирают, как правило, эмпирическим путём, что сопряжено с рядом обстоятельств. Во-первых, при недостаточном содержании связующего в УСК получаемая композиция обладает чрезмерно высокой вязкостью, что обуславливает необходимость увеличения мощности грануляции, при этом экструдер нередко выходит из строя. Во-вторых, при чрезмерном содержании связующего сырые гранулы получаются мягкими и липкими, что приводит к их деформации при транспортировке и во время термообработки, а также способствует закоксовыванию пор адсорбента. И, в-третьих, требующие длительного времени обоснования оптимального соотношения сырьевых компонентов УСК на уровне лабораторных исследований в каждом случае изменения их качества негативно сказываются на эффективности действующего производства гранулированного активного угля (ГАУ), не только её лимитируя, но и тормозя весь производственный цикл [3].

В качестве твёрдофазного компонента всех УСК в настоящем исследовании использован угольный порошок (пыль) фракции ≤ 200 мкм, полученный истиранием в фарфоровой ступке зерен коммерческой партии активного угля марки БАУ-А и последующим рассевом продукта размола.

Для получения гранулированных продуктов из смесей порошкового активного угля и связующего использованы электрическая плитка, фарфоровый тигель и шприц.

Охарактеризованные выше связующие смешивали в тигле при некотором небольшом, но не контролируемом нагревании с угольным порошком в представившемся практически целесообразным массовом соотношении 1:1. Нагретые продукты смешения посредством шприца с внутренним диаметром формирующего выходного штуцера 8 мм подвергали формованию, вручную разрезая образующиеся стренги различного качества с получением таблеток сырых гранул высотой $\sim 8 \times 4$ мм. Последние после выдерживания на воздухе в течение суток подвергали в условиях, близких таковым технологии угля БАУ, пиролизу (числитель) и последующей активации водяным паром

(знаменатель): интенсивность нагревания 10/10 °С/мин, предельная температура 550/800 °С, длительность изотермической выдержки 0/30 мин, удельный расход пара 0/4 кг на 1 г полученного адсорбента. Для каждого адсорбента оценены и сопоставлены данные об их удельной механической прочности при раздавливании на торец, обнаружившие её величину, составляющую ~ 1 кг/мм² для всех образцов, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [10] даже для алюмосиликатных катализаторов, несколько превосходя их.

Выводы

1. Горячие кубовые остатки перегонки конденсатов пиролиза использованных растительных отходов обладает хорошей адгезией к различным поверхностям, что косвенно указывает на принципиальную возможность их использования в качестве антикоррозионных покрытий, антибактериальных пропиточных средств, компонентов горючих изделий, а также связующих при формовании дисперсных материалов в технологиях, в частности, активных углей. Последнее направление требует экспериментальной оценки его целесообразности и эффективности.
2. Экспериментально оценены значения коксового числа для названных смолообразных материалов. Установлено, что их величины существенно меньше таковых для первичных смол коксования ископаемых углей Кузнецкого бассейна.
3. С использованием расплавов названных смоляных остатков, порошка активного угля марки БАУ и простейших приспособлений и средств проведены эксперименты по экструзионному формованию УСК в гранулы в обеспечивающих эту возможность условиях.
4. Посредством сушки на воздухе и последующих операций пиролиза сырых гранул и активации паром его целевого продукта в условиях, имитирующих таковые производство активного угля марки БАУ, получены образцы гранулированных активных углей.
5. Путем оценки удельной механической прочности при раздавливании на торец гранул полученных активных углей обнаружены их величины, составляющие ~ 1 кг/мм² для всех образцов, что хорошо согласуется с аналогичными данными даже для алюмосиликатных катализаторов, несколько превосходя их.

Список литературы

1. Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А. и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог. – М.: Издательский дом «Руда и металлы» - 2003. – 280 с.

2. Горелова О.М., Григорова М.Ю. Исследования по созданию экологичной технологии переработки нафталиновой фракции на предприятиях коксохимии // Ползуновский вестник. 2013, № 1, с. 276–280.
3. Чучалина А.Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. технич. наук – Уфа, 2018. – 24 с.
4. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт и др. Углеродные адсорбенты на базе растительных отходов Мьянмы как средства очистки производственных выбросов и сбросов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019, т. 19, № 5, с. 574-581.
5. Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Зин Мое и др. Термический рециклинг растительных отходов Мьянмы с получением углеродных адсорбентов // Башкирский химический журнал, 2020, т. 27, № 1, с. 61-67.
6. Сапрыкин Л.В. Основные закономерности термического разложения рисовой шелухи. Автореферат дисс. к.х.н., Рига, 1989. – 22 с.
7. Экология. Справочник. Древесина: сухая перегонка [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/47397/> (дата обращения 20.01.2021).
8. ГОСТ Р ИСО 6998-2017. Материалы углеродные для производства алюминия. Пек для электродов. Определение коксового числа.
9. Сухоруков В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса. – Екатеринбург: Богдановичская типография, 1999. – 393 с.
10. Галимов Ж.Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки – Москва: Издательство «Химия», 1973. – 192 с.

УДК 504.064.47

Еремина Е.А., Ермоленко Б.В., Краснопеева Н.А.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ПОИСКА ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ОБРАЩЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ КОММУНАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ НА ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Еремина Елена Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.; ereminaea.eco@yandex.ru.

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Краснопеева Наталия Алексеевна – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены основные задачи поиска эффективного метода обращения с твердыми коммунальными отходами на территории Российской Федерации с учетом особенностей и специфики ее территориального состава.

Ключевые слова: отходы, твердые коммунальные отходы, эффективность, эколого-экономическая эффективность, обращение с отходами, моделирование, потенциалы, утилизация, обезвреживание, переработка.

STATEMENT OF THE PROBLEM OF FINDING AN EFFECTIVE METHOD OF SOLID MUNICIPAL WASTE MANAGEMENT IN THE TERRITORY OF THE RUSSIAN FEDERATION

Eremina E.A.¹, Ermolenko B.V.¹, Krasnopeeva N.A.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the main tasks of finding an effective method of solid municipal waste management on the territory of the Russian Federation taking into account the peculiarities and specifics of its territorial composition. Keywords: waste, solid municipal waste, efficiency, ecological and economic efficiency, waste management, modeling, potentials, utilization, neutralization, recycling.

Введение

По некоторым данным в современном мире ежегодно образуется около 2 млрд. тонн твердых коммунальных отходов (далее – ТКО), при этом к 2050 году прогнозируется рост до 3,5 млрд. тонн. Количество отходов производства уже значительно превышает эти цифры. Для России по данным Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации данный показатель колеблется в пределах 70 млн. тонн отходов, и с каждым годом количество отходов увеличивается.

Несомненно, игнорировать проблему образования огромного количества отходов невозможно. Мусор становится катастрофой планетарного масштаба. Именно поэтому все страны мира занялись поиском эффективного метода избавления от уже образовавшегося мусора и сокращения образования отходов как в частном секторе, так и в промышленности. Мероприятия, направленные на ликвидацию накопленного вреда и минимизацию образования отходов, касаются как государства в целом, так и отдельного гражданина в частности.

Учитывая сложность и актуальность «мусорной» проблемы, необходимо на основании имеющихся научных и практических данных определить наиболее эффективный метод обращения с ТКО на территории Российской Федерации с учетом ряда экономических,

политических, географических, социальных и иных факторов.

Постановка задачи поиска эффективного метода обращения с твердыми коммунальными отходами на территории Российской Федерации с учетом действующего законодательства и имеющихся технологий.

Из всего объема образующихся в Российской Федерации отходов на переработку идет всего около 5–7%, оставшаяся масса отправляется на полигоны для захоронения. Для решения «мусорной» проблемы в России была запущена «мусорная» реформа, целевые показатели которой отражены в Национальном проекте «Экология».

Указанный Национальный проект предусматривает к 2024 году увеличение количества отходов, которые будут отправляться на переработку, до 36%. Для этого предусмотрено строительство заводов по переработке отходов общей мощностью 37 млн. тонн [1]. Несколько заводов в Подмосковье уже начали действовать. При этом полигоны бытовых отходов закрывают, а несанкционированные свалки ликвидируют.

Укрупнённая последовательность работы каждого комплекса по переработке отходов следующая:

1. Проезд мусоровоза на территорию комплекса, распознавание номера машины.
2. Взвешивание и измерение радиационного фона;

3. Выгрузка отходов на приемной площадке;
4. Крупная сортировка, отсеивание больших элементов, распределение отходов каждого типа в бункеры;
5. Предварительное измельчение, разрывание;
6. Поступление на ленту предварительной сортировки, ручное извлечение больших кусков отходов;
7. Деление потока отходов по размеру в барабанном сепараторе.
8. Магнитная сепарация;
9. Передача органической фракции на компостирование [2].

Внедряемые повсеместно комплексы по переработке отходов, безусловно, создадут техническую базу для централизованного поступления отходов на дальнейшее обезвреживание или утилизацию, однако в полной мере не решат проблему. Оставшаяся после отсеивания и сепарации органическая фракция превратится в компост, однако судьба остальных фракций не вполне ясна. Обращение с оставшимися в процессе сортировки отходами должно быть отрегулировано и закреплено законодательно.

В настоящее время правовые основы регулирования деятельности с отходами, в том числе с ТКО, определены в Федеральном законе от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления».

Указанный Федеральный закон выделяет следующие методы обращения с отходами: сбор, обработка, утилизация, обезвреживание, транспортирование, хранение и захоронение. Из перечисленных методов только утилизация и обезвреживание направлены на повторное использование либо снижение класса опасности и массы отходов. При этом стоит обратить внимание, что понятие утилизация включает в себя, кроме прочего, использование ТКО в качестве источника энергии [3].

Также стоит обратить внимание на основные направления государственной политики в области обращения с отходами, а именно на следующую иерархию: максимальное использование исходных сырья и материалов; предотвращение образования отходов; сокращение образования отходов и снижение класса опасности отходов в источниках их образования; обработка отходов; утилизация отходов; обезвреживание отходов.

Несомненно, первые две «ступени» иерархии обращения с отходами являются базовыми. Однако выполнение этих правил не обеспечит отсутствие отходов и не решит проблему тех отходов, которые уже образованы.

Для того, чтобы рационально подойти к решению «мусорной» проблемы в современных реалиях нашей страны, необходимо провести оценку множества факторов каждого региона, среди которых укрупненно можно выделить следующие: географическое расположение территории, экономическое состояние региона, состав ТКО, теплоэнергетические, электроэнергетические, экологические, и иные потенциалы основных компонентов ТКО, социальная

среда, погодные условия, рельеф местности, экологическая обстановка и другие.

Исходя из оценки ряда факторов возможно определить основные направления обезвреживания или утилизации отходов, подходящие для определенного региона страны либо для страны в целом.

Сжигание как способ обезвреживания и утилизации отходов используется практически всеми странами в мире. Суммарное количество мусоросжигательных заводов (далее - МСЗ) приближается к 2 тысячам, из которых более 400 расположено в Европе. В России по состоянию на 2019 год насчитывается только 10 мусоросжигательных заводов. Доля ТКО, направляемых на обезвреживание посредством сжигания в некоторых странах мира, представлена на рисунке 1.

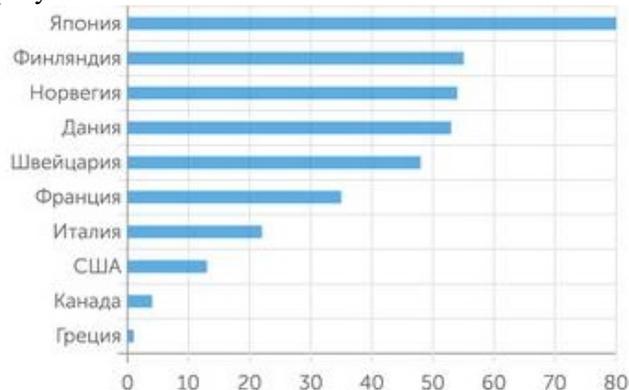


Рисунок 1. Доля ТКО, направляемых на обезвреживание посредством сжигания

В Японии около 78% всех ТКО сжигаются, причем 70% из них используются для выработки энергии, чему дополнительно способствуют относительно высокие цены на импортные энергоресурсы в стране. По данным «Конфедерации европейских заводов по производству энергии из отходов» (CEWEP), доля отходов, сжигаемых с целью получения энергии, составила в странах ЕС в среднем 28%. Среди лидеров в области получения энергии из отходов страны, известные своей высокой экологической ответственностью: Финляндия (57%), Швеция (53%), Дания (51%).

С учетом опыта Японии, Европы и с нашей точки зрения, при вложении достаточного количества финансовых средств в технологии сжигания ТКО с получением тепловой и электрической энергии экологическая и экономическая эффективность этого направления использования отходов может быть достаточно высокой. Основной проблемой в этом случае может оказаться выбор соотношения между видами и количеством отходов, направляемых на сжигание, и видами, количеством и направлениями утилизации остальных ТКО. Вопросы экономического и эколого-экономического обоснования выбора направлений инвестирования средств являются здесь центральным.

Использование ТКО в качестве вторичного ресурса при производстве определенных видов продукции или оказании услуг позволяет исключить из

их жизненного цикла часть тех стадий от добычи исходного сырья до конечного продукта, которые ранее уже прошли ТКО. В этом случае экономятся: сырьевые, энергетические, трудовые и финансовые ресурсы, затраченные на этих стадиях, а также исключаются все виды негативного воздействия на окружающую среду, сопровождавшие процессы добычи сырья, топлива, использования транспорта, производства энергии, различных полупродуктов, продукции и др. При выборе направления использования конкретного вида отхода этот набор стадий будет зависеть от того, при производстве какого продукта или какой услуги этот вид ТКО будет использоваться.

Чаще всего существует несколько направлений использования определенного вида ТКО, а, следовательно, для каждого направления его применения по результатам оценки может быть сформирован свой набор энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов.

При проведении оценки наряду со сберегающей составляющей потенциалов следует учитывать все виды затрат и воздействий, необходимых для обработки отходов с целью их дальнейшего использования. Базы данных таких потенциалов по видам ТКО, направлениям их использования применительно к различным административно-территориальным единицам России могут служить информационной основой для эколого-экономического обоснования региональных программ развития отрасли обращения с ТКО, выбора оптимальных направлений инвестирования средств в технологические комплексы по переработке (утилизации) отходов. Работы по оценке потенциалов, создании соответствующих баз данных и оптимизационных экономико-математических моделей на кафедре промышленной экологии проводятся.

Дополнительно нельзя исключать социальную составляющую тематики. Так, к примеру, для выбора оптимального метода переработки отходов необходимо четко понимать, что люди потребляют и что остается после этого потребления. Состав ТКО напрямую зависит от двух факторов – экономического и социального.

К примеру, территориальная схема обращения с отходами, в том числе ТКО, Московской области, предлагает следующий морфологический состав ТКО для Подмоскovie (рисунок 2) [4].

Морфологический состав ТКО Московской области показывает, что большую часть мусорной корзины жителей Подмоскovie составляют пищевые отходы (34 %), далее по убыванию в процентном отношении расположены бумага, полимерные материалы, стекло, древесина, смет с территории, металл, текстиль. Почти 70 % отходов невозможно превратить в компост. Для таких фракций необходимо определить пути переработки, которые будут экономически выгодны и экологически безопасны.

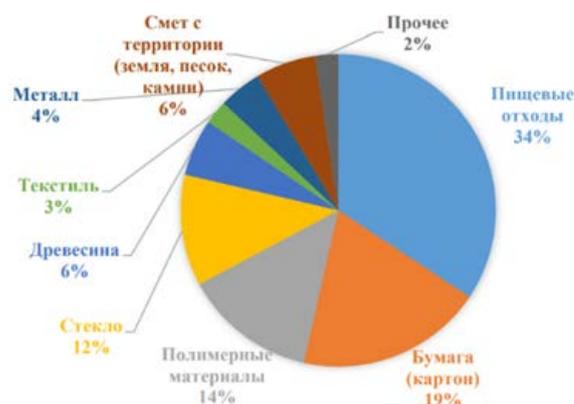


Рисунок 2. Морфологический состав ТКО Московской области

Также к социальной составляющей относится готовность граждан к раздельному сбору отходов и передаче их на соответствующие пункты сбора, а также минимизация образования отходов, то есть разумное потребление. Задача экологического просвещения, несомненно, является приоритетной и должна решаться с помощью различных образовательных и просветительских программ.

Заключение

Учитывая законодательно закрепленные на сегодняшний день методы обращения с отходами и многообразие имеющихся технологий, следует подобрать наиболее оптимальный метод, реализация которого будет эффективна на территории России, а также будет в полной мере соответствовать основным направлениям государственной политики и мировой повестке.

Для достижения поставленной цели, а именно переход к рациональному обращению с ТКО, необходимо: корректировка природоохранного законодательства в части основных определений в области обращения с отходами, определение основных факторов региона и состава ТКО, а также потенциалов компонентов ТКО. С учетом изложенного, одним из методов работы по определению наилучшего варианта обращения с ТКО предлагается метод математического моделирования.

Список литературы

1. Паспорт Национального проекта «Экология».
2. Ведомости. Еще 25 мусоросжигательных заводов построят «Ростех», «Росатом» и ВЭБ.РФ [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vedomosti.ru/economics/articles/2020/05/13/830196-25-musoroszhigatelnih> (Дата обращения: 24.04.2021).
3. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления».
4. Постановление Правительства Московской области от 22.12.2016 № 984/47 «Об утверждении территориальной схемы обращения с отходами, в том числе твердыми коммунальными отходами, Московской области».

УДК 579.017.8:579.66

Ерохин Л.М., Алешкина А.А., Сергеев Е.Е., Карпов А.А., Суясов Н.А.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА РОСТ СООБЩЕСТВА МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Ерохин Леонид Михайлович, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

e-mail: zestoren55@yandex.ru

Алешкина Анна Андреевна, студентка 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Сергеев Егор Евгеньевич, студент 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Карпов Андрей Аркадьевич, преподаватель кафедры физического воспитания;

Суясов Николай Александрович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии.

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

*В данной статье рассматриваются условия культивирования сообщества метанокисляющих микроорганизмов на основе бактерии *Methylococcus capsulatus*. Описано влияние содержания источников меди и железа (II) в питательной среде на ростовые характеристики исследуемого сообщества. Установлено, что для ионов меди характерно явление ингибирования роста целевой культуры, а для ионов железа(II) – лимитирования и ингибирования.*

Ключевые слова: *Methylococcus capsulatus*, метанотрофы, сообщество метанокисляющих микроорганизмов.

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF COPPER AND IRON IONS ON THE GROWTH OF A METHANE-OXIDIZING CONSORTIUM

Erokhin Leonid Mikhailovich, Aleshkina Anna Andreevna, Sergeev Egor Evgenievich, Karpov Andrey Arkadyevich, Suyasov Nikolay Alexandrovich

Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

*This article discusses the conditions for the cultivation of a methane-oxidizing consortium based on the bacterium *Methylococcus capsulatus*. The influence of the content of sources of copper and iron (II) in the medium on the growth characteristics of the studied consortium was described. It was found that copper ions are characterized by the process of inhibition of the growth of the consortium. It was shown that the processes of both inhibition and limitation are characteristic of iron (II) ions.*

Keywords: *Methylococcus capsulatus*, methanotrophs, methane-oxidizing consortia.

Введение

Природный газ является доступным натуральным сырьём. По запасам природного газа Россия занимает одно из первых мест в мире. Перспективным направлением использования природного газа с высоким содержанием метана является его биологическая конверсия сообществом метанокисляющих микроорганизмов [1]. Существующие технологии биоконверсии метана предусматривают получение микробной биомассы с содержанием белковых веществ порядка 75 %. Высушенная биомасса может быть использована в качестве белковой добавки в корма для животных [2]. Помимо белка при комплексной переработке биомассы из неё могут быть выделены другие ценные продукты: каротиноиды, экзополисахариды, нуклеиновые кислоты (НК), нуклеотиды. Эти вещества востребованы в медицине, фармацевтике, а также в пищевой промышленности [3].

Описываемые метанокисляющие микроорганизмы не способны включать в метаболизм соединения, имеющие углерод-углеродные связи [4], в то время как природный газ, помимо метана, содержит этан, пропан, бутан. Под действием метанмонооксигеназы, ключевого фермента метанокисляющих бактерий, данные сопутствующие

соединения окисляются и накапливаются в среде, ингибируя рост целевой культуры. Окисленные соединения усваивают другие виды бактерий, образуя сообщество, тем самым снимая ингибирующий эффект [5].

Упомянутый выше фермент метанмонооксигеназа (ММО) в клетках метанотрофов представлен двумя различными формами: мембраносвязанной (мММО) и растворённой в цитоплазме (рММО). Утверждается, что мММО является медь- и железо-зависимым ферментом, а рММО железозависимым. При этом в качестве кофактора в данных ферментах присутствует двухвалентное железо. Отмечается также, что активность мММО выше, чем рММО [6]. Если для микроорганизма характерны обе формы метанмонооксигеназы, то в зависимости от концентрации ионов меди в питательной среде преимущественную роль в катализе играет одна из них. Данный механизм получил название «медный переключатель» [7]. То есть содержание меди в среде должно оказывать прямое влияние на ростовые характеристики сообщества метанокисляющих микроорганизмов.

Подобного рода зависимости характерны и для других компонентов питательной среды. Например,

при недостатке в среде аммонийного азота у многих метанотрофов активируется нитрогеназная система и осуществляется переход к азотфиксации [8], что сопровождается уменьшением удельной скорости роста бактерий, то есть наблюдается лимитирование роста микроорганизмов по азоту. С другой стороны, избыток аммонийного азота приводит к ингибированию ММО по конкурентному механизму [9]. Явления лимитирования и ингибирования наблюдаются и в случае железа. Помимо того, что данный элемент входит в состав ММО, он также является кофактором и для других ферментов, например, системы цитохромов [10], поэтому очевидна его необходимость для жизнедеятельности метанотрофов. При избытке железа оказывает на клетки ингибирующее воздействие, характерное для многих тяжёлых металлов [11].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовалось сообщество метанооксиляющих микроорганизмов на основе облигатного метанотрофа – бактерии *Methylococcus capsulatus*. Микрофотография исследуемого сообщества приведена на рисунке 1.

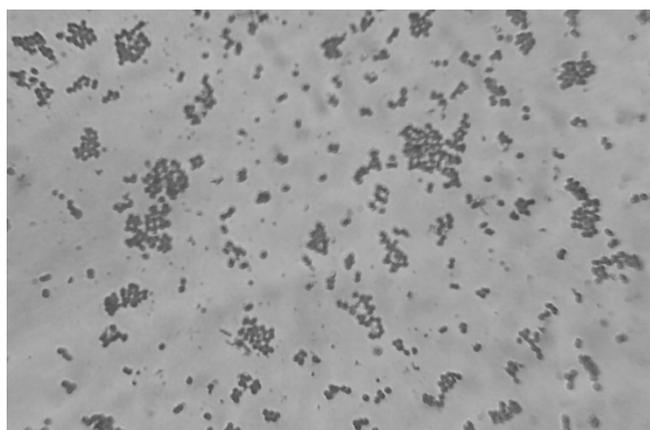


Рис.1. Микрофотография сообщества метанооксиляющих бактерий

Культивирование вели в качалочных колбах при температуре 41,5°C, каждые 12 часов проводили отбор проб и доводили рН до значения 6,0 с помощью стандартного водного раствора аммиака с концентрацией 0,025% масс. Параллельно инкубировали четыре колбы с различным содержанием ионов исследуемого металла. Объём жидкой фазы в качалочных колбах составлял 1/10 часть от номинального объёма. Оставшийся объём раз в 12 часов заполнялся метано-воздушной смесью с содержанием метана 25% об. Раствор минеральных компонентов готовился на дистиллированной воде и содержал источники фосфора, азота, меди, железа, серы, бора, цинка, магния, марганца и др. Оценку концентрации биомассы проводили турбидиметрическим способом – с помощью измерения оптической плотности клеточной суспензии при длине волны 540 нм.

Для определения оптимального содержания солей меди и железа (II) в растворе минеральных компонентов осуществляли параллельное

культивирование исследуемого сообщества при следующем содержании ионов: меди – 0, 1,27, 2,54 и 12,7 мг/л; железа (II) – 0, 2,16, 6,48 и 26,0 мг/л.

Для каждого вида ионов осуществляли 10 последовательных пассажей с приблизительной начальной концентрацией клеток 0,1 г/л. Время культивирования после каждого пассирования составляло 84 часа. Усреднённая динамика изменения концентрации биомассы во время культивирования при различном содержании в среде меди показана на рисунке 2.

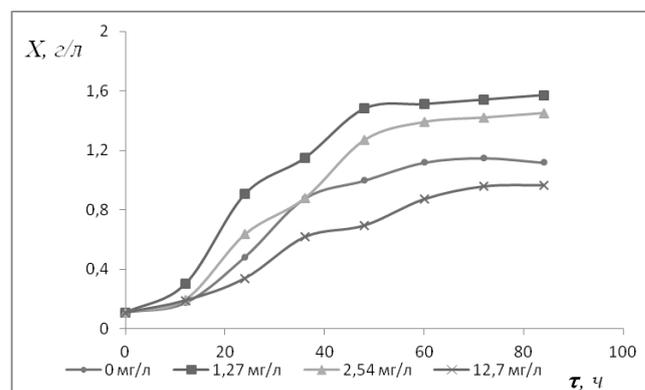


Рис.2. Рост бактериального сообщества при различных концентрациях ионов меди

Как видно из представленных данных, наибольшее накопление биомассы происходило при концентрации меди 1,27 мг Cu^{2+} /л. Сопоставимые значения получены для концентрации 2,54 мг/л. Для содержания ионов меди 12,7 мг/л характерно угнетение роста исследуемой культуры. При полном отсутствии добавленных источников меди рост исследуемой культуры хоть и менее значителен, чем при её неингибирующих концентрациях, однако обеспечивает максимальную концентрацию биомассы на уровне 1,1 г/л. Данное явление требует дополнительных исследований.

На рисунке 3 продемонстрированы кривые роста изучаемого бактериального сообщества в зависимости от содержания железа в питательной среде.

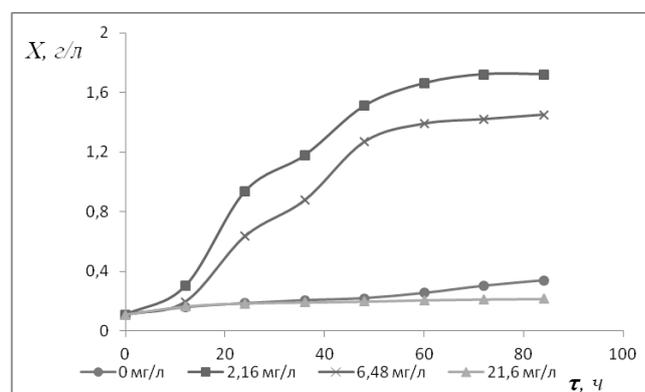


Рис.3. Рост бактериального сообщества при различных концентрациях ионов железа (II)

Таким образом, наиболее интенсивный рост бактериального сообщества наблюдался при начальной концентрации ионов железа 2,16 мг/л, немного меньший прирост биомассы фиксировался

при содержании железа 6,48 мг Fe²⁺/л в питательной среде. При отсутствии железа в растворе минеральных компонентов наблюдалось незначительное увеличение концентрации биомассы в ходе культивирования, а при содержании ионов железа 21,6 мг/л рост сообщества практически отсутствовал. Полученные данные позволяют говорить о лимитировании и ингибировании, соответственно, исследуемой культуры ионами Fe²⁺.

Выводы

В ходе работы предварительно установлены оптимальные концентрации ионов меди (II) и железа (II) для культивирования сообщества метаноокисляющих микроорганизмов на основе *Methylococcus capsulatus*. Они составили 1,27 мг Cu²⁺/л и 2,16 мг Fe²⁺/л. Обнаружено, что отсутствие добавленных источников меди в питательной среде не приводит к ярко выраженному лимитированию роста культуры. Зафиксировано ингибирование роста при концентрации ионов меди 12,7 мг/л. Показано, что для ионов двухвалентного железа по отношению к исследуемому сообществу характерны явления лимитирования при полном отсутствии соответствующих солей в питательной среде и ингибирования при содержании 21,6 мг Fe²⁺/л.

Список литературы

1. Ritala A. Single cell protein—state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001–2016 / Ritala, A., Häkkinen, S. T., Toivari, M. [et al.] // *Frontiers in microbiology*. – 2017. – V. 8. – P. 2009.
2. Pieja A. J. Methane to bioproducts: the future of the bioeconomy? / Pieja A. J., Morse M. C., Cal A. J. // *Current opinion in chemical biology*. – 2017. – V. 41. – P. 123-131.
3. Макарова М. И. Получение биологически ценных полупродуктов на основе биомассы сообщества метаноокисляющих микроорганизмов / М.И.

Макарова, Н.А. Суясов, П.В. Самосадова [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2019. – Т. 33. – №. 5 (215).

4. Kelly D. P. Insights into the obligate methanotroph *Methylococcus capsulatus* / Kelly D. P., Anthony C., Murrell J. C. // *Trends in microbiology*. – 2005. – V. 13. – №. 5. – P. 195-198.
5. Nunes J. J. Enhanced production of single cell protein from *M. capsulatus* (Bath) growing in mixed culture / Nunes J. J., Aufderheide B., Ramjattan D.M. [et al.] // *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*. – 2020. – V. 2020. – P.894-899.
6. Штейнман А. А. Биоинспирированное окисление метана: от академических моделей метанмонооксигеназ к процессу прямого получения метанола // *Кинетика и катализ*. – 2020. – Т. 61. – №. 3. – С. 312–333.
7. Murrell J. C. Molecular biology and regulation of methane monooxygenase / Murrell J. C., Gilbert B., McDonald I. R. // *Archives of microbiology*. – 2000. – V. 173. – №. 5. – P. 325-332.
8. Murrell J. C., Dalton H. Nitrogen fixation in obligate methanotrophs // *Microbiology*. – 1983. – V. 129. – №. 11. – P. 3481–3486.
9. Carlsen H. N. Inhibition by ammonia of methane utilization in *Methylococcus capsulatus* (Bath) / Carlsen H. N., Joergensen L., Degn H. // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 1991. – V. 35. – №. 1. – P. 124–127.
10. Tanaka K. Extracellular electron transfer via outer membrane cytochromes in a methanotrophic bacterium *Methylococcus capsulatus* (Bath) / Tanaka K., Yokoe S., Igarashi K. [et al.] // *Frontiers in microbiology*. – 2018. – V. 9. – P. 2905.
11. Авдеева Л. В., Гвоздев Р. И. Действие солей тяжелых металлов на процесс окисления пропилена бактериями-метанотрофами // *Химическая физика*. – 2019. – Т. 38. – №. 11. – С. 52-57.

УДК 628.345

Жильцова Е.Е., Костылева Е.В., Кузин Е.Н., Зиновеев Д.В.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Жильцова Екатерина Евгеньевна - студентка 1 курса магистратуры кафедры промышленной экологии, e-mail: ekaterinazhiltsova@yandex.ru;

Костылева Елена Валерьевна – кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Кузин Евгений Николаевич - кандидат технических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Зиновеев Дмитрий Викторович - младший научный сотрудник лаборатории физикохимии и технологии переработки железорудного сырья; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, д.49.

В работе исследована возможность гидromеталлургической переработки отхода производства глинозема по методу Байера - красного шлама. Исследованы процесс извлечения железа растворами кислот различной концентрации. Установлено, что растворы серной кислоты с концентрацией 25 – 75 % позволяет на 95 – 97 % извлекать соединения железа. Растворы соляной и азотной кислоты обладают менее выраженной выщелачивающей способностью, а с учетом их высокой стоимости еще и экономически нецелесообразным.

Ключевые слова: красный шлам, отход производства глинозема, кислотное выщелачивание.

PROCESSING OF ALUMINA PRODUCTION WASTE BY ACID LEACHING

Zhiltsova E.E.¹, Kostyleva E.V.¹, Kuzin E.N.¹, Zinoveev D.V.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² A.Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science (IMET), Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russian Federation

The paper investigates the possibility of hydrometallurgical processing of alumina production waste by the Bayer-red mud method. The process of iron extraction with solutions of acid concentration has been investigated. It has been established that solutions of sulfuric acid with a concentration of 25 - 75% make it possible to extract iron compounds by 91 - 95%. Solutions of hydrochloric and nitric acid have a less pronounced leaching capacity, and given their high cost, they are also economically inexpedient.

Keywords: red mud, alumina production waste, acid leaching.

Красный шлам - потенциально опасный отход, которого в мире накоплено уже около 4 млрд. тонн. С учетом постоянно возрастающего спроса на алюминий, производимый преимущественно по методу Байера, запасы данного отхода будут ежегодно увеличиваться. Существуют множественные исследования, посвященные переработке красного шлама, однако в настоящее время не существует эффективной и рентабельной схемы его переработки, а большая его часть размещается на постоянное хранение в специализированных шламохранилищах [1,2], при этом оказывается существенное негативное влияние на окружающую среду, а в случае аварии возникают техногенные катастрофы [3].

Предложено множество лабораторных методов использования, переработки и обезвреживания красного шлама [4], включающие традиционные

гидromеталлургические [5] и пирометаллургические методы переработки [6,7]. Такое разделение является условным, поскольку в большинстве случаев предложенные технологии включают в себя одновременно оба процесса.

Для исследования процесса выщелачивания необходимо знать фазовый и элементный состав сырья. В рамках проведенной работы был изучен химический и фазовый состав образца красного шлама Богословского алюминиевого завода (Красноуральск, Россия). Химический состав (таблица 1) анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical AXIOSmax Advanced (Нидерланды). Рентгеновские дифракционные картины (рисунок 1) были получены на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с источником излучения Cu-K α .

Таблица 1. Химический состав образца красного шлама

Компонент	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Sc
Содержание, %	49,81	8,71	12,77	4,67	9,26	0,65	0,26	3,30	0,85	0,48	0,014

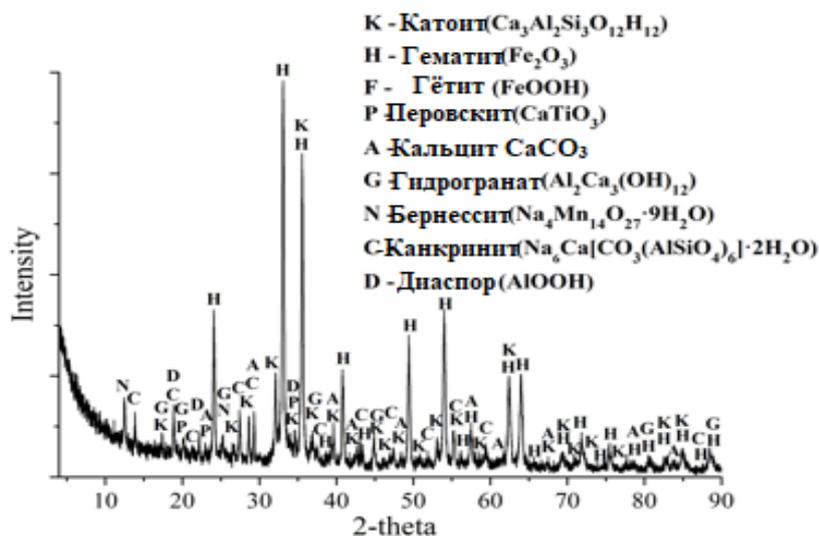


Рисунок 1. Рентгенограмма красного шлама Богословского алюминиевого завода

Данные рентгенограммы показывают, что изучаемый образец красного шлама содержит трудно извлекаемые оксиды и гидроксиды железа (гематит), недоизвлеченные соединения алюминия, преимущественно в форме щелочных гидроалюмосиликатов (катоит и др.), минералы включающие редкие и рассеянные металлы такие как титан, цирконий, скандий, а также соединения кремния, кальция, магния, остаточную свободную щелочь и ряд других примесных компонентов (фосфор, сера).

Таким образом, высокое содержание железа в красном шламе, а также значительное количество других ценных элементов (легирующие компоненты) делает перспективным его переработку с получением металлургического сырья [8,9] или иных крупнотоннажных продуктов (например, коагулянтов).

Для разработки эффективной технологии извлечения из красного шлама железа было проведено выщелачивание растворами кислот различной концентрации. Высокое содержание гематита теоретически должно обеспечивать относительно легкую вскрываемость красного шлама минеральными кислотами. Для данного исследования использовались 25% H₂SO₄, 50% H₂SO₄, 75% H₂SO₄, 19% HCl и 50% HNO₃.

Эксперимент проводили следующим образом: навеску красного шлама и выщелачивающего агента брали в соотношении 1:100. Раствор доводили до кипения и спустя 2 часа от начала кипения и каждые 15 минут обирали пробу на анализ. Определение содержания железа проводили фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Полученные

в ходе эксперимента данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Максимальная степень извлечения железа при выщелачивании

Выщелачивающий агент	Концентрация железа в растворе, мг/дм ³	Степень извлечение железа, %
25% H ₂ SO ₄	3,77	96,29
50% H ₂ SO ₄	3,71	95,01
75% H ₂ SO ₄	3,80	97,06
19% HCl	3,59	91,93
50% HNO ₃	1,86	47,50

Из данных таблицы видно, что вне зависимости от концентрации серной кислоты степень извлечения соединений железа из красного шлама близка к 100%. Соляная кислота была чуть менее эффективна, однако степень извлечения составила 91% что хорошо сочетается с известными данными [10,11]. Эффективность вскрытия красного шлама азотной кислотой не превысила 50%. Помимо относительно невысокой эффективности HNO₃ имеет достаточно высокую стоимость, а кроме того, за счет высокой растворимости многих нитратов возникает сложность с очисткой от них сточных вод [10]. Также азотная и соляная кислоты являются высоко коррозионными веществами, в результате чего к материалам оборудования предъявляются требования по

повышенной химической стойкости, что в свою очередь приводит к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат [13].

Использование H_2SO_4 в данном случае позволяет перерабатывать практически любой красный шлам с высокой степенью извлечения железа в раствор, что облегчает его дальнейшую переработку. Полученный после отделения раствора осадок, теоретически, может быть использован в металлургической промышленности. В рамках эксперимента подтверждена перспективность применения серной кислоты в широком диапазоне исходных концентраций и соляной кислоты в процессах переработки красного шлама [14].

Список литературы

1. Корнеев В.И. Красные шламы / В.И.Корнеев, А.Г.Суус, А.И.Цеховой. М., 1991.
2. Лайнер А.И., Производство глинозёма. Лайнер А.И., Еремин Н.И., и др.; 2-е изд. Перераб. И доп. – М: Металлургия. – 1978. -344 с.
3. Корнеев В.И., Суус А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы, свойства, складирование, применение. М.: Металлургия, 1991. 144 с.
4. И.И.Ребрик, В.А.Утков, В.М.Сизяков и др. Критерии возможности переработки красных шламов как техногенного сырья // Экология и промышленность России, ноябрь, 1998.
5. Архипов О.А. Полупромышленные испытания технологической схемы комплексной переработки красных шламов // Комплексная переработка полиметаллического сырья: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1965.
6. Л.И. Леонтьев, И.А. Ватолин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков Пирометаллургическая переработка комплексных руд /. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
7. Голубев А.А. и Гудим Ю.А. Способ пирометаллургической переработки красных шламов // Патент WO 2013070121 A1. – 2013.
8. Кузнецов С. И. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. - Москва: Металлургиздат, 1964.
9. Проблемы развития безотходных производств / Б. Н. Ласкорин, Б. В. Громов, А. П. Цыганков, В. Н. Сенин. М.: Стройиздат, 2000. 566 с.
10. Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин, М.М, Калугин, Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян. Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама // Российская академия наук, Москва 2017.
11. Еремин Н.И. Способы комплексной переработки красных шламов с получением металлического железа: В кн. «Комплексное использование бокситов». Матер. совещания специалистов ВАМИ-ФКИ 25 – 27 сентября 1970 г. – Будапешт, 1972.
12. В.А. Утков, В.М. Сизяков. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов // ISSN 0135-3500. Записки Горного института. Т.202 // Санкт-Петербург, 2013.
13. Трушко В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В.Л.Трушко, В.А.Утков, В.Ю.Бажин // Записки Горного института. 2017. Т.227. С.547-553. DOI: 10.25515/PMI.2017.5.547.
14. Сватова Е. Ю. Гидрометаллургическая переработка красных шламов / Е. Ю. Сватова, К. Г. Земляной, А. В. Доронин // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием (Екатеринбург, 15–18 декабря 2015 г.). — Екатеринбург : УрФУ, 2015. — С. 326-328.

УДК 579.64+579.222.3

Журавлева А.С., Писаревская В.А., Бехбудзада Н.Б.-О., Шагаев А.А., Марквичев Н.С.

ОЦЕНКА АМИЛОЛИТИЧЕСКОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЕЙ *FUSARIUM OXYSPORUM* ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ КУЛЬТИВИРОВАНИИ

Журавлева Александра Сергеевна, магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;
sashka.zhuravliova@yandex.ru;

Писаревская Виолетта Алексеевна, студент 3-го года обучения кафедры биотехнологии;

Бехбудзада Нурлан Бешир-оглы, аспирант 4-го года обучения кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович, аспирант 3-го года обучения кафедры биотехнологии;

Марквичев Николай Семёнович, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

*В статье рассматривается метод визуального определения амилолитической и целлюлолитической активностей фитопатогенного гриба *Fusarium oxysporum* поверхностным способом, а также его применимость для исследования процессов, связанных с фитопатогенезом. Дается сравнение результатов оценки гидролитических активностей на основании визуальных различий.*

Ключевые слова: ферментативная активность, фитопатогенез, поверхностное культивирование.

EVALUATION OF THE AMYLOLYTIC AND CELLULOLYTIC ACTIVITIES OF *FUSARIUM OXYSPORUM* IN SURFACE CULTIVATION

Zhuravleva A.S., Pisarevskaya V.A., Bechbudzada N.B.-O., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

*The article discusses the method of visual determination of the amylolytic and cellulolytic activities of the phytopathogenic fungus *Fusarium oxysporum* by the surface method, as well as its applicability for the study of processes associated with phytopathogenesis. The results of the assessment of hydrolytic activities based on visual differences are compared.*

Key words: enzymatic activity, phytopathogenesis, surface cultivation.

Введение

Одной из наиболее распространённых и насущных проблем в агропромышленности являются инфекционные заболевания выращиваемых культурных растений, среди которых наиболее распространены фузариозы – увядание растений, в особенности молодых саженцев, гниение корней и стебля. Известно, что фитопатогенные грибы, в том числе и *Fusarium spp.*, секретируют различные соединения в процессе фитопатогенеза. Среди них выделяют токсины, угнетающие развитие растения различными способами [1], например, нарушением трансмембранного потенциала клеток, за счёт чего нарушаются процессы массообмена [2,3], или ингибированием активности важных для жизнедеятельности ферментов, среди которых могут быть даже ферменты цикла трикарбоновых кислот или включения в него пирувата [4]. Кроме того, в процессе фитопатогенеза патогенные микроорганизмы способны секретировать ряд гидролаз, расщепляющих полимеры растительной ткани, среди которых белки, целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал и т.д. Гидролизованые соединения до олиго- и мономеров являются источником питания для развивающегося на растении фитопатогена. Возможно, одними из самых важных ферментов микромицетов, вызывающих увядание растений, являются целлюлазы и гемицеллюлазы, разрушающие основной каркас растительной ткани. Это приводит к гниению корневой шейки и стебля и нарушению транспорта веществ от корней к побегу.

Так, многие штаммы фузаревых грибов являются промышленными продуцентами целлюлаз, при этом существуют исследования, доказывающие, что целлюлоза сама является индуктором целлюлолитической активности [5]. Более того, фитопатогены также часто деградируют запасные вещества, такие как крахмал, секретирова для этого амилазу. Доказано, что у некоторых штаммов фитопатогенов вирулентность инфекционного агента и его амилолитическая активность коррелируют [6].

По причине того, что гидролитические ферменты являются неотъемлемой частью процесса заражения растения инфекционными агентами, необходимо разработать или протестировать уже имеющуюся методику по оценке ферментативной активности штамма *Fusarium oxysporum*, используемый нами для разработки теории фитопатогенеза. Однако классические методы с глубинным культивированием и определением гидролитической активности культуральной жидкости не могут смоделировать процессы, происходящие в естественных условиях, когда микроорганизмы растут и развиваются поверхностно. Поэтому данная работа направлена на определение активности гриба, выращенного поверхностно, а именно – на агаризованной питательной среде. Были выбраны целлюлолитическая и амилолитическая активности для проверки применимости методов к данному штамму.

Экспериментальная часть

В качестве модельного фитопатогена в опыте использовалась культура микроорганизма, предоставленная коллекцией микроорганизмов кафедры биотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева *Fusarium oxysporum* штамм F2106. Данный гриб является одним из наиболее распространённых заболеваний культурных растений, чем обусловлен выбор его для изучения ферментативной активности грибных инфекций в рамках исследования процесса фитопатогенеза.

Для проведения анализа гидролитической активности микромицета использовали агаризованные питательные среды, содержащие минеральные соли Чапека (KNO_3 - 2,5 г/л, KH_2PO_4 - 1 г/л, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,5 г/л, NaCl - 10 г/л) и источник углерода, соответствующий определяемому комплексу ферментов: для определения целлюлолитической активности - 5 г/л карбоксиметилцеллюлозы (далее - КМЦ), для амилалитической активности - 2 г/л водорастворимого крахмала. Агар вносили в обе среды в одинаковой концентрации - 18 г/л. Стерилизацию сред осуществляли автоклавированием при 1 ати на протяжении получаса.

Fusarium oxysporum сеяли на агаризованную питательную среду уколом микробиологической иглой в центр чашки Петри и культивировали при 28°C на протяжении 4 суток. Выросшие колонии окрашивали различными способами в зависимости от определяемой ферментативной активности. Для оценки целлюлолитической активности готовили водный раствор красителя Конго красный (2 г/л), который вносили в чашку Петри с выросшей на КМЦ колонией *Fusarium oxysporum*, полностью покрывая её поверхность и инкубировали 15 минут. Затем раствор красителя смывали при помощи 1М раствора NaCl . Для оценки амилалитической активности в чашку с колонией *Fusarium oxysporum*, выросшей на крахмале, вносили 1%_{масс} раствор иода в 2%_{масс} KI , который мгновенно окрашивает поли- и олигосахариды, содержащиеся в среде. Согласно с описанной методикой [7-9], в обоих методах в случае наличия активности вокруг колонии микромицета должна образоваться зона просветления, величина которой пропорциональна ферментативной активности выделяемых экзоферментов. Измеряли диаметр колонии и зону просветления вокруг неё.

На 4 сутки поверхностного культивирования на питательной среде с КМЦ выросла колония *Fusarium oxysporum* диаметром 37 мм, а на питательной среде с крахмалом - 35 мм. Окрашивание агаризованных сред с колониями микроорганизма показало различные результаты. Так, окрашивание КМЦ-содержащей среды красителем Конго красный дало результат, представленный на рис.1: зона просветления составляла приблизительно 1-1,5 мм вокруг колонии, при этом под самой колонией (не считая крайний, самый молодой мицелий) просветления не наблюдалось.

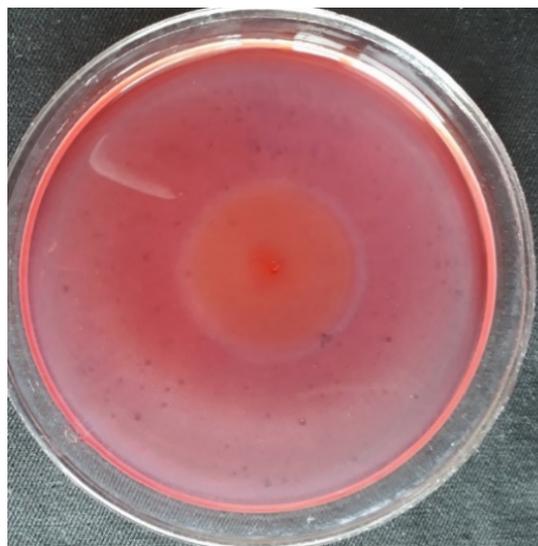


Рис. 1. Определение целлюлолитической активности *Fusarium oxysporum*

Оценка амилалитической активности представлена на рис.2: зона просветления в данном случае, наоборот, наблюдается под самой колонией и в диаметре составляет приблизительно 32-33 мм, что на 2-3 мм меньше диаметра самой колонии.

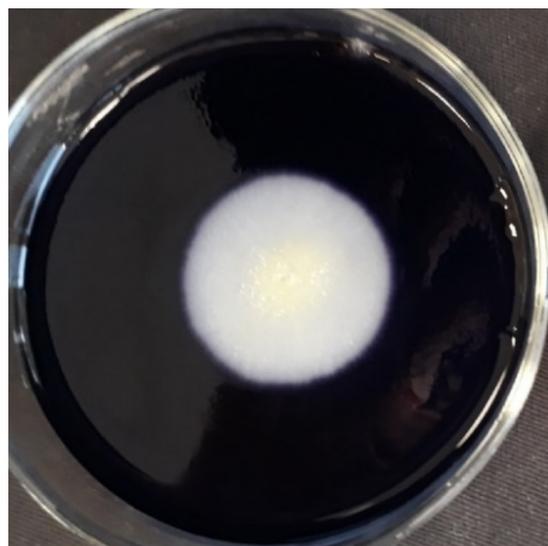


Рис.2. Определение амилалитической активности *Fusarium oxysporum*

Обсуждение результатов и заключение

В соответствии с полученными в ходе эксперимента данными можно сделать несколько выводов. Во-первых, данный метод действительно пригоден для визуальной оценки ферментативной активности грибов, в том числе исследуемого штамма. Соответственно, для дальнейшей разработки теории фитопатогенеза, которую целесообразно проводить в условиях, приближённых к естественным (что также подразумевает поверхностное культивирование), можно проводить более сложные опыты с использованием описанных методик. Во-вторых, можно интерпретировать полученные первичные данные по различному проявлению ферментативных активностей и их различий. Следует

отметить, что сами методики различны, поэтому результат окрашивания среды с крахмалом более ярко выражен, нежели среды с КМЦ. Под колонией, выросшей на крахмале нет никакого окрашивания, что свидетельствует о практически его полном гидролизе. В случае со средой с КМЦ продукты деградации целлюлозы не окрашиваются Конго красным, однако данный краситель взаимодействует с клеточной стенкой гриба, что объясняет наличие красной окраски под колонией.

Более того, наблюдались явные различия в показателях целлюлолитической и амилолитической активностях. В случае с ферментами, гидролизующими целлюлозу, зона просветления опережала рост колонии. В случае с деградацией крахмала зона просветления, наоборот, отставала от роста колонии. Можно предположить, что это является следствием различных темпов секреции фитопатогеном различных гидролаз. Наиболее активный синтез ферментов происходит на самом краю колонии, так как около её центра ферменты уже гидролизуют определённое количество полисахарида, достаточное для развития гриба. В данном случае целлюлазы выделялись в толщу агара за пределы колонии, то есть, они секретировались в первую очередь, в отличие от амилаз. Амилазы секретировались после прорастания мицелия на данной области субстрата. С другой стороны, можно предположить, что на концах новообразованных гиф также секретируются амилазы, но со значительно более низкой интенсивностью, разлагая амилозу и образуя в качестве продуктов гидролиза всё ещё длинные цепи молекул. Но с уменьшением концентрации крахмала интенсивность окраски постепенно снижалась бы, так как цветная реакция крахмала с иодом очень чувствительна [10], чего не наблюдалось в ходе проведённого эксперимента. Полученные результаты могут быть свидетельством того, что более важная и первостепенная роль в процессе фитопатогенеза принадлежит целлюлазам. Это предположение логично ещё и с точки зрения содержания двух различных полисахаридов в организме растения: целлюлоза содержится в любых тканях растения, в то время как крахмал несёт функцию запасящего вещества и накапливается в корнеплодах и незрелых плодах. *Fusarium oxysporum* вызывает увядание и корневую гниль растений, проникая в стебель, где содержится большее количество целлюлозы, разрушение которой приведёт к гибели растения, а микробиотический тип питания переключится на сапротрофный тип питания.

Полученные результаты не противоречат действительности, поэтому описанный метод можно применять по отношению к различным штаммам

фитопатогенов для исследования их гидролитических активностей и для более глубокого исследования процессов секреции ферментов в ходе фитопатогенеза.

Список литературы

1. Л. И. Домрачева, А. И. Фокина, С. Г. Скугорева Почвенные грибы рода *Fusarium* и их метаболиты: опасность для биоты, возможность использования в биотехнологии (обзор) / ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ. – 2021. - №1. – С.6-15.
2. Filek, M., Sieprawska, A., Kościelniak, J., Oklestkova, J., Jurczyk, B., Telk, A., Janeczko, A. The role of chloroplasts in the oxidative stress that is induced by zearalenone in wheat plants – The functions of 24-epibrassinolide and selenium in the protective mechanisms // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2019. – Vol. 137. – P. 84-92
3. Singh, V. K., Singh, H. B., Upadhyay, R. S. Role of fusaric acid in the development of “Fusarium wilt” symptoms in tomato: Physiological, biochemical and proteomic perspectives // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2017. – Vol. 118. – P. 320–332
4. Thiel P. G. A molecular mechanism for the toxic action of moniliformin, a mycotoxin produced by *Fusarium moniliforme* // *Biochemical Pharmacology*. – 1978. – Vol. 27. – № 4. – P. 483–486.
5. Чепчак Т.П., Олишевская С.В., Курченко И.Н. Целлюлозолитическая активность штаммов *Fenellia flavipes* и *Fusarium oxysporum* // *Микробиологический журнал*. – 2013. – Т. 75. - №6
6. Gawade, D. B., Perane, R. R., Suryawanshi, A. P., Deokar, C. D. Extracellular enzymes activity determining the virulence of *Rhizoctonia bataticola*, causing root rot in soybean // *Physiological and Molecular Plant Pathology*. – 2017. – Vol. 100. – P. 49–56
7. G.L. Maria Antimicrobial and enzyme activity of mangrove endophytic fungi of southwest coast of India / G.L. Maria, K.R. Sridhar, N.S. Raviraja // *Journal of Agricultural Technology*. – 2005. – P. 67-80
8. К. А. Вырасткова ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ИЗОЛЯТОВ МИКРОМИЦЕТОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ / К. А. Вырасткова, И. Г. Широких // *Биологические науки*. - 2017. – №1.
9. Teather R. M., Wood P. J. Use of congo-red polysaccharide interaction in enumeration and characterization of cellulolytic bacteria the bovine rumen // *Appl. Environ Microbiol*. – 1982. – V. 43. – P. 777–780.
10. Г.М. Крючкова Практикум по неорганической и органической химии / Г.М. Крючкова. – Москва: изд. «Медицина», 1970. – 164 с.

УДК 669.793, 542.06

Зайцева А.Д., Галактионов С.С., Краснощеков А.Н., Смакотина В. В., Рублева С. А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СКАНДИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИМПРЕГНАТОВ, ОСНОВАННЫХ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ И СМЕСИ Д2ЭГФК И ТБФ

Зайцева Александра Дмитриевна – студент 2 курса магистратуры кафедры промышленной экологии, zaiceva.aleksandra@gmail.com;

Галактионов Сергей Сергеевич

Краснощеков Александр Николаевич

Смакотина Валерия Валерьевна – студент 4 курса бакалавриата кафедры общей технологии силикатов,

Рублева Софья Алексеевна – студент 3 курса бакалавриата кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Производство соединений скандия очень сложный и многостадийный процесс. Наиболее распространенным способом извлечения скандия из различных технологических растворов является экстракция скандия с применением Ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты и трибутилфосфата. В данной работе проведены оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе активированного угля и смеси экстрагентов в процессе извлечения скандия из сернокислых растворов переработки диопсида. Установлено, что твердый импрегнат на основе макропористого угля по своим характеристикам не уступает коммерческому ТВЭКС, а с учетом его низкой стоимости становится весьма перспективным реагентом.

Ключевые слова: диопсид, скандий, экстракция, твердый экстрагент

EXTRACTION OF SCANDIUM FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS USING IMPREGNATES BASED ON ACTIVATED CARBONS AND A MIXTURE OF D2EHPA AND TBP.

Zaytseva A. D., Galaktionov S.S., Krasnoshchekov A.N., Smakotina V. V., Rubleva S. A.

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

The production of scandium compounds is a very complex and multi-stage process. The most common method for extracting scandium from various technological solutions is scandium extraction using Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate. This work evaluates the possibility of using solid extractants based on activated carbon and a mixture of extractants in the process of extracting scandium from sulfuric acid solutions of diopside processing. It has been established that solid impregnate based on macroporous coal is not inferior in its characteristics to commercial TVEKS, and given its low cost, it becomes a very promising reagent.

Key words: diopside, scandium, extraction, solid extractant

Введение

Рост и развитие промышленности увеличивает спрос на редкие и рассеянные металлы, которые обладают особыми и весьма полезными свойствами. Среди множества подобных металлов необходимо выделить скандий. Скандий традиционно относят к рассеянному элементу, а его добавка (менее 1%), может значительно улучшить эксплуатационные свойства сплавов алюминия.

Процесс добычи и переработки соединений скандия является очень тяжелой задачей. К основным проблемам, связанным с переработкой скандийсодержащих минералов, стоит отнести низкое содержание металла в добываемой руде, сложную аппаратурную схему и высокий расход различных реагентов. Одним из способов снижения стоимости добычи является концепция комплексного использования сырья, то есть получение крупнотоннажных продуктов с попутным извлечением соединений скандия.

Сейчас скандий нашел применение во многих видах промышленности. Из наиболее известных можно выделить несколько сфер: производство специальных алюминиевых сплавов в ракетно- и самолетостроении, в металлургии используется при изготовлении тугоплавких сплавов, при создании элементов памяти для компьютерной техники, в процессах лечения злокачественных опухолей в медицине [1].

Известно множество потенциальных источников добычи скандия, однако только часть из них могут быть использованы в рамках концепции комплексной переработки. К наиболее «удобным» с технологической точки зрения относят урановые и титановые руды [2], а также бокситы, содержание скандия в которых может достигать 0,012 % по Sc_2O_3 [3]. В качестве альтернативного источника для добычи скандия можно выделить диопсид – минерал из группы пироксенов, с содержанием скандия до 100 – 120 г/тону руды. В процессе сернокислотной переработки диопсида возможно получение концентрированных магнийсодержащих растворов с содержанием скандия до 12 – 20 мг/л.

В основе технологий извлечения скандия из кислых растворов лежат процессы экстракции и сорбции [4-6]. В зависимости от применяемого процесса извлечения следует реэкстракция или десорбция скандия щелочными (сода) или кислотными (фтороводород или его соли) реагентами с последующим разделением от сопутствующих элементов (железо, титан, и пр.) и перечисткой [7].

Одним из наиболее распространенных экстрагентов для реализации поставленных задач является смесь Ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и трибутилфосфата (далее Д2ЭГФК/ТБФ) в керосине. Существенным недостатком данной технологии является потребность в использовании легко

воспламеняющихся жидкостей, сложная аппаратная схема (экстрактора/центрифуги), а также большие потери экстрагента, что существенно влияет на цену конечного продукта.

Еще одним способом извлечения скандия из растворов является использование твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смеси Д2ЭГФК/ТБФ фиксированных на полимерной основе, однако данная технология также является экономически нецелесообразной ввиду крайне высокой стоимости реагента и его технологических особенностей (не устойчив в щелочной среде, всплывает).

Экспериментальная часть

Основной задачей исследования является оценка возможности использования дешевых импрегнатов для

извлечения скандия из сернокислых растворов переработки диоксида. Для получения импрегната макропористый уголь марки МАГ предварительно измельчали и пропитывали смесью Д2ЭГФК/ТБФ до полного насыщения. Остаток смеси отгоняли, а уголь высушивали при комнатной температуре в течение 72 часов. Полученный импрегнат имел маркировку МАГ.

На первой стадии исследования был установлен химический состав сернокислого раствора процесса вскрытия диоксида (предварительно отфильтрованного). Содержание основных элементов (металлов) определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с магнитной плазмой «СпектроСкай» (г. Королев, Россия). Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав раствора сернокислотного вскрытия диоксида

Элемент	Sc, мг/л	Содержание металлов, г/л					Свободная H ₂ SO ₄ , %	F г/л
		Ti	Ca	Fe	Mg	Al		
Содержание компонента	12.1-14,6	0,65	0,42	17,0	15,9	6,15	20,6	9,3

По приведенным в таблице 1 данным можно сделать вывод о том, что по своему химическому составу раствор представляет из себя смесь сульфатов или фторидов металлов в 20 % ной серной кислоте.

На втором этапе исследования определяли и сравнивали динамическую обменную ёмкость полученного импрегната МАГ и коммерческого образца ТВЭКС. Для этого была использована колонка, имеющая площадь сечения 2,5 см², высоту загрузки 40 см, а линейная скорость растворов, подаваемых на экстракцию скандия, составляла 2м/час. Результаты проведенного эксперимента представлены на рисунке 1.

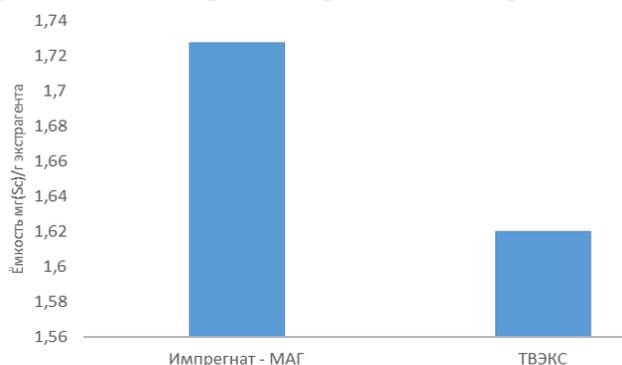


Рисунок 1. Динамическая обменная ёмкость образцов (мг/г экстрагирующего материала)

По результатам исследований, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод о том, что полученный импрегнат МАГ превосходит коммерческий образец ТВЭКС по динамической ёмкости примерно на 5 - 10 %. В дополнении к этому новый реагент является экономически выгоднее ввиду низкой стоимости. Дополнительным преимуществом предлагаемого материала является его повышенная плотность (не всплывает), что позволит упростить аппаратную схему процесса экстракции.

Заключение

В результате проведенных экспериментов исследован химический состав сернокислых растворов

вскрытия диоксида методом атомно-эмиссионного анализа. Представлены данные по динамической ёмкости полученного импрегната на основе макропористого активированного угля (импрегнат-МАГ) и коммерческого ТВЭКС. Доказано, что новый реагент превосходит образец коммерческого ТВЭКС примерно на 5 - 10% и является более предпочтительным с технологической точки зрения.

Список использованной литературы

1. RareMetal Co. [Электронный ресурс] URL: <https://raremetal.ru/21-sc-skandij/> (дата обращения 18.05.2021).
2. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Металлургия, 1987. 184 с.
3. Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата// Записки Горного института. – 2016. – Т.218. – С. 225-232.
4. Немцев А. С., Сибилев А. С., Смирнов А. В., Нечаев А. В., Шестаков С. В. Особенности извлечения скандия из гидролизных стоков титанового производства // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, 2018 (9), №1. С. 332-336.
5. Stepanov S.I., P'eiKh., Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Chekmarev A.M., Aung M.M. Use of Machining to Increase the Recovery of Scandium from refractory Silicate Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018. -Vol. 52. No. 5.P. 973-977.
6. Smirnov, A. L., Titova, S. M., Rychkov, V. N., Bunkov, G. M., Semenishchev, V. S., Kirillov, E. V., ... Svirsky, I. A. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2017. - № 312(2). – P. 277-283.
7. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. Под ред. К.А. Большакова. Учеб. Пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб.идоп. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.

УДК 542.97:542.943:628.349

Захарова Д.С., Иванцова Н.А.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ФУРАЦИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Захарова Дарья Сергеевна – студентка 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;
Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы фотокаталитического окисления модельных водных растворов фурацилина при совместном воздействии УФ-излучения и катализаторов нитрида углерода $g-C_3N_4$ с включениями оксидов кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3), титана (TiO_2). Установлено, что максимальные значения эффективности достигаются в присутствии нитрида углерода с добавлением оксида кремния и составляют 95 %. Приведены экспериментальные данные высокой фотокаталитической активности $g-C_3N_4$ в отношении окислительной деструкции действующего вещества нитрофура.

Ключевые слова: окисление, УФ-излучение, нитрид углерода, фурацилин, деструкция.

PHOTODESTRUCTION OF FURACILIN IN THE PRESENCE OF CARBON NITRIDE

Zakharova D.S., Ivantsova N.A.

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

The article discusses the processes of photocatalytic oxidation of model aqueous solutions of furacilin under the combined action of UV radiation and carbon nitride catalysts $g-C_3N_4$ with inclusions of silicon oxides (SiO_2), aluminum (Al_2O_3), titanium (TiO_2). It was found that the maximum efficiency values are achieved in the presence of carbon nitride with the addition of silicon oxide and are 95%. Experimental evidence of the high photocatalytic activity of $g-C_3N_4$ with respect to oxidative destruction of the drug nitrofur is presented.

Key words: oxidation, UV radiation, unlerode nitride, furacilin, destruction.

Введение

В настоящее время загрязнение сточных вод фармацевтическими препаратами является крайне актуальным вопросом развивающихся стран мира. Основной вклад в загрязнение окружающей среды вносит поступление сложных, органических веществ различных химических производств [1]. Особое место в этом ряду занимают антибиотики, попадающие в биосферу в результате неполного удаления на очистных сооружениях самих предприятий. Образование малоизученных реакционных форм с различным спектром токсикологических свойств, после приема человеком или животным, приносит большую опасность для окружающих. Очистные установки фармацевтических предприятий с применением стандартных методов не могут обеспечить качественной очистки сточных вод в виду существования большого разнообразия источников поступления загрязняющих веществ [2]. В связи с этим с начала 1970-х годов началось широкое применение передовых окислительных процессов (AOPs - Advanced Oxidation Processes), преимущество которых является избежание вопроса о регенерации адсорбента и его утилизации. Основу усовершенствованных методов составляют реакции окислительной деструкции с совместным действием фотокатализаторов. К ним относятся: обработка сточных вод реактивом Фентона, электрохимические процессы, метод фотолиза, плазмохимическое окисление, гомогенные и гетерогенные фотокаталитические методы деструкции, сочетание O_3/H_2O_2 , H_2O_2 с катализатором, а также комбинации приведенных

методов. Применение передовых окислительных процессов целесообразно в очистке водоемов от токсичных, трудноокисляемых и бионеразлагаемых веществ. Современные окислительные технологии позволяют обеззаразить сточные воды, содержащие органические вещества в больших и малых концентрациях [3].

Одним из наиболее перспективных методов окислительной деструкции является фотокаталитическое воздействие. Процесс фотокатализа основан на изменении скорости химических реакций под действием света в присутствии фотокатализаторов - веществ, способных поглощать кванты светового потока и многократно вступать в промежуточные взаимодействия с другими участниками химического процесса [4]. Графитоподобный нитрид углерода считается новым катализатором, хорошо зарекомендовавшим себя в процессах фотоокислительной деструкции органических соединений в воде. Основное преимущество нитрида углерода, по сравнению с наиболее распространенным катализатором на основе диоксида титана, заключается в его способности работать в видимом диапазоне УФ-прибора [5].

Таким образом, основной задачей данной работы являлось выявление эффективности процессов фотоокислительной деструкции водных растворов фурацилина в присутствии катализаторов нитрида углерода ($g-C_3N_4$) с включениями оксидов кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2).

Методика эксперимента

Исследования по окислительной деструкции модельных растворов нитрофураля ($C_6H_6N_4O_4$) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Фотореактор состоит из УФ-излучателя, кварцевые пробирки и блок питания. В качестве источника УФ излучения в установке использована ртутно-кварцевая лампа низкого давления типа ДРБ-8 (диаметр лампы составляет 16 мм, длина вместе с цоколем 300 мм; испускает свет с максимумом на длине волны 254 нм); подключение лампы к источнику питания двухстороннее (два цоколя с двумя штифтами на каждом), требуемое напряжение в сети 220 В, частота 50 Гц). Облучаемые растворы в установке помещали в семь кварцевых пробирок объемом 60 мл каждая, расположенных на расстоянии 40 мм от оси лампы. Время контакта с зоной облучения (t , мин) варьировали в диапазоне от 0 до 60 мин. Окисление проводили в статических условиях.

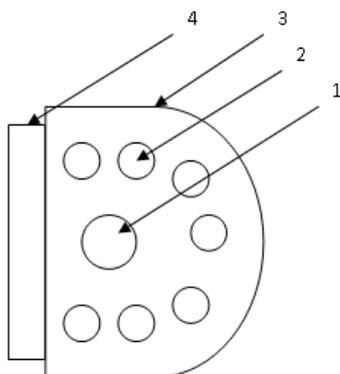
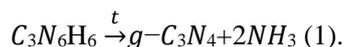


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (вид сверху): 1-УФ-лампа; 2-кварцевая пробирка; 3-металлический корпус; 4-блок питания

Исходная концентрация нитрофураля (C_n) в модельных растворах составляла 0,2 г/л по фурацилину или 5 мг/л по действующему веществу – нитрофуралю. Выполнение измерений массовой концентрации нитрофураля фотометрическим методом основано на взаимодействии его с 10% гидроксидом натрия с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции.

Для приготовления раствора твердой формы АФС (нитрофураля) таблетку фурацилина (фирма Авексима) тщательно растирали в агатовой ступке, после чего взвешивали необходимое количество препарата. Исходный раствор перемешивали в течение 10 мин на магнитной мешалке до полного растворения.

Для фотокаталитической деструкции нитрофураля в воде использовали катализатор нитрид углерода ($g-C_3N_4$). Образцы катализатора получали на базе Научно-технологического центра уникального приборостроения Российской академии наук. Графитоподобный нитрид углерода получали термическим разложением меламин (чистота 99,7 %).



В работе исследовали три типа катализаторов:

- образец № 1 - навеску меламин (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами SiO_2 (размер частиц 50-200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре - 300°-350°С.

- образец № 2 – навеску меламин (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами Al_2O_3 (размер частиц 50-200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре - 300°-350°С.

- образец № 2 - навеску меламин (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами TiO_2 (размер частиц 50-200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре - 300°-350°С.

Методика фотокаталитических исследований заключалась в следующем: в 200 мл водного раствора нитрофураля с заданной концентрацией диспергировали 0,02 г порошка нитрида углерода (m_{kat}) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 минут. Далее полученную суспензию помещали в кварцевые пробирки (рис. 1) и проводили процесс фотокатализа. Пробоотбор осуществляли через каждые 15, 30, 60 минут для контроля протекания фотохимической реакции и наблюдения за изменением концентрации фурацилина в растворе во времени.

Экспериментальная часть

В рамках эксперимента была проведена фотокаталитическая деструкция модельных водных растворов фурацилина в присутствии катализатора нитрида углерода с добавлением оксидов кремния (SiO_2), алюминия (Al_2O_3) и титана (TiO_2). По результатам работы получена сравнительная характеристика степени очистки растворов при совместном использовании УФ-воздействия и исследуемых катализаторов. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 2.

Следует отметить, что эффективность фотоокисления фурацилина в присутствии чистого нитрида углерода (без добавок) через 60 мин составляла не выше 50%.

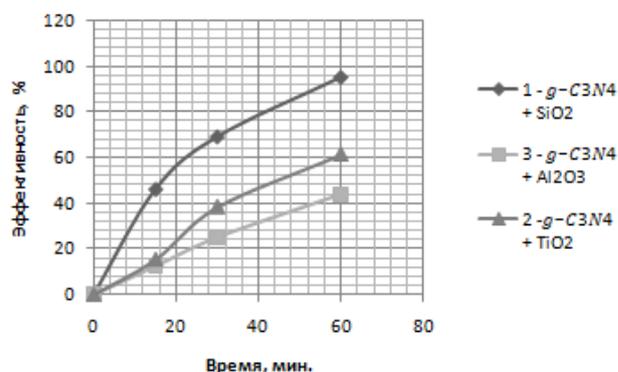


Рис. 2. Зависимость эффективности окисления фурацилина от времени контакта с зоной облучения.

На рис. 3 представлены спектры водного раствора фурацилина, полученные с помощью спектрофотометра GBC Cintra 303 (на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева) в диапазоне длин волн $\lambda = 190 - 400$ нм. Из полученных результатов следует, что каталитическое фотоокисление в присутствии нитрида углерода с включением оксида кремния приводит к более глубокой деструкции молекулы нитрофураля, о чем свидетельствует снижение пиков в области длин волн 370 нм (отвечающие за нитрофураля) и 210-220 нм (отвечающие за группировки альдегиды и мно/ди карбоновые кислоты).

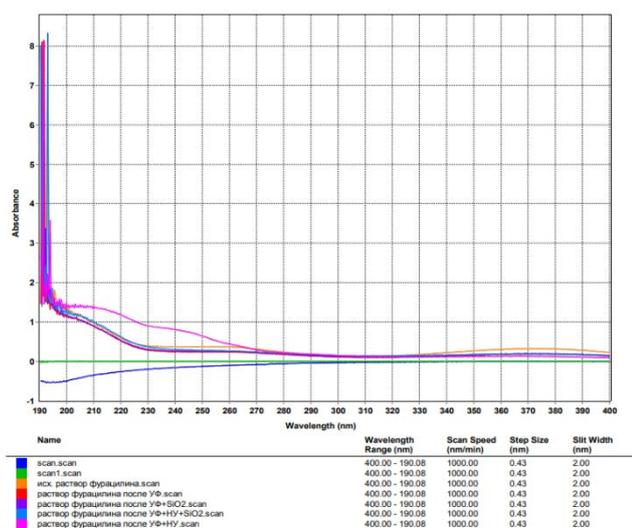


Рис. 3. Спектры водного раствора фурацилина при УФ воздействии.

Заключение

Как видно из представленных экспериментальных данных, наиболее высокую фотокаталитическую активность в реакции глубокого окисления

действующего вещества нитрофураля показал катализатор с включением оксида кремния. Установлено, что введение в систему фотокатализатора на основе графитоподобного нитрида углерода приводит к увеличению степени окислительной деструкции нитрофураля. Нитрид углерода с включением оксида кремния позволяет достигать высоких показателей эффективности до 95%.

Список литературы

1. Самойленко Н. Н. Использование электрохимической деструкции для обезвреживания сточных вод лечебных учреждений / Н. Н. Самойленко, И. А. Ермакович // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2014. - № 4(10). - С. 18-20.
2. Стрикаленко, Т. В. Некоторые проблемы токсикологии сточных вод. IV Международный конгресс по управлению отходами (ВэйстТэк-2005), Москва, 31 мая-3 июня, 2005: сборник докладов. - М.: СИБИКО Инт., 2005. - С. 647-648.
3. Prevot A.B., Maurino V., Fabbri D., M. Braun A., C. Gonzalez M. Degradation of melamine in aqueous systems by vacuum UV-(VUV-) photolysis. An alternative to photocatalysis// Catalysis today Volume 340, 15 January 2020, Pages 286-293.
4. Vogna D. Advanced oxidation chemistry of paracetamol UV/H₂O₂-induced hydroxylation/degradation pathways and (15)N-aided inventory of nitrogenous breakdown products / D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano // Org. Chem.. - 2002. - V. 67, No 17. - P. 6143-6151.
5. Чебаненко М. И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света / М. И. Чебаненко, Н. В. Захарова, В. И. Попков // Журнал прикладной химии. - 2020. - № 4. - С. 490-492.

УДК 577.15.08+606.61

Зверева В.В., Ванюшенкова А.А., Белов А.А.

СТЕРИЛЬНОСТЬ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНО-НЕКРОТИЧЕСКИХ РАН

Зверева Владислава Васильевна, студентка 4-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Ванюшенкова Анна Алексеевна - студентка 1-го курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии, *E-mail: ABelov2004@ yandex.ru
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассмотрено возможное обсеменение различных целлюлозных материалов, использующихся при создании комплексных препаратов для ранозаживления. Было установлено, что изученные материалы подвержены обсеменению чужеродной микрофлорой. Установлена минимальная необходимая концентрация биоцид, которая способствует ингибированию роста микроорганизмов.

Ключевые слова: хитозан, мирамистин, материалы для ранозаживления.

STERILITY TEST OF CELLULOSE BASED MEDICAL MATERIALS FOR TREATMENT OF PURULO-NECROTIC WOUNDS

Zvereva V.V., Vaniushenkova A.A., Belov A.A.*

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

*e-mail: abelov2004@ yandex.ru

Possible contamination of various cellulosic materials used in the creation of complex coating for wound healing is considered. It was found that the studied materials are susceptible to seeding by foreign microflora. The minimum required concentration of biocides has been established, which helps to inhibit the growth of microorganisms.

Keywords: chitosan, miramistin, materials for wound healing.

Введение

По отношению к степени загрязнения микроорганизмами раны можно разделить на асептические, контаминированные и инфицированные [1]. Асептические раны — раны, нанесенные в стерильных условиях, обычно контролируемые ранения в хирургическом процессе. Согласно современным представлениям такие раны считаются условно стерильными и подлежат медицинскому контролю в послеоперационном периоде. Контаминированные раны — все случайные раны или раны, нанесенные в процессе хирургического вмешательства, в которые попали патогенные микроорганизмы. Инфицированные раны — раны, в которых наблюдается воспалительный процесс с иммунным компонентом, являющийся ответом на загрязнение патогенными микроорганизмами. Инфицированные раны развиваются при отсутствии антибактериальной терапии. Рассмотрим подробнее микробиологию инфицированных ран.

Основными первичными загрязнители раны — микроорганизмы, содержащиеся в окружающей среде, микроорганизмы микрофлоры кожи, микроорганизмы, обнаруживаемые на слизистых оболочках желудочно-кишечного тракта, ротоглотки и мочеполовой системы. Инфекционный процесс в ране возникает тогда, когда вирулентность одного или нескольких видов микроорганизмов в ране превосходят иммунный ответ хозяина и возникает дальнейшее распространение микроорганизмов в жизнеспособные ткани. Протекание инфекционного процесса в ране зависит от множества факторов -

типа раны, размер раны, место нанесения ранения, глубина раны, загрязненность раны неживыми загрязнителями, уровень кровообращения, общее состояние здоровья и иммунной системы хозяина, микробная нагрузка и совокупная вирулентность микроорганизмов, участвующих в инфекционном процессе [2].

Основными патогенами, участвующими в инфекционном процессе в хирургических ранах, являются *Staphylococcus aureus*, коагулазонегативные стафилококки, виды *Enterococcus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, виды *Enterobacter*, согласно работе [3]. В некоторых работах [4] отмечалось влияние анаэробных патогенов и их смесей с аэробными в инфекционном процессе в хирургических ранах.

Медикаментозное лечение ран направлено на уничтожение микрофлоры, попавшей в рану, стимулирование отторжения поврежденных тканей, восстановления сосудов и тканей. В процессе лечения раны должны поддерживаться оптимальная влажность и газообмен между раной и окружающей средой, обеспечиваться изолирование раны от действия микроорганизмов, находящихся в окружающей среде [5,6].

Для лечения инфицированных ран можно использовать антибиотики и антисептики. Использование антибиотиков в лечебном процессе нецелесообразно из-за возможного иммунного ответа организма пациента, возникновения штаммов, резистентных к применяемым антибиотикам и сложности дозировки антибиотика. Больше распространение в медицинской практике получают

антисептики. В качестве антисептиков необходимо использовать соединения, не окрашивающие ткани, обладающие щадящим действием по отношению к ране и тканям, прилегающим к ней, обладающие, по возможности, активностью по отношению к большому количеству патогенов, проявляющие антисептическую активность в формах с малыми концентрациями действующего вещества, не вызывающие приобретенной устойчивости у микроорганизмов.

Для того, чтобы не допустить контаминации раневой поверхности, все, используемые при производстве, компоненты ранозаживляющих композиций и как следствие сама композиция, должны обеспечивать биоцидный эффект, способствующий поддержанию асептики. Вследствие чего, необходимо провести анализ на обсемененность, используемых составляющих препарата.

Поэтому целью наших исследований стало изучение источников контаминации компонентов раневого покрытия и их возможное удаление.

Экспериментальная часть

Для испытания на стерильность используют жидкие среды - тиогликолевую, соево-казеиновую или Сабуро. Тиогликолевую среду применяют для выявления аэробных и анаэробных бактерий. Жидкую соево-казеиновую среду - для выявления грибов и аэробных бактерий. Жидкую среду Сабуро используют для выявления грибов [7]. Были проведены испытания на стерильность, осуществляемые посредством метода прямого посева.

Таблица 1. Обсемененность медицинских материалов для ранозаживления на основе модифицированной целлюлозы (тиогликолевая среда).

Сутки	0	1	2	3	4	7	8	11	13	14
среда (контроль)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хт р-р (0,5%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хт р-р (0,5%) автоклавированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПК	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
ПК автоклавированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Мультиферм (не стерильный)	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,025)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,05)	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,025) автоклавированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,05) автоклавированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Для испытаний были отобраны как образцы, исследуемых нами целлюлозных материалов, так и некоторые из иммобилизуемых ТА. От каждого носителя отрезали полоску размером 1x4 см, согласно ОФС.1.2.4.0003.15 Стерильность; разделяли ее пополам и каждую помещали в 100 мл жидкой среды. Образцы, находящиеся в растворенной форме, были отобраны в аликвоте 1 мл.

Эксперимент проводился с соблюдением правил асептики. Материал считают удовлетворяющим требованиям испытания на стерильность при отсутствии роста микроорганизмов. При обнаружении хотя бы в одной пробе роста микроорганизмов испытание проводят повторно на таком же количестве проб, что и в первый раз. В случае отсутствия роста микроорганизмов при повторном посеве материал считают удовлетворяющим требованиям испытания на стерильность. При наличии такой же микрофлоры, что и в первом посеве, материал считают непригодным к реализации. Если наблюдается рост микроорганизмов другого вида, испытание повторяют с тем же количеством материала. При отсутствии роста микроорганизмов после инкубации в течение 14 дней материал считают удовлетворяющим требованиям испытаний на стерильность. При наличии роста хотя бы в одной пробе, материал считают непригодным к применению [7]. Некоторые из результатов, полученных при анализе, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2. Обсемененность медицинских материалов для ранозаживления на основе модифицированной целлюлозы (среда Сабура).

Сутки	0	1	2	3	4	7	8	11	13	14
среда (контроль)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хт р-р (0,5%)	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хт порошок	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Хт р-р (0,5%) автоклавированный	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ПК	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Мультиферм (не стерильный)	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,025)	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Мультиферм (не стерильный) + Мир (0,05)	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+

При наблюдении помутнений среды, характерном при микробной контаминации, проводился высев на твердые среды с последующим микропированием. На рис. 1 и 2 представлен пример микроскопии препарата.

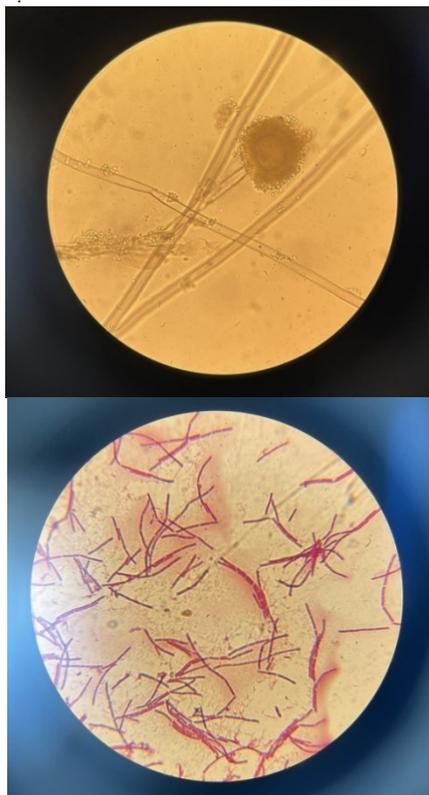


Рис. 1, 2. Микроморфология контаминационной флоры, обнаруженной при анализе порошка хитозана, увеличение 400x и 1000x соответственно.

Для проверки биоцидного действия используемого антисептика был использован микропланшетный метод. В каждую лунку микропланшета вносилось 100 мкл исследуемого

раствора, 80 мкл питательной среды и 20 мкл суточной культуры клеток микроорганизмов. Планшет помещался в термостат при постоянном перемешивании. Для контроля количества микроорганизмов проводился высев на чашки микрометодом Коха.

Культура, в которую не добавляли препарат, в среднем вырастает до 10^9 КОЕ/мл за сутки, учитывая это, были сделаны выводы о действии каждого используемого препарата – при получении на чашках 10^8 - 10^{10} КОЕ/мл, считалось, что культура растет, и препарат не оказывает бактерицидного действия, при получении 10^6 и менее КОЕ/мл, отмечалось подавление роста, относительно начальной концентрации клеток в лунке планшета. Данные для *E. Coli* в среде ряда исследуемых композиций приведены на рисунке 3.

Заключение

На основе полученных данных можно сделать вывод, что изученные нами препараты не обладают достаточным собственным биоцидным действием, чтобы ингибировать сорбированные из окружающей среды в процессе изготовления покоящиеся формы микроорганизмов.

Мирамистин можно использовать при концентрации не менее 0,025 мг/мл, для получения биоцидного эффекта целлюлозных перевязочных материалов.

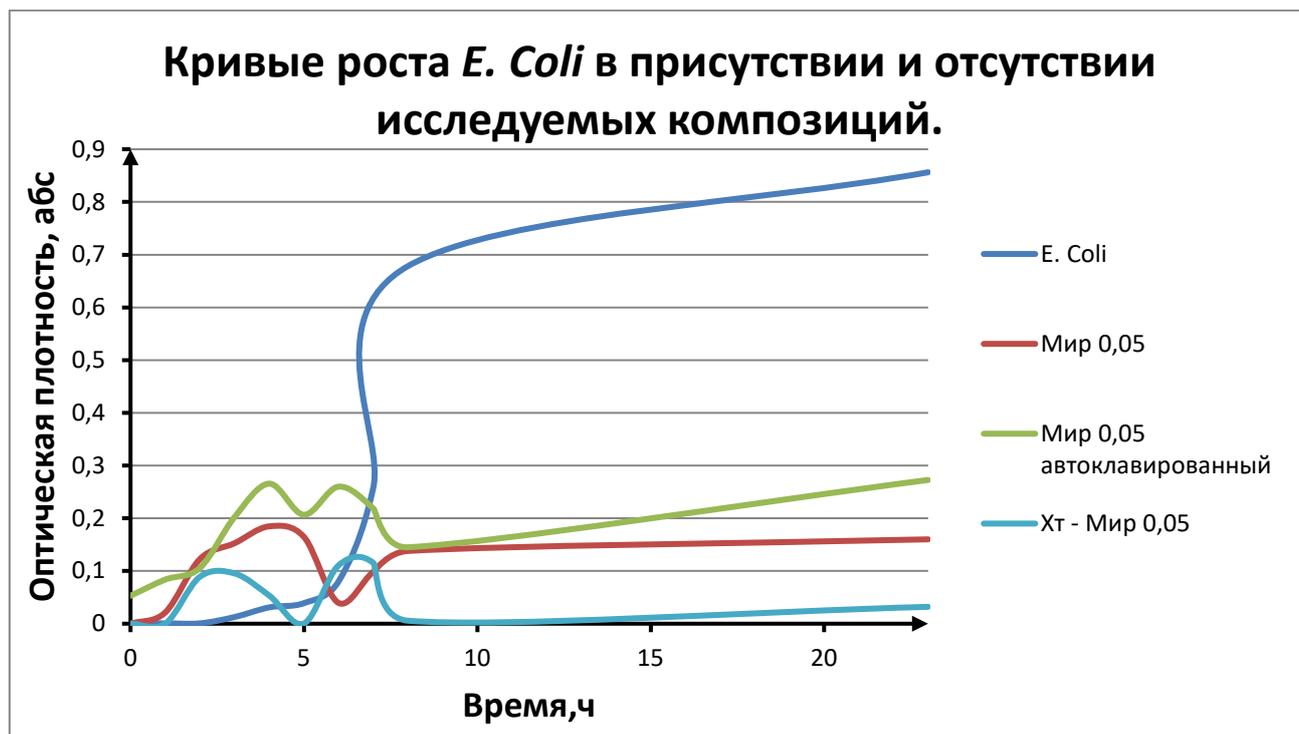


Рис. 3. Кривые роста *E. Coli* в присутствии и отсутствии исследуемых композиций.

Список литературы

[1] Завражнов А. А. и др. Раны и раневой процесс //Учебно-методическое пособие для интернов, ординаторов и практических врачей. – 2016. – Т. 29.

[2] Peel A. L. G. Definition of infection //Infection in surgical practice. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom. – 1992. – С. 82-87.

[3] [7] Mangram A. J. et al. Guideline for prevention of surgical site infection, 1999 //American journal of infection control. – 1999. – Т. 27. – №. 2. – С. 97-134.

[4] [8] Rotstein O. D., Pruett T. L., Simmons R. L. Mechanisms of microbial synergy in polymicrobial surgical infections //Reviews of infectious diseases. – 1985. – Т. 7. – №. 2. – С. 151-170.

[5] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских

материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества //Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ. 2009 385с.

[6] Новые текстильные перевязочные материалы на основе биodeградируемых полимеров, содержащих протеиназы, для лечения ран и ожогов. / Белов А.А., Ванюшенкова А.А., Досадина Э.Э., Ханафина А.А. // Раны и раневые инфекции. Журнал им. проф. Б.М. Костюченка. 2018 Т.5(1). С.16-26.

[7] ГОСТ 51148-98 «Изделия медицинские. Требования к образцам и документации, представляемым на токсикологические, санитарно-химические испытания, испытания на стерильность и приогенность»

УДК 661.183.2:66.092-977

Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

УСЛОВИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ НА БАЗЕ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИДЖИТ

Зо Е Наинг – к.т.н., докторант, e-mail: zawye7@mail.ru, Нистратов Алексей Викторович - к.т.н., доцент, Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

АННОТАЦИЯ: Представлены результаты аналитических исследований ископаемого угля месторождения Тиджит (Мьянма) и литературные сведения, позволяющие констатировать потенциальную пригодность этого сырья для производства активных углей. Исследован процесс пиролиза представительного образца данного сырья и определены целесообразные условия его реализации, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных свойств целевого продукта. Установлено низкое качество активного угля, получаемого активацией карбонизата водяным паром. С использованием кристаллических гидроксидов натрия и калия в порошковой форме и фракции названного ископаемого угля с размером зерен 3-5 мм в массовом отношении 1:1 механическим смешиванием приготовлены сырьевые композиции, пиролизом которых получены активные угли с указанными свойствами, значительно превосходящими таковые активного угля паровой активации.

Ключевые слова: ископаемый уголь, пиролиз, активация паром и кристаллическими щелочами, технические характеристики.

CONDITIONS OF THERMAL PROCESSING OF ACTIVATED CARBON TECHNOLOGY BASED ON FOSSIL COAL FROM THE TIGIT DEPOSIT

Zaw Ye Naing, Alexey Viktorovich Nistratov, Vitaly Nikolaevich Klushin.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047, GSP, A-47, Miusskaya Square 9.

Abstract: The article presents the results of analytical studies of fossil coal from the Tigit deposit (Myanmar) and literature data that allow us to state the potential suitability of this raw material for the production of active coals. The process of pyrolysis of a representative sample of this raw material is studied and the appropriate conditions for its implementation are determined, providing a rational combination of the yield and structural and adsorption properties of the target product. The low quality of the activated carbon obtained by the activation of carbonizate by water vapor is established. Using crystalline sodium and potassium hydroxides in powder form and a fraction of the named fossil coal with a grain size of 3-5 mm in a mass ratio of 1:1, raw materials were prepared by mechanical mixing, pyrolysis of which produced active coals with the specified properties, significantly exceeding those of steam-activated active coal.

Keywords: fossil coal, pyrolysis, activation by steam and crystalline alkalis, technical specifications.

Введение

В условиях все растущей добычи в настоящее время горючих природных газов и нефти ископаемые угли по-прежнему остаются весьма значимым сырьем, практически повсеместно находящим использование, как в энергетическом назначении, так и в целом ряде иных целей [1, 2]. Существенна их значимость и как весьма дешевого сырья при промышленном производстве некоторых марок активных углей и других углеродных адсорбентов, а также широкого ансамбля продуктов на их основе, используемых в самых различных областях экономики. Все большее применение, в частности, эти пористые поглотители находят в решении прогрессирующих проблем загрязнения объектов биосферы выбросами и сбросами антропогенного характера [3, 4].

Климатические условия республики Союз Мьянма, принадлежащей к странам тропического пояса, и ее богатые природные ресурсы представляют

надежную гарантию принципиальной возможности организации и реализации производств углеродных адсорбентов с использованием широко доступного, но до настоящего времени не находящего эффективного применения, дешевого растительного сырья, представленного, в частности, крупнотоннажными отходами разделки и механической обработки древесины часто уникальных плотных пород, а также остатками выращивания и переработки пищевых (кормовых) и технических сельскохозяйственных культур [5]. О целесообразности и эффективности их трансформации данной ориентации свидетельствуют многие источники научно-технической информации [6-14]. Наряду с этим подобная ориентация в стране не оценена применительно к также дешевому сырью в виде ископаемых углей отечественных месторождений Мьянмы, которых разведано 16 с общими запасами 258 млн. т [5]. Особенную привлекательность с точки зрения стоимости угледобычи представляет то обстоятельство, что

эксплуатируемые среди разведанных месторождения разрабатывают открытым способом. К их числу относится месторождение Тиджит (Tiguit), функционирование которого весьма значимо для государственной экономики.

Следует подчеркнуть, что сеть интернета содержит коммерческую информацию (обычно в виде соответствующих прайс-листов многих торговых фирм) о возможных поставках различных марок активных углей, произведенных из ряда видов каменноугольного сырья, на что указывают также

имеющиеся каталоги этой продукции (в частности, [15]) и значительное число источников патентной информации. Состав ископаемых углей российских месторождений, рекомендуемых [4] для переработки с получением адсорбентов, представлен в таблице 1 по данным [16-19], где сопоставлен с составом ископаемого угля месторождения Тиджит по данным анализа, осуществленного в лаборатории физико-химии углей Горного института НИТУ МИСиС (г. Москва).

Таблица 1. Показатели ископаемых углей

Марка	Выход летучих, %	Содержание, %					Зольность, %
		C	H	O	S	N	
T	13	90–95	3,4–4,4	> 1,6	< 4,5	1,2	8–12
CC	20–32	74–90	4–5	5,3–8,2	0,8	2,1	8–45
Д	34–42	70–86	5,0–6,0	> 10	0,5–1,0	1,8	24–30
Г	40	78–89	4,5–5,5	> 6,8	< 16,0	1,7	4–16
Тиджит	48,4	84	5,4	4,3	н.о.	2,6	11,4

н.о. – не обнаружено

Как видно из табличных данных, образец ископаемого угля месторождения Тиджит отличается повышенное относительно охарактеризованных углей российских месторождений (особенно марок Т и СС) содержание летучих веществ, водорода и азота при практическом отсутствии серы. В остальном же показатели состава сопоставленных углей близки, что свидетельствует о вероятной перспективности использования изучаемого сырья с указанной целью. Таким образом, представленные сведения обуславливают надежду на успех изучения в этом плане ископаемого угля названного месторождения Мьянмы – страны, не имеющей собственных производств активных углей на каменноугольной основе. Потребности же в дешевых углеродных адсорбентах весьма значительны и прогрессивно увеличиваются в связи, в частности, с одновременно развивающимся национальным производством и проблемами защиты окружающей среды от токсичных выбросов и сбросов его предприятий. Последние не имеют глубокой очистки, что связано, прежде всего, с практическим отсутствием собственных производств углеродных адсорбентов и их высокой стоимостью на мировых рынках. Таким образом, оценка возможности иррациональности использования ископаемого угля месторождения Тиджит в качестве сырья для получения активных углей представляется весьма актуальной среди

других организационно-технических государственных мероприятий.

Экспериментальная часть

С целью такой оценки предварительно выявлены границы целесообразного температурного воздействия на названное сырьё при пиролизе путем нагревания его порошка фракции менее 200 мкм с интенсивностью 9 °С/мин до ~900 °С в токе баллонного азота в печи дериватографа Q-1200 (МОМ, Венгрия), а в названной выше лаборатории физико-химии углей исследованы некоторые его петрографические свойства, позволяющие косвенно судить о пригодности изучаемого ископаемого угля для решения поставленной задачи. Изучение названных петрографических свойств состояло в определении мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита небогатенного ископаемого угля месторождения Тиджит, содержащего 84,0 % углерода. Полученные результаты отражают данные таблицы 2 в виде выраженных в процентах величин объемных долей мацералов групп витринита (Vt), семивитринита (Sv), инертинита (I) 4,1 и липтинита (L), содержания фюзенизированных компонентов на чистый уголь ($\sum OK$) и произвольного показателя отражения витринита в масле ($R_{o,r}$), а также величины среднего квадратичного отклонения (СКО макс.).

Таблица 2. Петрографический состав и показатель отражения витринита ископаемого угля месторождения Тиджит

Показатель	Vt	Sv	I	L	$\sum OK$	$R_{o,r}$	СКО макс.
Значение	89,5	3,8	4,4	2,2	7	0,425	0,056

Как видно, значение произвольного показателя отражения витринита характеризуемого ископаемого угля соответствует нижней границе интервала этого показателя, составляющего 0,40-0,79 % [20] для длиннопламенных углей (Д), используемых в России в промышленных масштабах для производства активных углей [15]. Таким образом, это обстоятельство может служить дополнительным аргументом в пользу целесообразности проведения названной выше оценки.

Исследования процессов пиролиза сырья в виде зерен размером 3-5 мм выполнены на установке лабораторного масштаба, оснащенной стальным трубчатым реактором, размещенным в вертикальной цилиндрической электропечи, и средствами контроля обеспечиваемой в нем температуры и управления ею, в области варьирования скоростей нагревания 5-20 °С/мин, предельных температур 650-850 °С и времени выдержки при этих температурах 30-90 мин. Показатели карбонизированных продуктов оценены путем установления величин выхода, суммарной пористости по воде (V_{Σ}), объемов сорбирующих пор (V_s) по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, а также значений поглощения йода (J_2) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов в зависимости от изменяемого параметра пиролиза при прочих идентичных условиях этого процесса. Совокупностью полученных результатов констатировано, что целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 15 °С/мин, 800 °С и 60 мин, соответственно. Карбонизированный в этих условиях остаток характеризуют выход 39 %, величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения J_2 и МГ, составляющие соответственно 0,23, 0,12, 0,08, 0,07 cm^3/g , 311 и 260 мг/г.

При изучении описанным выше способом процесса активации такого карбонизированного остатка водяным паром в интервале удельных его расходов 5-15 г на 1 г целевого продукта, интенсивностей нагревания 5-15°С/мин, предельных температур 750-950 °С и времени выдержки при этих температурах 0-60 мин выявлено, что рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают удельный расход пара 10 г/г, интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 10 °С/мин, 900 °С и 30 мин, соответственно. Целевой продукт, образовавшийся в этих условиях, характеризуют выход к указанному карбонизату 52 %, величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения J_2 и МГ, составляющие соответственно 1,75, 0,27, 0,47, 0,39 cm^3/g , 610 и 263 мг/г. Такой активный уголь с низкой долей микро- и переходных пор нельзя считать высококачественным продуктом.

В связи с этим обстоятельством целесообразна сопоставительная оценка полученных данных и

эффективности химической активации образца угля месторождения Тиджит с использованием щелочных агентов – относительно дешевого гидроксида натрия и более дорогостоящего гидроксида калия, широко применяемых с данной целью [21, 22]. При этом достаточно удачным оказывается использование массового отношения сырья:щелочь, составляющего 1:1. В проведенных экспериментах его обеспечивали тщательном механическом смешиванием сухих зерен ископаемого угля указанной выше фракции с порошком с размером частиц менее 400 мкм, полученным растиранием чешуек щелочи, извлеченных из тарного барабана. Пиролиз сырьевой композиции изучен в условиях, близким таковым охарактеризованного выше обычного пиролиза, лишь предельная температура составляла 900 °С. Его результаты привели к заключению, что рациональными условиями реализации химической активации с использованным агентом NaOH/КОН являются сочетания интенсивности нагревания 10/10 °С/мин, предельной температуры 850/900 °С и длительности изотермической выдержки при ней 60/60 мин. Активные угли, полученные в этих условиях с выходом 29/18 %, характеризовали величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O , CCl_4 , C_6H_6 , поглощения J_2 и МГ, составляющие соответственно 0,26/0,44, 0,28/0,32, 0,10/0,25, 0,15/0,43 cm^3/g , 776/1209 и 251/292 мг/г.

Заключение

Выполненные исследования позволяют констатировать:

- принципиальную пригодность ископаемого угля месторождения Тиджит для производства углеродных адсорбентов;
- недостаточную эффективность применения с данной целью технологии, базирующейся на термической переработке использованного сырья путем пиролиза и последующей активации водяным паром;
- перспективность переработки ископаемого угля названного месторождения путем химической активации с щелочными реагентами (NaOH, КОН);
- целесообразность дополнительных исследований, обусловленных необходимостью оптимизации технологии химической активации с использованием названных реагентов.

Список литературы

1. Shifeng Dai, Robert B. Finkelman. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects // Int. J. Coal Geol., 186 (2018), pp. 155-164.
2. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol., Volume 212, 1 August 2019, pp. 103-251.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцева. Л.: Химия, 1984. – 215 с.

4. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. LAMBERT Academic Publishing. 2018. – 308 с.
5. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
6. Hameed В.Н., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust // Chemical Engineering Journal, 2011, v. 172, issue 1, pp. 326–334.
7. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Science and Technology, 2011, v. 4, No. 8, p. 890–894.
8. Omri Abdessalem, Benzina Mourad. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: ziziphusspuna-christiseeds // Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2012, v. 1-4, pp. 175–183.
9. Pandharipade S.L., Moharkar Yogesh, Thakur Raj. Synthesis of Adsorbents From Waste Materials Such As Ziziphus Jujube Seed & Mango Kernel // International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), 2012, v. 2, issue 4, pp. 1337–1341.
10. Ilyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // Journal Chemical Society of Pakistan, 2014, v. 36, pp. 1003–1012.
11. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 490, No 5, February 2016, pp. 74–83.
12. Yili Li, Yanling Li, Liping Li et al. Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk // Advanced Powder Technology, v. 27, issue 2, March 2016, pp. 684–691.
13. Mamdouh S. Masoud, Wagdi M. El-Saraf, Ahmed M. Abdel-Halim et al. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt // Arabian Journal of Chemistry, v. 9, Supplement 2, November 2016, pp. 1590–1596.
14. Jechan Lee, Xiao Yang, Seong-Heon Cho et al. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery and biochar fabrication // Applied Energy, 2017, v. 185, pp. 214–222.
15. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
16. Технические характеристики топлива [Электронный ресурс], режим доступа: <http://котлы-кв.рф/fuel-specifications.html> (дата обращения 26.10.2017).
17. Слабоспекающиеся угли [Электронный ресурс], режим доступа: <http://ecogoroshek.ru/slabospekayushchiesya-ugli.html> (дата обращения 26.10.2017).
18. Угли ископаемые [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mining-enc.ru/u/ugli-iskopaemye> (дата обращения 25.10.2017).
19. Новый справочник химика и технолога [Электронный ресурс], режим доступа: http://chtmanalytica.com/book/novyy-spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i (дата обращения 25.10.2017).
20. Колокольцев С.Н. Природные энергоносители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча. – М.: ЛЕНАНД, 2017. – 224 с.
21. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Буроугольные нанопористые адсорбенты, полученные щелочной активацией с тепловым ударом // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 13–18.
22. Perrin A., Celzard A., Albiniak A., Kaczmarczyk J., Marêché J.-F., Furdin G. NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability // Carbon. 2004. V. 42. P. 2855–2866.

УДК 541.124:628.3

Каратаева П.Р., Иванцова Н.А.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ ПАРАЦЕТАМОЛА

Каратаева Полина Руслановна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено каталитическое действие графитоподобного нитрида углерода на прохождение реакции озонирования парацетамола. Было выявлено, что озонирование без применения катализатора имеет эффективность 20,6%, а с применением графитоподобного нитрида углерода эффективность возрастает до 63,5% при озонировании на протяжении 15 минут. Получены кинетические экспериментальные данные по озонированию водного раствора.

Ключевые слова: каталитическое окисление, парацетамол, озонирование, графитоподобный нитрид углерода, фармацевтические стоки

CATALYTIC OZONATION OF PARACETAMOL

Karataeva P.R., Ivantsova N.A.

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

The article considers the catalytic effect of graphite-like carbon nitride on the passage of the ozonation reaction of paracetamol. It was found that ozonation without the use of a catalyst has an efficiency of 20.6%, and with the use of graphite-like carbon nitride, the efficiency increases to 63.5% when ozonated for 15 minutes. Kinetic experimental data on the ozonation of an aqueous solution are obtained.

Key words: catalytic oxidation, paracetamol, ozonation, graphitic carbon nitride, pharmaceutical wastewater

Введение

Одним из важнейших лекарственных средств в мире является парацетамол (англ. Acetaminophen). 58% всего мирового спроса на группу анальгетиков приходится именно на этот лекарственный препарат. Вместе с этим возникает и огромная проблема с очисткой сточных вод фармацевтических предприятий, а также коммунальных стоков.

Благодаря наличию бензольного кольца парацетамол является также и крайне устойчивым соединением, поэтому его часто обнаруживают в природных водах. Из-за высокой токсичности данного лекарственного препарата наличие его в природных водах может нанести значительный вред для микроорганизмов, а также животных, употребляющих загрязненную воду. Особенно парацетамол токсичен для гидробионтов [1, 2].

Существуют различные методы очистки фармацевтических стоков от АФС, традиционно используют механические, физико-химические и биологические. Перспективным методом очистки сточных вод от активных фармацевтических субстанций (АФС) являются усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs), с помощью которых можно достичь значительной степени очистки [3].

Универсальность перспективных окислительных процессов отражается в различных вариантах генерирования гидроксильных радикалов. Перспективные окислительные процессы характеризуются разнообразием реакций, условия протекания которых включают комбинацию химических веществ (например, озон – O_3 , пероксид водорода – H_2O_2 , переходные металлы, оксиды) и

вспомогательных источников энергии (например, УФ-излучение, электрический ток, γ -излучение, ультразвук). Другие примеры перспективных окислительных процессов включают комбинированное воздействие H_2O_2 -УФ; систему Фентона (H_2O_2/Fe^{2+}); хелатообразующие вещества; гетерогенное фотоокисление, использующее диоксид титана (TiO_2) [4].

На сегодняшний день не существует общепринятых технологий/схем для эффективного и полного извлечения удаления АФС из воды. Химическое окисление является одним из перспективных методов очистки воды от органических соединений [5]. Озонирование – эффективный способ химического окисления. Озон применяется как для дезинфекции и обеззараживания воды, так и для удаления органических и неорганических загрязнителей. Он не относится к токсичным окислителем, так как распадается с образованием кислорода, без выделения побочных продуктов. Для повышения эффективности процесса озонирования используют гетерогенные или гомогенные катализаторы [6], присутствие которых приводит к активации реакций озона в воде. В качестве катализаторов в озонировании могут выступать оксиды и наноструктурированные металлы на различных оксидных носителях. Кроме того, имеет место быть гомогенное озонирование.

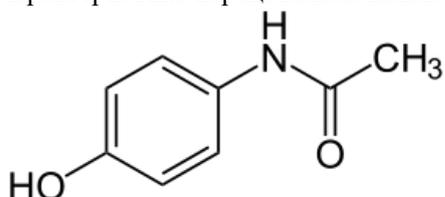
Малоизученным и достаточно новым катализатором является графитоподобный нитрид углерода [7]. Это вещество имеет высокую химическую стабильность, поглощает излучение в видимой области спектра, не содержит в своем

составе атомов благородных и редкоземельных металлов.

Целью данной работы являлась оценка эффективности метода каталитического озонирования на окислительную деструкцию парацетамола, а также исследование каталитических его свойств в отношении парацетамола в присутствии озона.

Объект исследования

В качестве объекта исследования был выбран модельный водный раствор парацетамола (N-(4-гидроксифенил)ацетамид; $C_8H_9NO_2$) с концентрацией 0,2 г/л. Характеристика парацетамола изложена в [8].



Методика эксперимента

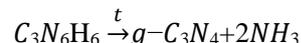
Для проведения экспериментов были использованы водные растворы парацетамола производства компании АО «Фармстандарт». Взятые модельные растворы объемом по 100 мл с исходной концентрацией препарата 0,13 г/л, время воздействия озонатора 1, 2, 3, 5, 10 и 15 минут.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Был применен озоновый генератор с выходом озона – 1000 мг, потребляемая мощность 10 Вт. В качестве метода генерации озона выступал разряд короны.

Метод определения парацетамола в пробах основан на получении нитросоединения, щелочной раствор которого дает желто-оранжевый цвет. Погрешность определения $\pm 10\%$.

Для интенсификации процесса озонирования в обрабатываемые растворы объемом 100 мл добавляли по 0,02 г катализатора – графитоподобного нитрида углерода ($g-C_3N_4$). Все пробы с добавлением катализатора обязательно фильтруются через красный фильтр.

Получить графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$ можно с помощью термического разложения меламина (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин). В синтезе использовался промышленный меламин с чистотой 99,7%. Общий смысл процесса можно описать следующим образом:



В работе также исследовали еще 2 типа катализаторов:

- образец № 1 - навеску меламина (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами SiO_2 (размер частиц 50-200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре - 300°-350°С.

- образец № 2 – навеску меламина (3 части) тщательно перетирали в агатовой ступке с частицами Al_2O_3 (размер частиц 50-200 нм) (1 часть) помещали в закрытый тигель и выдерживали – 3 часа при температуре - 300°-350°С.

Схема установки представлена на рис. 1.

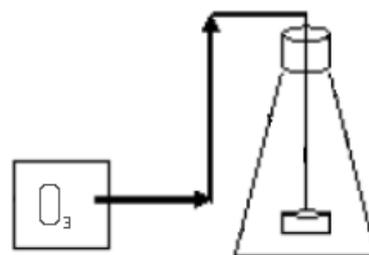


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Экспериментальные данные

Исходя из полученных результатов (рис. 2), определено, что озонирование модельных растворов парацетамола без применения катализатора эффективно лишь на 20,6% за 15 минут воздействия озонатора. Добавление графитоподобного нитрида углерода в количестве 0,02 г повышает степень очистки до 63,5% за 15 минут озонирования. Дальнейшее увеличение времени озонирования должно повысить и степень очистки модельных растворов.

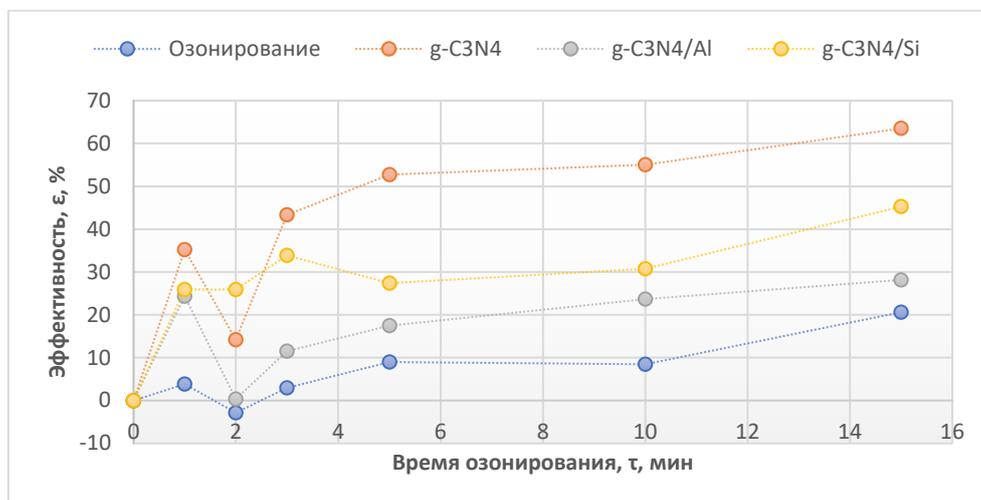


Рис. 2. Зависимость степени очистки (%) водного раствора парацетамола от времени озонирования

Определено, что независимо от способа озонирования происходит экспоненциальный рост степени окисления парацетамола. Каталитическое озонирование в присутствии графитоподобного нитрида углерода возрастает в 3 раза. Кроме того, скорость окисления при времени стремящемся к 0 значительно выше.

В любом случае внесение в систему катализатора приводит к увеличению эффективности озонирования.

Также получены результаты по окислению парацетамола в присутствии нитрида углерода с включением кремния с различной массой катализатора. Установлено, что масса катализатора не влияет на эффективность очистки.

Предположительный механизм каталитического озонирования может выглядеть следующим образом. Так как растворимость озона в воде крайне низка, присутствие катализатора способствует реакциям его (O_3) распаду. Кроме того, возможно катализатор работает как сорбент в отношении озона, который в свою очередь в связанном состоянии реагирует с молекулой парацетамола. Однако данный процесс еще недо конца изучен и требует отдельных экспериментов. Известно, что напрямую озон может реагировать с различными органическими молекулами за счет селективных реакций с двойными связями, например. При чистом озонировании водного раствора парацетамола в нашем случае (где эффективность достигала максимум 21 %) вероятнее протекание реакции со свободными гидроксидными и гидропероксидными радикалов, образующимися в системе.

Заключение

Определена каталитическая способность графитоподобного нитрида углерода на окислительную деструкцию парацетамола в модельных растворах методом озонирования. С использованием катализатора – графитоподобного нитрида углерода, можно в значительной степени увеличить и степень очистки и скорость окисления. Эффективность данного окислительного метода с применением катализатора возросла в три раза по сравнению с чистым озонированием.

Теоретически установлено, что существует множество моделей протекания процессов

каталитического озонирования в отношении разнообразных АФС, которые требуют детального изучения.

Список литературы

1. Wadhah Hassan A Edrees., et al. "Occurrence of Paracetamol in Aquatic Environments and Transformation by Microorganisms: A Review". *Chronicles of Pharmaceutical Science* 1.6 (2017): 341-355.
2. International Labour Organization – International Chemical Safety Cards (ICSCs): [Электронный ресурс]. 1996-2018 – URL: https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard_display?p_lang=en&p_card_id=1330&p_version=2 (Дата обращения: 21.04.2021).
3. Шейнкман Л.Э. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л.Э. Шейнкман, Л.Н. Савинова, Д.В. Дергунов, В.Б. Тимофеева // *Экология и промышленность России*. – 2015. – №.19(6). – С. 32-36.
4. Желовицкая А.В. Применение перспективных окислительных процессов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические препараты / А.В. Желовицкая, А.Ф. Дресвянников, О.Г. Чудакова // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2015. - Т.18. - №20. - С. 73-78.
5. Wu J., Wu Ch., Ma H., Chang Ch. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes // *Chemosphere*. – 2004. – V. 54. – P. 998.
6. Kasprzyk-Hordern B., Ziolk M., Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. –V. 46. – P. 639–669.
7. Чебаненко М.И., Захарова Н.В., Попков В.И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света // *Журнал прикладной химии*. 2020. - Т. 93. - Вып. 4. – С. 490-497.
8. Захарочкина Е. Комбинированные препараты парацетамола. Аптечный ассортимент и правила отпуска // *Новая аптека*. 2020. - № 18. - С. 82-90.

УДК 664.38

Карпухина П.А., Красноштанова А.А.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗАТОВ БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ БЕЛКА ЯИЦ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

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

Подобраны ферментные препараты протеаз, обеспечивающие наиболее полный гидролиз глобулина и альбумина яичного белка. Определены их некоторые функционально-технологические свойства с целью установления наилучших условий ограниченного протеолиза.

Ключевые слова: яичный белок, глобулин, альбумин, белковый изолят, гидролиз, влагоудерживающая способность, жирудерживающая способность, эмульгирующая способность.

PROTEIN FRACTIONS POULTRY EGG WHITE HYDROLYSIS AND MEASUREMENT OF ITS FUNCTIONAL AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES

Karpukhina P.A., Krasnoshtanova A.A.

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

The optimum ratios of egg white and water, egg white and ethanol for extraction of protein fractions which are satisfying the requirements were found. The most effective methods of extractions of proteins fractions were identified. Different globulin and albumin hydrolysates were received. Some functional and technological properties were identified to establish best conditions for hydrolysis.

Key words: egg white, globulin, albumin, protein fraction, hydrolysis, water holding capacity, lipid holding capacity, emulsification.

Введение

В кондитерской, мясной и птицеперерабатывающей промышленности, например, при производстве полуфабрикатов и колбасно-кулинарных изделий, широко применяются яйца и яичепродукты. Зачастую существующие яичные добавки требуют стабилизации структуры изделий с помощью структурообразующих компонентов, поэтому существует потребность в получении новых продуктов яичного белка. [1]

Яйцо сельскохозяйственной птицы является ценным продуктом, компоненты которого обладают антиоксидантным, иммуномодулирующим, гипотензивным и другими свойствами [2]. Его возможно подвергнуть комплексной переработке, что актуально в современном мире, когда на производствах стараются максимально сократить отходы и использовать все компоненты. Яйца состоят из оболочки, желтка и белка. Каждый из этих компонентов имеет полезные для человека свойства, например, из скорлупы получают карбонат кальция, а из желтка иммуноглобулин.

Белок куриного яйца состоит на 85,7% из воды, 12,7% - белков, а на 1,6% приходятся углеводы, липиды и минеральные соединения. Белок состоит из четырех слоев различной плотности, первый – наружный жидкий (23%), второй – плотный белок (57%), являющийся показателем качества яйца, третий – внутренний жидкий (17%), а четвертый, прилегающий к желточной оболочке, - градиновый белок (3%) [3]. Наибольший интерес в данном исследовании вызвали белки глобулин, на который приходится 2% всех протеинов, и альбумин, составляющий 75%. Так же в яичном белке содержатся овотрансферрин, лизоцим,

авидин и белки, вызывающие аллергию овомукоид и овомуцин.

Глобулин имеет форму глобулы с высокой молекулярной массой, плохо растворим в воде. Глобулины проявляют противомикробные свойства. Альбумин имеет меньшую молярную массу, хорошо растворим в воде, но выпадает в осадок в присутствии водоотнимающих компонентов. Альбумин образует гели и эмульсии, образует хорошую пену, широко применяется в пищевой промышленности [4,5]. На долю альбумина приходится 75% от всех белков в яичном белке.

Аллергенность яичных белков можно снизить с помощью проведения гидролиза. Это также поможет улучшить их функционально-технологические свойства. В результате гидролиза образуются свободные аминокислоты и низкомолекулярные пептиды. Гидролиз может быть осуществлен с помощью кислоты или щелочи, но наибольший интерес в данном исследовании представляет ферментативный гидролиз, который проводит при более мягких условиях. В результате ферментативного гидролиза практически не происходит снижения биологической ценности продукта, а также разрушения аминокислот [6].

Некоторые продукты питания требуют обогащения полноценным белком, таким ингредиентом может служить белковый изолят или его гидролизат, имеющий улучшенные свойства. С целью использования данных добавок необходимо знать их функционально-технологические свойства. Среди таких свойств выделяют влагоудерживающую способность (ВУС), способность связывать и удерживать воду,

жироудерживающую способность (ЖУС), способность связывать и удерживать жир, эмульгирующую способность (ЭС), способность стабилизировать эмульсию «масло-вода» при термообработке [7].

Поэтому целью данной работы явился подбор условий ограниченного протеолиза для получения наилучших функционально-технологических свойств альбумина и глобулина яичного белка.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был использован куриный белок сельскохозяйственной птицы производства птицефабрики ОАО «Снежка» с влажностью - 74%, содержанием жира в желтке - 32,6г/100г, сырого протеина в белке - 10,6%, в желтке - 16,6%, фосфолипидов в желтке - 29,6%. Перед выделением белковых фракций проводили отделение желтка, который в дальнейшем использовали для получения иммуноглобулина Y, лецитина и белковой фракции.

Содержание белка определяли в растворах определяли биуретовым методом.

Ферментативный гидролиз глобулина и альбумина проводили в термостате при температуре 40°C в интервале времени от 10 минут до 2 часов. Для проведения гидролиза готовили 5%-ую суспензию белка, в которую вносили заданный ферментный препарат. Для остановки реакции к суспензии добавляли 5%-ый раствор трихлоруксусной кислоты (ТХУ), выдерживали при температуре 4-6°C и отделяли гидролизат центрифугированием при 6000 об/мин в течение 10-15 мин.

У выделенных белков и гидролизатов были определены функциональные свойства: влагоудерживающая способность (ВУС), жироудерживающая способность (ЖУС),

эмульгирующая (ЭС) и пенообразующая способности (ПС). ВУС определяли как количество воды, адсорбированной и удержанной исследуемым веществом в процессе настаивания и центрифугирования. ЖУС определяли как количество растительного масла, удерживаемого исследуемым веществом после настаивания и центрифугирования. ЭС определяли как разницу в удерживании веществом воды и растительного масла в процессе настаивания и центрифугирования. Для определения ПС определяли высоту столба пены, формирующейся при падении водного раствора исследуемой композиции в мерный цилиндр.

На первом этапе исследования были получены фракции альбуминов и глобулинов яичного белка по ранее разработанной технологии [8]. Содержание белка в глобулиновой фракции составило 83%, а в альбуминовой - 98%. Такие показатели удовлетворяют требованиям, предъявляемым к белковым изолятам.

Далее был проведен ферментативный гидролиз альбумина с ацедин-пепсином, панкреатином и химотрипсином. При проведении эксперимента готовили 5% суспензию альбумина или глобулина и добавили по 2% и 4% каждого ферментного препарата. Далее пробирки термостатировали в течение 2 часов при температуре 40°C и затем добавили в каждую 5%-ую ТХУ. Оставили на 24 ч при температуре 4-6°C, затем отделили осадок центрифугированием и высушили его на воздухе. Супернатанты исследовали на степень гидролиза биуретовым методом, результаты представлены в табл.1. Из полученных данных видно, что наиболее эффективным ферментным препаратом в случае альбумина является химотрипсин при активности 3,8 ед/мл.

Табл.1. Определение фермента и его концентрации для оптимального гидролиза альбумина

№	Название ферментного препарата	Количество фермента (% от массы сухого белка)	Активность фермента (ед/мл)	Степень гидролиза глобулина (%)	Степень гидролиза альбумина (%)
1	Панкреатин	2	0,177	31	31
2		4	0,354	35	29
3	Ацедин-пепсин	2	1,07	30	27
4		4	2,14	49	57
5	Химотрипсин	2	1,9	68	74
6		4	3,8	71	70

В качестве альтернативы ферментативному гидролизу был исследован термолиз альбумина и глобулина с использованием микроволнового излучения. Для этого навеску альбумина помещали в бытовую СВЧ-печь на заданное время. Результаты по определению степени термолиза представлены в табл.2. Полученные результаты в сравнении с ферментативной обработкой оказались неудовлетворительными, поэтому от использования данного метода решено было отказаться.

Табл.2. Определение оптимальных условий термолиза альбумина под действием микроволнового излучения

№	Передаваемая энергия (Дж)	Степень термолиза альбумина глобулина (%)	Степень термолиза альбумина (%)
1	210	24	26
2	420	9	12
3	630	11,5	7
4	840	12	11
5	1050	10	10,5
6	1260	11	10

Табл.3. Определение функционально-технологических свойств глобулина, альбумина и их гидролизатов

Исследуемый объект	ВУС, г белка/г воды	ЖУС, г белка/г масла	ЭС (вода/масло)	ПО (мл столба пены)
Глобулин	4,24	0,523	1/0 (1)	20
Гидролизат глобулина 10 мин	2,036	0,36	3/8 (0,375)	6
Гидролизат глобулина 20 мин	1,524	0,421	1/2 (0,5)	4,5
Гидролизат глобулина 30 мин	1,878	0,408	5/9 (0,56)	4
Гидролизат глобулина 60 мин	1,767	0,604	2/5 (0,4)	6
Гидролизат глобулина 90 мин	1,912	0,298	2/5 (0,4)	5
Альбумин	4,554	0,878	2/1 (2)	13
Гидролизат альбумина 10 мин	1,139	0,354	5/9 (0,556)	9
Гидролизат альбумина 20 мин	1	0,522	5/9 (0,556)	12
Гидролизат альбумина 30 мин	1,072	0,555	1/2 (0,5)	9
Гидролизат альбумина 60 мин	1,455	0,429	3/5 (0,6)	9
Гидролизат альбумина 90 мин	1,343	0,457	5/9 (0,556)	7,5
Гидролизат альбумина 120 мин	3,109	0,842	5/9 (0,556)	6

На следующем этапе был проведен ферментативный гидролиз альбумина и глобулина с химотрипсином в течение 10, 20, 30, 60, 90 и 120 минут в оптимальных для данного ферментного препарата условиях. Полученные гидролизаты были высушены на воздухе, после чего для каждого из них были определены ВУС, ЖУС, ЭС и ПС по стандартным методикам [9]. Результаты представлены в табл.3.

Согласно полученным данным при увеличении времени гидролиза ВУС и ЖУС гидролизатов альбумина уменьшается, а ЭС гидролизатов альбумина остается примерно одинаковой. Чем дольше продолжается гидролиз, тем больше степень деструкции белка, а образующиеся пептиды имеют большую растворимость и гидролизованный продукт теряет способность удерживать воду и масло, поэтому для получения продуктов, имеющих максимальный ВУС и ЖУС, гидролиз проводить не следует. Баланса водной и масляной фаз для поддержания эмульсии тоже не создается, так как в случае гидролизатов ЭС показывает, что масляной фазы больше, а для обычного альбумина – водная фаза больше. ПС у модифицированных белков значительно меньше, так как из-за их разрушения во время гидролиза снижается поверхностное натяжение и количество полипептидных цепей.

Из литературы известно, что ферментативный гидролиз белка протеазами за счет разрушения его молекул может снизить аллергенность яичных белков. Поэтому дальнейшие исследования будут состоять в измерении аллергенности всех гидролизатов и выяснении оптимального времени гидролиза, когда аллерген разрушается.

Выводы

1. Подобран оптимальный фермент для проведения гидролиза яичных альбумина и глобулина – химотрипсин с 3,8 ед/мл.
2. Определены функционально-технологические свойства выделенных белков и их гидролизатов в

условиях ограниченного протеолиза. Для сохранения высоких ЖУС, ВУС, ЭС, ПС проведение гидролиза альбумина и глобулина стоит исключить.

Список литературы

1. Гушин В. В., Стефанова И. Л., Клименкова А. Ю. Разработка новых видов продуктов из яичного белка // Птица и птицепродукты. – 2015. – №. 2. – С. 22.
2. J. H. Lee, H.-D. Paik Anticancer and immunomodulatory activity of egg proteins and peptides: a review // Poultry Science. 2019. №12. С. 6505-6516.
3. Войно Л. И., Дьяконенко А. Н. Ферментативная обработка яичного белка перед сушкой // Пищевая промышленность. – 2012. – №. 10.
4. Зобнина Л.С., Прошко Л.А., Машанов А.И. Белоксодержащие добавки и белковые препараты // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2009. №10. С. 129-133.
5. X. Huang, D. U. Ahn Antioxidant, angiotensin-converting enzyme inhibitory activity and other functional properties of egg white proteins and their derived peptides // Poultry Science. 2018. №97. С. 1462-1468.
6. Просеков А. Ю. и др. Получение ферментативных гидролизатов белков молочной сыворотки с использованием протеолитических ферментов // Фундаментальные исследования. – 2013. – Т. 5. – №. 6.
7. Рензьева Т. В. и др. Функционально-технологические свойства порошкообразного сырья и пищевых добавок в производстве кондитерских изделий // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – №. 4 (35).
8. Карпущина П. А., Красноштанова А. А. ВЫДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ БЕЛКА ЯИЦ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 11 (234).
9. Гушина Д. А., Красноштанова А. А. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИКРЫ МИНТАЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПРОДУКТОВ ЛИПИДНОЙ И БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ // Научные исследования и разработки в эпоху глобализации. – 2017. – С. 39-41.

УДК 544.478: 628.316.12

Коваль К.А., Иванцова Н.А., Кузин Е.Н.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛА, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Коваль Кирилл Андреевич – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; kovokir@mail.ru
Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии;
Кузин Евгений Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы фотохимической деструкции водных растворов фенола в сочетании с соединениями хрома. Результаты показали, что данная система обладает повышенной эффективностью, что позволяет использовать её для очистки сточных вод от трудноокисляемых органических соединений. Также в ходе проведения исследований наблюдалось восстановление хром-анионов, из-за чего данный процесс также может считаться методом восстановления соединений хрома, находящихся в высшей степени окисления, при совместном загрязнении в процессах очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, окисление, фенол, ультрафиолетовое излучение, фотокатализ, хром

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF PHOTO-OXIDATION IN WASTEWATER TREATMENT PROCESSES FROM PHENOL CONTAINING CHROMIUM COMPOUNDS

Koval K.A., Ivantsova N.A., Kuzin E.N.

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

The article discusses with the processes of photochemical destruction of aqueous solutions of phenol in combination with chromium compounds. The results showed that this system has increased efficiency, which allows it to be used for wastewater treatment from difficult-to-oxidize organic compounds. The reduction of chromium anions was also observed during the research, which is why this process can also be considered a method for the reduction of chromium compounds that are highly oxidized, when combined with contamination in wastewater treatment processes.

Key words: waste water, purification, oxidation, phenol, ultraviolet radiation, photocatalysis, chromium

Введение

Проблема очистки производственных сточных вод от растворенных органических веществ является одной из наиболее важных в настоящее время [1], причём одним из наиболее распространенных трудноокисляемых загрязнений поверхностных вод является фенол и его производные. Сброс фенольных вод в водоемы и водотоки резко ухудшает их общее санитарное состояние, так как эти соединения обладают токсическим действием и интенсивно поглощают растворенный в воде кислород, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности организмов водоемов.

Источниками загрязнения водных объектов фенолами являются стоки предприятий нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей, лесохимической, коксохимической, анилинокрасочной промышленности, содержание фенолов в них может превышать 10-20 г/л при весьма разнообразных сочетаниях [2].

На данный момент существует большое количество различных методов очистки от различных органических веществ, в том числе и от наиболее устойчивых к окислению. Современным и высокоэффективным методом удаления данных соединений, содержащихся в промышленных сточных водах, являются процессы, основанные на использовании свободных радикалов, получившие название усовершенствованных окислительных процессов (AOPs - advanced oxidation processes) [3]. К

ним относят гетерогенный и гомогенный фотокатализ на основе ближнего ультрафиолета или солнечного видимого облучения, электролиз, озонирование, использование реактива Фентона, ультразвук, также в данном направлении развиваются методы на основе ионизирующего излучения, микроволн, плазмы и др. [4].

В случае фотохимических процессов особое внимание уделяется комбинации излучения с действием различных окислителей, наиболее распространённым из которых является пероксид водорода [5], и/или катализаторов, что значительно повышает редокс-потенциал системы. В данном случае фотокатализаторы обычно представляют собой различные соединения переходных металлов, в том числе и оксидов (гетерогенный катализ).

Кроме фенолов в сточных водах в таких отраслях, как черная и цветная металлургия, коксохимическая промышленность, производство автомобильных деталей, пластмасс, фармацевтики и многих других, присутствуют соединения тяжелых металлов, например хрома [6].

Таким образом, целью данной работы является изучение процесса окислительной и фотокаталитической активности соединений хрома в процессах фотохимической деструкции фенола в водном растворе при их совместном присутствии, а также в случае комбинации УФ-излучения и пероксида водорода.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на установке, которая включает в себя ртутно-кварцевую лампу низкого давления ДРБ-8 мощностью 8 Вт, кварцевый змеевиковый фотореактор, помещённый в корпус из нержавеющей стали, емкости для исследуемого раствора и сборника жидкости, расположенные вне корпуса. Световая мощность лампы ДРБ-8, соответствующая резонансной линии 254 нм, составляет 2,5 Вт. Лампа ДРБ-8 расположена соосно с кварцевым змеевиком, диаметр витка которого составляет 45 мм, внутренний диаметр кварцевой трубки равен 5 мм [7]. Схема установки представлена на рис. 1.

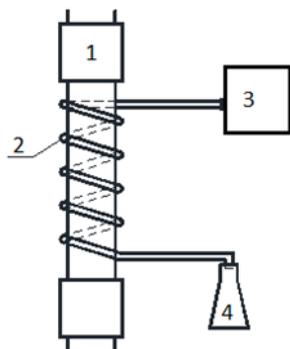


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – УФ-лампа ДРБ-8; 2 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 3 – ёмкость исходного раствора; 4 – приёмник

Исследования проводились в стационарном режиме, в котором подкисленный серной кислотой раствор фенола с концентрацией 10 мг/л подвергался облучению ультрафиолетом заданный экспериментом промежуток времени, после чего определялась эффективность процесса окисления по остаточной концентрации фенола фотоколориметрическим методом с использованием 4-аминоантипирина [8].

В качестве добавок к модельному раствору использовали: бихромат калия (15,6 мг на литр раствора), представленный в модельном растворе преимущественно в форме хромата за счёт разбавления, пероксид водорода (50,7 мг на литр раствора), комбинация бихромата калия с пероксидом водорода, а также хромокалиевые квасцы (53 мг на литр раствора).

Полученные данные по УФ-деструкции фенола в присутствии соединений хрома изображены на рис. 2. Согласно полученным данным соединения хрома проявляют каталитическую активность, причём использование Cr (III) для разрушения фенола более эффективно. При этом под действием УФ-излучения происходит восстановление Cr (VI) предположительно за счёт его реагирования с менее устойчивыми к окислению веществами или фотогенерируемыми частицами, которые образуются в ходе проведения процесса.

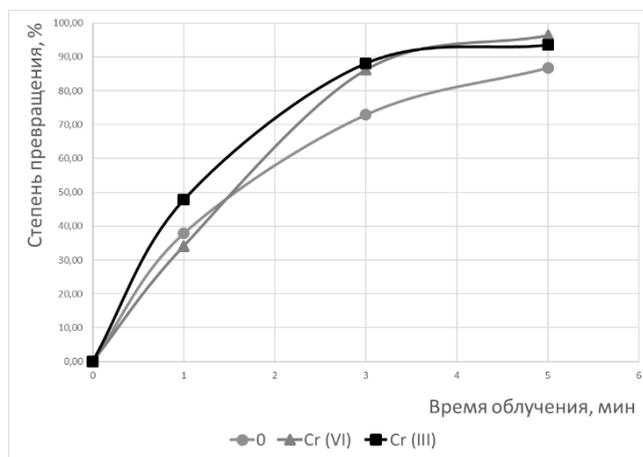


Рис. 2. Степень превращения фенола при воздействии УФ-излучения на подкисленный раствор фенола, а также при добавлении соединений Cr (VI) и Cr (III)

Сами соединения хрома также являются сильными токсикантами, при этом среди соединений хрома наиболее токсичным является Cr (VI), который в очистке сточных вод предварительно восстанавливают до Cr (III) различными методами, традиционно химическими, но при этом возникает вторичное загрязнение используемыми восстановителями и продуктами взаимодействия [9]. В данном случае процесс деструкции фенола и восстановления Cr (VI) происходит одновременно.

При комбинации бихромата калия с пероксидом водорода происходит быстрое восстановление Cr (VI) до Cr (III), которое можно описать данной реакцией:



Полученный результат при использовании данной системы представлен на рис. 3.

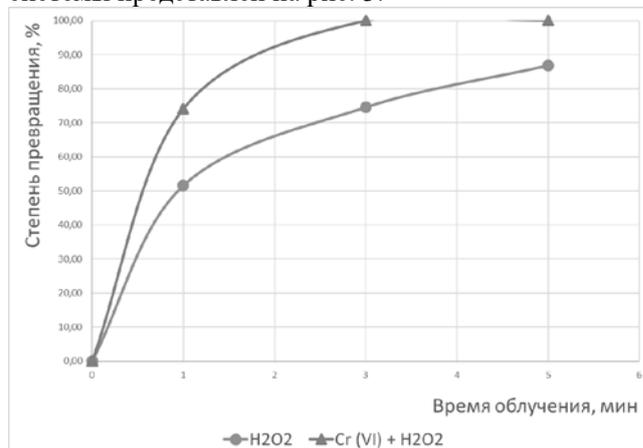
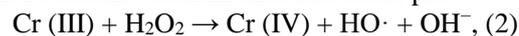
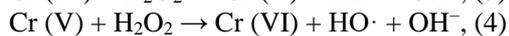
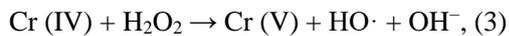


Рис. 3. Степень превращения фенола при воздействии УФ-излучения на подкисленный раствор фенола в присутствии пероксида водорода, а также при добавлении в систему Cr (VI)

Дальнейшее взаимодействие Cr (III) по механизму, сходному с механизмом Фентона, ограничено кислотностью среды, поскольку эти реакции протекают преимущественно в слабокислой среде [11], но при этом в ходе протекания данных реакций возможно повышение значения pH:





Кроме данных превращений также можно предположить протекание реакций, аналогичным реакциям, положенным в основе фото-модификации процесса Фентона, а также подобных ему [12-14]:



Дальнейшие превращения аналогичны реакциям классического Фентона. Совокупность реакций (2)-(6) позволяет объяснить высокую эффективность процесса деструкции фенола в присутствии Cr (III), а также при комбинации с пероксидом водорода.

Заключение

В ходе проведения эксперимента была получена высокая эффективность фотохимического окисления фенола в присутствии соединений хрома (до 99,9% за 3 минуты при комбинации с пероксидом водорода). Также при комбинации УФ-излучения и использования бихромата калия наблюдалось восстановление Cr (VI) до Cr (III). Исходя из этого, при совместном загрязнении сточных вод соединениями хрома и трудноокисляемых органических веществ, таких как фенол, УФ-методы могут обладать повышенной эффективностью, а также одновременно являться и методом предварительной очистки от соединений хрома.

Список литературы

1. Черемисина О. В., Чиркст Д. Э., Сулимова М. А. Кинетика окисления фенола железомарганцевыми конкрециями // Журнал общей химии. 2012. Т. 82. №. 4. С. 599-606.
2. Бетц С. А., Сомин В. А., Комарова Л. Ф. Очистка воды от фенола и его производных на материалах из растительного сырья // Ползуновский вестник. 2014. №. 3. С. 243-245.
3. Соколов Э. М. и др. Разработка реактора для удаления фенольных соединений из водных сред на основе оптимального планирования усовершенствованных окислительных процессов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2013. №. 5 (177). С. 79-83.
4. Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes // Environment international. 2009. V. 35. №. 2. pp. 402-417.
5. Doll T. E., Frimmel F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents // Water Research. 2005. V. 39. №. 2-3. pp. 403-411
6. Golbaz S., Jafari A. J., Kalantari R. R. The study of Fenton oxidation process efficiency in the simultaneous removal of phenol, cyanide, and chromium (VI) from synthetic wastewater // Desalination and Water Treatment. 2013. V. 51. №. 28-30. pp. 5761-5767.
7. Иванцова Н. А., Паничева Д. А., Кузнецов О. Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. №. 1. С. 13-18.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
9. Шутов Д. А. и др. Редокс-процессы ионов хрома в водном растворе при действии разряда постоянного тока атмосферного давления в кислороде // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. №. 5. С. 385-389.
10. Bokare A. D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes // Journal of hazardous materials. 2014. №. 275. pp. 121-135.
11. Bokare A. D., Choi W. Advanced oxidation process based on the Cr (III)/Cr (VI) redox cycle // Environmental science & technology. 2011. V. 45. №. 21. pp. 9332-9338.
12. Ahmed Y., Yaakob Z., Akhtar P. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation // Catalysis Science & Technology. 2016. V. 6. №. 4. pp. 1222-1232.
13. Ju Y. et al. Environmental application of millimetre-scale sponge iron (s-Fe⁰) particles (IV): New insights into visible light photo-Fenton-like process with optimum dosage of H₂O₂ and RhB photosensitizers // Journal of hazardous materials. 2017. №. 323. pp. 611-620.
14. Chanderia K. et al. Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent // Arabian Journal of Chemistry. 2017. №. 10. pp. S205-S211.

УДК 661.183.2

Кострова П.И., Нистратов А.В., Курилкин А.А.

ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ПОСУДЫ ИЗ ЛАМИНИРОВАННОЙ БУМАГИ

Кострова Полина Андреевна, бакалавр 3 курса кафедры промышленной экологии,
e-mail: kostrova.polina2017@yandex.ru

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

Курилкин Александр Александрович, 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 термический способ переработки использованных стаканов из ламинированной бумаги, которые сейчас не утилизируются. Образующиеся при температуре 550-800 °С углеродные остатки исследованы по показателям пористой структуры; выявлена их принадлежность к макропористым адсорбентам. Наиболее пористый карбонизат качественно испытан для удаления плёнки нефти с поверхности воды, показана его высокая эффективность при однократном применении.

Ключевые слова: ламинированная бумага, отходы, пиролиз, адсорбент, нефть

THERMAL METHOD FOR SOLVING THE PROBLEM OF UTILIZATION OF DISHES FROM LAMINATED PAPER

Kostrova P.A., Nistratov A.V., Kurilkin A.A.

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

In this work, we propose a thermal method for processing of used cups made of laminated paper, which are not utilized yet. The carbon residues formed at a temperature of 550-800 °C were investigated according to the parameters of porous structure; their macroporous type was revealed. The most porous carbonizate has been qualitatively tested for removing a film of oil from the water surface and its high efficiency at a single application has been shown.

Keywords: laminated paper, waste, pyrolysis, adsorbent, oil

Бумажный стакан для напитков состоит из двух слоев: наружный – картон, внутренний – специальная полипропиленовая пленка или PEЛD (полиэтиленовое) покрытие. Она имеет экологическую маркировку С/PAP, означающую «многослойную упаковку». Из-за этого такую тару невозможно сдать на переработку (для повторного использования необходимо отделить картон от внутреннего слоя). Поэтому компании по переработке макулатуры в России не принимают стаканчики. Даже специализированный завод по переработке ламинированной бумаги отказывается принимать бумажные стаканчики из-под кофе.

В мире лишь несколько заводов берутся за такую работу, но и они перерабатывают малую долю стаканчиков, поскольку поставка использованной тары из кафе на предприятия не отработана. [1]

Материал для изготовления бумажных стаканчиков должен иметь свои особенности. Из-за того, что в месте шва бумага соприкасается с напитком, стаканчики делают не из вторсырья, а из первичной целлюлозы, а значит, ради их создания вырубает деревья. К примеру, не меньше 70% вещества стаканов изготавливают из хвойных деревьев и 30% - из лиственных. Материалы для производства одноразовых стаканов и посуды в основном изготавливают в Соединенных Штатах и Финляндии. [2]

В России количество ежегодно потребляемых бумажных стаканов оценивается в 6 млрд. шт (рис. 1),

они также не утилизируются. Эти обстоятельства делают задачу их переработки весьма актуальной.



Рис. 1. Использованная посуда из ламинированной бумаги

Известно [3], что практически любые углеродсодержащие отходы могут служить сырьём для получения адсорбционно активных материалов. Традиционная технология их производства включает дробление, карбонизацию (для древесины рекомендуется 550-750 °С [4]) и парогазовую либо химическую активацию. Авторы настоящей работы подвергли карбонизации измельчённые до размера 1 см фрагменты ламинированных стаканов и их картонных оболочек (для сравнения) с целью получить углеродные адсорбенты и оценить их качество.

Термообработка протекала в следующих условиях: сырьё помещали в закрытый тигель без

доступа воздуха в муфельную печь при скорости нагрева 10 °С/мин и конечной температуре 550-800 °С с выдержкой 0,5 ч. По завершении процесса твёрдые продукты взвешивали, определяя их массовый выход. Для полученных материалов были определены показатели, оценивающие их сорбционные свойства: суммарный объем пор V_{Σ} (ГОСТ 17219-71). Объем сорбирующих пор по бензолу, тетрахлорметану и воде определяли, помещая навески материалов в эксикаторы с насыщенными парами H_2O , C_6H_6 , CCl_4 при комнатной температуре (20 ± 2 °С) и оставляя их на 7 суток до достижения постоянной массы.

Из полученных данных (а именно из разности суммарного объема и объемов сорбирующих пор) следует, что во всех образцах преобладают макропоры. Повышение температуры пиролиза в

пределах 625-800 °С незначительно меняет выход продукта и объемы его сорбирующих пор. Описанная структура предопределяет целесообразность применения карбонизатов для поглощения из водных сред нефти.

Для установления способности материала собирать в порах и на внешней поверхности нефть в чашу с 50 мл дистиллированной воды было внесено по 0,5 мл (0,43 г) нефти из скважины №1 урочища Юськи (август 2015, Удмуртия). Средняя площадь растекания нефти составила 87 см², средняя толщина слоя нефти 57 мкм. Затем в чашу было внесено 0,4 г адсорбента, полученного при 550 °С. Результаты наблюдений поглощения нефти сорбентом из стаканов представлены на рис. 2.

Таблица 1. Показатели выхода и пористой структуры карбонизатов

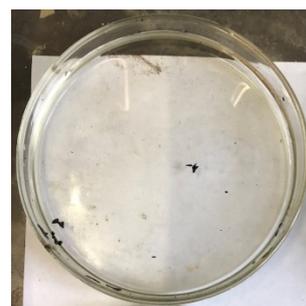
Температура выдержки, °С	Выход, %	V_{Σ} , см ³ /г	V_S , см ³ /г		
			H_2O	C_6H_6	CCl_4
550	19,2	1,63	0,007	0,009	0,0015
625	19,4	1,52	0,186	0,159	0,047
700	18,4	1,50	0,214	0,176	0,064
800	17,8	1,38	0,135	0,180	0,062



начало контакта



25 минут



осветлённая вода

Рис. 2. Наблюдения поглощения нефти карбонизатом

По прошествии 2 ч из чаши удалили насыщенный нефтью адсорбент, при этом он сохранял полную плавучесть. Большая часть нефти, как видно, прилипла к частицам карбонизата ламинированной бумаги, поверхность воды оказалась практически бесцветной. Исходя из высокой наблюдаемой степени очистки нефтеёмкость материала можно оценить как отношение массы поглощённой нефти (~0,4 г) к массе адсорбента (0,4 г), то есть 1 г/г. Этот показатель сопоставим с ёмкостью промышленных активных углей АГ-3 и БАУ-МФ по моторному маслу [5].

Стоит отметить, что летучие продукты пиролиза ламинированной бумаги (на их долю приходится более 80 масс. % выхода) близки к общеизвестным продуктам пиролиза древесины: древесная смола, низшие спирты, альдегиды и кислоты, оксиды углерода и газы-алканы, почти лишены соединений серы и азота. Эти обстоятельства делают их ценным жидким и газообразным топливом, сжигаемым для поддержания температуры пиролиза, и требующим минимальной очистки дымовых газов.

Таким образом, предлагаемый способ решения проблемы утилизации ламинированной бумажной

посуды позволяет одновременно ликвидировать не утилизируемый сегодня отход и превратить 4/5 его массы в топливо, а 1/5 – в макропористый адсорбент, пригодный для сбора разливов нефти.

Список литературы

- [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://recyclemag.ru/article/eko-pochemu-kofeinie-stakanchiki-vredyat-okruzhayuschei-srede-ekologichnie-alternativi>.
- [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://kdi-trade.com/syre-dlya-proizvodstva-stakanchikov/>.
- Клушин В. Н., Родионов А. И., Кесельман И. Л. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов. М.: Биоларус, 1993. 141 с.
- Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. Германия, Заарбрюкен: Lambert Academic Publishing, 2018. 308 р.
- Передерий М.А., Кураков Ю.И., Маликов И.Н., Молчанов С.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами. Химия твердого топлива. 2009. № 5. С. 42–46.

УДК 504.064.45:628.4.032

Краснопеева Н.А., Еремина Е.А., Ермоленко Б.В.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ВИДОВ ТВЁРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ ТОВАРНОГО ВИДА КАК СПОСОБ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ НАКОПЛЕНИЯ ОТХОДОВ

Краснопеева Наталия Алексеевна – студент 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;
Еремина Елена Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии
Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Существующая система обращения с отходами в России направлена на захоронение. В статье рассматривается проблема накопления твердых коммунальных отходов, выявлены негативные аспекты при их направлении на полигоны и свалки. Предложен возможный путь решения данной проблемы - применение отходов в качестве сырья для производства продукции товарного вида, пригодной для использования в различных отраслях промышленности. Описываются перспективные направления использования продуктов переработки для основных видов отходов. Отмечается важность использования ресурсосберегающего и экологического потенциалов отходов.

Ключевые слова: твёрдые коммунальные отходы, захоронение, проблема накопления отходов, вторичное сырьё, переработка.

THE USE OF THE MAIN TYPES OF SOLID MUNICIPAL WASTE AS SECONDARY RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF MARKETABLE PRODUCTS AS A WAY TO SOLVE THE PROBLEM OF WASTE ACCUMULATION.

Krasnopееva N.A.¹, Eremina E.A.¹, Ermolenko B.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The existing waste management system in Russia is aimed at placing in disposal sites. The article considers the problem of solid waste accumulation, negative aspects of landfill and dumps are revealed. A possible way to solve this problem is proposed – applying solid municipal waste as secondary raw materials to obtain marketable products, which are suitable for using in various industries. The promising directions of using processed products for the main types of waste are described. The importance of using resource-saving and ecological potential of waste is noted.

Keywords: municipal solid waste, disposal municipal solid waste, problem of solid waste accumulation, secondary raw materials, recycling.

С каждым годом неуклонно увеличиваются объемы отходов, образующихся в процессе жизнедеятельности человека, а вместе с этим возрастает негативное воздействие на окружающую среду. Построенная в Российской Федерации система обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО) преимущественно направлена

на хранение и захоронение их на полигонах, в большинстве случаев исключая возможность повторного применения с последующей выгодой, что является нерациональным с экологической и экономической точек зрения. Поэтому в настоящее время одной из актуальных задач в системе обращения с отходами в нашей стране является использование их вторично-сырьевого потенциала, что одновременно позволяет решать актуальные проблемы загрязнения окружающей среды урбанизированных территорий, максимально обеспечив при этом ресурсосбережение.

В рамках основных понятий Федерального закона от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» ТКО относят отходы, образующиеся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами, а также товары, утратившие свои

потребительские свойства в процессе их использования физическими лицами в жилых помещениях в целях удовлетворения личных и бытовых нужд. К ТКО также принадлежат отходы, образующиеся в процессе деятельности юридических лиц, индивидуальных предпринимателей и подобные по составу отходам, образующимся в жилых помещениях. [1]

За 2019 год в стране зафиксировано образование порядка 65 млн тонн отходов потребления, что на 8% больше по сравнению с предыдущим годом, но при этом, доля ТКО, направленная на переработку, в общем объеме вывезенных с мест образования крайне низка (менее 10%) и имеет тенденцию к незначительным изменениям [2]. По данным Публично-правовой компании «Российский экологический оператор» на территории страны действует 200 объектов обработки отходов, 333 объекта утилизации, 1257 полигонов и организованных свалок.

ТКО содержат ценные утильные фракции. При направлении этих фракций на полигоны ежегодно безвозвратно теряется не менее 9 млн. тонн макулатуры, 2 млн. тонн полимерных материалов и 0,5 млн. тонн

стекла, которые могли бы быть вовлечены в хозяйственный оборот в целях, во-первых – экономической выгоды, во-вторых – сокращения негативного воздействия на окружающую среду [3].

Популярность захоронения отходов обуславливается, прежде всего, его дешевизной и отсутствием вовлеченности населения в раздельный сбор, а также сложностью контроля со стороны органов власти.

По данным Минприроды России, для размещения ТКО задействовано не менее 4 млн. га земельных ресурсов, при этом, отходы вывозят как на санкционированные, так и на несанкционированные свалки, что вызвано изношенностью инфраструктуры в том числе. Ежегодный рост объема отходов приводит к острой нехватке территорий, отводимой для их размещения: действующие полигоны практически полностью заполнены, а свободные земли, пригодные для строительства новых экологически безопасных полигонов, присутствуют не в каждом субъекте РФ.

Так же актуальной проблемой, помимо существующего дефицита территорий для размещения ТКО, является негативное воздействие свалок и полигонов на окружающую среду. Особую опасность представляют несанкционированные свалки, формирование которых происходило без противодиффузионной подготовки основания. Помимо очевидного загрязнения земельных участков возникает ряд других проблем: в скоплениях отходов активно протекает процесс окисления, что приводит к выделению свалочного газа (преимущественно CH_4 , CO и CO_2), который может послужить причиной возгорания полигонов и свалок. Кроме того, такие территории являются живительной средой для бактерий, насекомых и грызунов, которые могут наносить потенциальный вред здоровью человека. Примечательно, что полигоны ТКО относят к объектам накопленного экологического вреда, поэтому сейчас перед органами власти стоит задача ликвидации этих объектов и организации эффективной системы переработки отходов.

Наиболее рациональным способом обращения с ТКО является их переработка и вовлечение в хозяйственный оборот с целью получения полезной продукции.

Рассмотрим морфологический состав ТКО с целью определения ресурсной ценности и рациональных направлений утилизации. На основе данных о морфологическом составе отходов потребления и схожих им по составу отходы некоторых видов производств, имеет смысл говорить лишь о неких усредненных значениях: бумага и картон (33% - 40%), пищевые отходы (27% - 33%), металлы (0,4% - 3,6%), кожа и резина (0,8% - 1,3%), текстиль (4,6% - 6,5%), стекло (2,7% - 4,3%), полимерные материалы (4,6% - 6,0%) и др. [4]. Следует учитывать, что морфологический состав ТКО будет зависеть от места расположения населенного пункта, его размеров, климатических условий, видов деятельности населения, уровня развития региона, времени года, степени

детализации видов оцениваемых отходов, организации оценки.

Наиболее востребованным видом отходов является стеклотара и стеклобой, поскольку благодаря ряду определенных свойств, их можно перерабатывать большое количество раз. Эффективная утилизация отходов, содержащих стекло, может проводиться по следующим направлениям: 1) использование в качестве вторичного сырья для получения новой стеклянной тары и стекла; 2) применение в качестве основного или вспомогательного сырьевого компонента в производстве различных стройматериалов. Так, даже несортированный стеклобой возможно использовать в производстве, например, пеностекла, облицовочной плитки. При этом сохраняются тонны невозполнимых природных ресурсов: кварцевый песок, кальцинированная сода, доломит, полевой шпат и другие минералы [5].

Приоритетным направлением работы с макулатурой также является переработка. Но помимо традиционной переработки в бумагу и картон, возможно получение продукции товарного вида: органические утеплители (эковата), кровельные материалы, изоляционные материалы, упаковки для яиц, туалетной бумаги, бумажные салфетки, одноразовая посуда.

Несмотря на малую долю металлов (черных, цветных) в составе ТКО, их переработка является целесообразной в экономическом и экологическом плане, так как лом и отходы металлов представляет собой ценное сырьё при правильно организованном сборе. Переработка таких отходов имеет высокую важность, потому что при использовании вторичного металлургического сырья экономятся различные ресурсы (железная руда, бокситы, коксующий уголь, другие минералы), а также сокращается значительный объем потребления энергоресурсов, производимых в основном из нефти, газа и угля. Основное назначение металлолома — производство металла. И в черной, и в цветной металлургии существенная часть затрат приходится на разработку новых месторождений, а также на их закрытие после окончания эксплуатации, а в условиях применения технологий повторного использования металлолома эти затраты исключаются.

Что касается полимерных материалов в составе ТКО, то переработка во вторичное сырьё также является эффективным вариантом утилизации. Стоимость полимерных материалов достаточно высока, поэтому они рассматриваются сегодня как ценные продукты, подлежащие материальному рециклингу, то есть переработке с получением исходных полимеров, наполнителей, армирующих элементов, мономеров или других химических соединений, пригодных для использования.

Механическая и химическая переработка позволяют получить из пластмасс изделия товарного вида. Для того, чтобы выбрать эффективную схему переработки пластиковых отходов, необходимо учитывать их физико-химические, механические и технологические свойства, а также степень использования (принимается во внимание изменение и (или) ухудшение структуры и

состава полимерного компонента под действием эксплуатационных факторов). Наиболее легко механической переработке подвергается полиэтилентерефталат ПЭТ), на сегодняшний момент это самый перерабатываемый пластик в мире. Продукцию, полученную при переработке ПЭТ, применяют для изготовления тары, пленок, деталей электротехнического назначения, а также в легкой промышленности в качестве сырья для изготовления нитей и волокон [6].

Текстильные же отходы применяют в качестве сырья для производства пряжи низких сортов, различных нетканых, смесовых материалов, швейной технической и обивочной ваты, ватина, также используются в производстве ацетатного и вискозного волокна, бумаги, картона, изоляционных материалов, волокнистых плит, резинотехнической продукции и др.

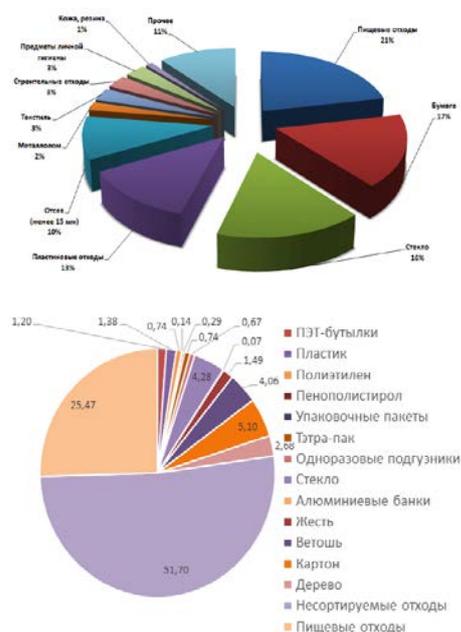


Рисунок 1. Морфологический состав ТКО в Московской области и на территории Петрозаводского городского округа

Таким образом, можно сделать вывод, что главным и наиболее рациональным направлением обращения с многими видами отходов является их использование в качестве вторичного сырья в производстве различных материалов или топлива для выработки тепловой и электрической энергии, что позволяет экономить первичное сырье, снижать объемы захораниваемых отходов, а также уменьшать негативное влияние на окружающую среду. Отсутствие в регионах системы раздельного сбора и развитой инфраструктуры по обработке отходов препятствует переходу от повсеместного захоронения в пользу использования эффективных технологий, учитывающих ресурсосберегающие и экологические потенциалы ТКО. Шведский опыт обращения с отходами свидетельствует, что объемы размещения отходов можно сократить до минимума (рис. 2) [6].

Наличие различных направлений использования каждого из видов отходов исключает из жизненного цикла продукции выбранного направления целый ряд

стадий, характеризующихся соответствующими расходами сырьевых и энергетических ресурсов.



Рисунок 2. Показатели обращения с отходами на территории Швеции

Технологические, транспортные и хозяйственные процессы отдельных стадий могут выступать в качестве источников загрязнения атмосферы, водных объектов и почв. Выявление состава и объемов ресурсо- и энергосбережения и предотвращаемого негативного воздействия на окружающую среду при замещении предшествующих стадий обработанным ТКО является основой для формирования специализированной базы данных ресурсосберегающих, энергосберегающих, экологических и экономических потенциалов разных способов утилизации ТКО. Создаваемая система потенциалов предназначена для экономического и эколого-экономического обоснования выбора наиболее эффективных направлений переработки каждого из отходов или их групп и решения задач оптимального инвестиционного проектирования отходоперерабатывающих комплексов.

Список литературы

1. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления».
2. РЭО: промежуточные итоги реформы обращения с ТКО // Roesocity.ru [Электронный ресурс] // URL: <https://roesocity.ru> (дата обращения: 08.05.2021).
3. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 25.01.2018 № 84-р «Об утверждении стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года».
4. «Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям» (приказ Росстандарта от 15.12.2016 № 1887).
5. Чупрова, Л. В. Отходы производства и потребления стекла как сырье для получения качественной продукции / Л. В. Чупрова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12-4. – С. 640-644. 6. Супрун, Л. В. Анализ и решение проблемы утилизации и вторичной переработки полиэтилентерефталат (ПЭТ) отходов в городе Томске / Л. В. Супрун, С. В. Романенко, Т. С. Цыганкова // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4(5). – С. 107-112.
6. В Швеции закончился мусор. АНО «РОДНОЙ ЛЕС». [Электронный ресурс] // URL: <https://www.forest35.ru/index.php/nashinovosti/394-v-shvetsii-zakonchilsya-musor> (дата обращения: 08.05.2021).

УДК 504.06(076)

Кузнецов О.Ю., Паничева Д.А.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГО-КЛИМАТИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ВОДОСНАБЖЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ ПАО «МОСЭНЕРГО»

Кузнецов Олег Юрьевич доктор технических наук, профессор, Паничева Дарья Андреевна магистр, аспирант Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., 9 (1-я Миусская ул. 3). panicheva.daria.a@gmail.com

В статье описана система, исключающая сброс минерализованных сточных вод, образующихся при водоснабжении источников тепловой энергии ПАО «Мосэнерго», в централизованные системы водоотведения ГУП «Мосводосток». Предложена усовершенствованная ресурсосберегающая технология регенерации натрий-катионитного фильтра в замкнутом цикле, включающая неизвестную ранее совокупность приемов совмещенного взрыхления-регенерации катионита, опреснения обратным осмосом и концентрирования электродиализом отмывочных вод, реагентной обработки отработанного регенерационного раствора с получением восстановленных продуктов, используемых в цикле восстановления обменной ёмкости катионита.

Ключевые слова: ресурсосбережение, натрий-катионитный фильтр, регенерация, умягчение, опреснение, секвестрация углекислого газа.

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY FOR IMPROVING THE ECOLOGICAL AND CLIMATIC SAFETY OF WATER SUPPLY OF THERMAL ENERGY SOURCES OF PJSC «MOSENERGO»

Kuznetsov O.Y., Panicheva D.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Mendeleev University of Chemical Technology of Russia»

125045, Russia, Moscow, Miuskaya Square, 9 (1st Miuskaya Street, 3)

The article describes a system that excludes the discharge of mineralized wastewater generated by the water supply of thermal energy sources of PJSC "Mosenergo" to the centralized water disposal systems of the State Unitary Enterprise "Mosvodostok". An improved resource-saving technology for the regeneration of a sodium-cationite filter in a closed cycle is proposed, which includes a previously unknown set of combined loosening techniques-cationite regeneration, reverse osmosis desalination and electrodialysis concentration of washing water, reagent treatment of the spent regeneration solution to obtain reduced products used in the cycle of restoring the exchange capacity of cationite.

Key words: resource saving, sodium-cationic filter, regeneration, softening, desalination, carbon dioxide sequestration.

Основным видом экономической деятельности «Публичного акционерного общества энергетики и электрификации «Мосэнерго» (ПАО "МОСЭНЕРГО"), является производство электроэнергии тепловыми электростанциями и деятельность по обеспечению работоспособности электростанций, включая водообеспечение централизованных систем теплоснабжения столицы. Сейчас наименее надежным звеном водообеспечения этих систем является водный транспорт тепла, поскольку он сопровождается перманентными потерями водного теплоносителя через коррозионные повреждения теплосетей, имеющих характер локальных язв, перерастающих в свищи [1]. Потери сетевой воды из систем теплоснабжения столицы восполняются в настоящее время деаэрированной, умягченной натрий-катионированием водой из московской городской сети водопровода, вызывая необходимость эксплуатации систем регенерации натрий-катионитных фильтров, чем создают экологическую проблему сброса производственных сточных вод. Последние, по сути, представляют собой

отработанные регенерационные растворы (далее - ОРР), образующиеся при регенерации натрий-катионитных фильтров. ОРР, как правило, отводятся с территории энергоисточников совместно с поверхностным стоком в централизованные системы водоотведения ГУП «Мосводосток», что нарушает санитарное законодательство РФ. Согласно этому положению, отведение поверхностного стока с промышленных площадок через дождевую канализацию должно исключать поступление в неё производственных сточных вод.

Целью настоящей статьи является обоснование ресурсосберегающей технологии повышения экологической безопасности водоснабжения энергоисточников ПАО «Мосэнерго». Для достижения поставленной цели авторами предлагается усовершенствованная ресурсосберегающая технология регенерации натрий-катионитного фильтра в замкнутом режиме функционирования. Принцип действия предлагаемой технологии заключается в том, что после исчерпания рабочей обменной емкости катионита одного из

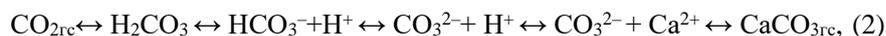
рабочих фильтров, его регенерируют восстановленным регенерационным раствором соли с концентрацией 3-5 % в режиме совмещенного взрыхления-регенерации. Этот режим предполагает пропуск восстановленного регенерационного раствора соли через слой регенерируемого катионита снизу вверх, т.е. по направлению движения воды, создаваемому в режиме взрыхляющей промывки. Сначала его пропускают со скоростью восходящего потока в пределах 3-4 м/ч, после чего скорость повышают до 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. 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, увеличивают до 14 м/ч, уровня, определяемого нормируемой интенсивностью взрыхляющей промывки катионита 4 л/(м²·с) [2]. Образующийся в этом случае на выходе из регенерируемого фильтра отработанный регенерационный раствор, помимо избытка поваренной соли NaCl и продуктов регенерации катионита (CaCl₂ и MgCl₂), естественно содержит измельченный катионит и взвешенные вещества, задерживаемые в слое катионита за фильтроцикл.

Весь объем отработанного регенерационного раствора, как образовавшийся в процессе взрыхления-регенерации катионита, так и вытесненный отмывочной водой, направляют на известково-содовое умягчение.

В этом процессе 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:



где, CO_{2ac} – атмосферный углекислый газ; CO_{2гс} – углекислый газ в гидросфере;

CaCO_{3гс} – карбонат кальция в гидросфере; CaCO_{3лс} – карбонат кальция в литосфере.

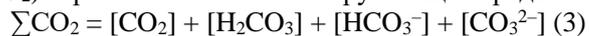
Исходя из принципа Ле-Шателье, равновесие в представленной схеме (2) сдвигается влево при удалении углекислого газа из водной среды или увеличении количества ионов водорода H⁺, что ведет к переходу карбонатов CO₃²⁻ и гидрокарбонатов HCO₃⁻ в углекислый газ. Эта закономерность работает и обратную сторону: уменьшение количества ионов



Далее восстановленный регенерационный раствор, содержащий образовавшийся в процессе реагентного умягчения по реакции (2) хлорид натрия, после освобождения от продуктов реакции, направляют в цикл восстановления обменной емкости катионита, замыкая цикл рециркуляции регенерационного раствора.

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 строительной отрасли для утилизации при производстве и получении строительных материалов или изделий (к примеру, кладочных растворов, силикатного кирпича, межкомнатных стеновых панелей и т.п.). Тем самым обеспечивается долгосрочное захоронение в построенных зданиях, удаляемых из умягчаемой воды ионов жесткости в виде карбоната кальция, т.е. секвестрацию углекислого газа атмосферы.

Следует отметить, что включение в состав технологии натрий-катионирования ресурсосберегающего компонента, а именно процесса известково-содового умягчения ОРР, обеспечивает ей химическую взаимосвязь с карбонатной системой равновесий гидросферы, поскольку карбонатные ионы, принимающие участие в реакции (2), как известно [3] входят в состав суммы компонентов (ΣCO₂) карбонатной системы окружающей среды:



При этом общее подвижное равновесие в окружающей среде, отражающее взаимодействие её компонентов с гидросферой, атмосферой и литосферой, изображают схемой [3]:

водорода H⁺ приводит к распаду H₂CO₃ на гидрокарбонаты HCO₃⁻ и карбонаты CO₃²⁻. Поэтому любое увеличение в любой части гидросферы содержания катионов кальция и карбонатных анионов по реакциям (1) и (2) сдвигает представленное выше подвижное равновесие (2) вправо и вызывает рост концентрации CaCO_{3гс} в водной среде. Если при этом создается пересыщение водной среды карбонатом кальция, как это происходит в результате известково-содового умягчения ОРР, то оно ведет к выделению твердой фазы карбоната кальция из водной среды, что

свидетельствует об увеличении содержания этого соединения ($\text{CaCO}_{3\text{лс}}$) в литосфере и тем самым о поглощении атмосферного углекислого газа. В рассматриваемом случае его поглощение происходит в количестве эквивалентном общей жесткости отработанных регенерационных растворов, сбрасываемых сейчас в канализацию ПАО «Мосэнерго».

Что касается отмывочных вод, образующихся в процессе натрий-катионирования умягчаемой воды, то после выхода из фильтра их собирают в накопительной емкости для усреднения концентрации вымываемых из слоя катионита остаточных количеств отработанного регенерационного раствора. 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. 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 хлоридов (наиболее активных в коррозионном отношении анионов воды) в пермеате, по крайней мере, не превышало их 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.

На данном этапе цикл отмывки пока не нельзя назвать замкнутым. Это связано с тем, что в процессе обратноосмотического опреснения отмывочных вод, помимо пермеата который используется для отмывки катионита, образуется концентрат с содержанием солей 12–18 г/л. С таким солесодержанием его нельзя утилизировать путем смешения с отработанным регенерационным раствором перед известково-содовым умягчением из-за опасности разбавления восстановленного регенерационного раствора ниже регламентируемых концентраций. В связи с этим концентрат, образующийся на стадии обратноосмотического опреснения отмывочных вод, рекомендуется подвергнуть дополнительному концентрированию электродиализом. Для этого электродиализ следует осуществлять без рециркуляции рассола в камерах концентрирования электродиализатора. Тогда в них образуется рассол максимально возможной концентрации. Последняя определяется количеством воды, которую переносят ионы с собой через мембраны. По мере образования концентрат солей отводят из нижней части камер концентрирования электродиализатора самотеком и собирают в

рассольном баке электродиализной установки. Опытные-промышленные испытания показали, что в результате электродиализа отмывочных вод с содержанием солей 8–12 г/л в указанном режиме 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 диализат смешивают с отмывочной водой для утилизации оставшихся в нем солей, а рассол же с концентрацией солей 120–130 г/л направляют на смешение с ОРР уже 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.

Углубленная оценка ресурсосберегающего потенциала изложенной выше технологии проведена на примере перевода систем регенерации натрий-катионитных фильтров на всех районных теплоэлектростанциях (РТЭС), а также районных (РТС) и квартальных (КТС) тепловых станциях ПАО «Мосэнерго» в замкнутый режим эксплуатации. В её основу положена экономия потребления городской питьевой воды, используемой на собственные нужды натрий-катионитных фильтров, и сбрасываемой, как было сказано выше, в составе минерализованных сточных вод в централизованные системы водоотведения ГУП «Мосводосток». Оценку расхода минерализованных сточных вод, образующихся в процессе эксплуатации водоподготовительных установок, рассматриваемых энергоисточников, производили по следующему алгоритму. На первом этапе по справочным данным [4] определяли расход воды на одну регенерацию каждого стандартного натрий-катионитного фильтра, установленного на каждой из двенадцати РТС, после чего рассчитывали расход воды на регенерацию каждого установленного фильтра в сутки. Для этого по справочным данным [3] прогнозировали число регенераций натрий-катионитных фильтров в сутки n по формуле:

$$n = 24 \text{Жо} \text{QNa} / \text{W} \text{EрNa} \quad (3)$$

где, Жо – общая жесткость умягчаемой воды, г-экв/м³; QNa – расход умягчаемой воды, м³/ч; W – объем катионита, м³; EрNa = 765 г-экв/м³ – расчетная величина рабочей обменной способности катионита КУ-2-8, которую рассчитывали по формуле:

$$\text{EрNa} = \alpha \varepsilon \beta \text{NaEP} - 0,5q \text{Жо}, \quad (4)$$

здесь, $\alpha \varepsilon = 0,67$ – коэффициент эффективности регенерации катионита; $\beta \text{Na} = 0,68$ – коэффициент, учитывающий снижение обменной способности катионита катионами натрия; EP = 1700 г-экв/м³ – полная обменная способность катионита КУ-2-8; $q = 6 \text{ м}^3/\text{м}^3$ – удельный расход воды на отмывку катионита; 0,5 – доля умягчения отмывочной воды.

Затем, зная число регенераций и шифр каждого стандартного фильтра в составе водоподготовительных установок энергоисточников, по справочным данным [2] вначале определяли расход воды на одну его регенерацию, после чего

путем умножения на n уже рассчитывали суточный расход воды, необходимый для регенерации каждого стандартного фильтра ($Q_{сут}$). Т.е., по сути, определяли искомый расход минерализованных сточных вод, образующихся при эксплуатации энергоисточников ПАО «Мосэнерго».

В конечном итоге расчеты показали, что перевод технологии водоподготовки натрий-катионированием на всех районных теплоэлектростанциях (РТЭС), а также районных (РТС) и квартальных (КТС) тепловых станциях ПАО «Мосэнерго» (их названия даны в приложении) в ресурсосберегающий режим эксплуатации позволит поглощать около 4750 кг/сут атмосферного углекислого газа и обеспечит экономию более 590 тыс. м³ в год питьевой воды. При этом сумму, которая в перспективе может поступить в бюджет ПАО «Мосэнерго» за счет снижения потребления воды из городского водопровода, исходя из тарифов на услуги водоснабжения акционерного общества "Мосводоканал" на питьевую воду в 2021 году 43,57 руб./м³, можно оценить в размере около 27,5 млн. руб. в год. С учетом же тарифов на услуги водоотведения ГУП "Мосводосток" (23,3 руб./м³), эта сумма превысит 40 млн. руб. в год.

Приложение. Перечень энергоисточников ПАО «Мосэнерго», водоподготовительные установки которых приняли участие в расчетах:

РТЭС «Курьяново» 150 м³/ч, РТЭС «Люблино»

100 м³/ч, РТС «Бабушкино-1» 50 м³/ч, РТС «Волхонка-ЗИЛ» 70 м³/ч, РТС «Жулебино» 150 м³/ч, РТС «Коломенская» 100 м³/ч, РТС «Красная Пресня» 150 м³/ч, РТС «Крылатское» 200 м³/ч, РТС «Кунцево» 210 м³/ч, РТС «Ленино-Дачное» 70 м³/ч, РТС «Нагатино» 50 м³/ч, РТС «Нагатино» 50 м³/ч, РТС «Некрасовка» 100 м³/ч, РТС «Ново-Московская» 50 м³/ч, РТС «Отрадное» 100 м³/ч, РТС «Переяславская» 50 м³/ч, РТС «Перово» 100 м³/ч, РТС «Ростокино» 50 м³/ч, РТС «Рублево» 50 м³/ч, РТС «Теплый Стан» 100 м³/ч, РТС «Чертаново» 100 м³/ч, РТС «Южное Бутово» 150 м³/ч, КТС «Мелитопольская» 90 м³/ч, КТС «Северная» 45 м³/ч, КТС-11 50 м³/ч, КТС-18 22 м³/ч, КТС-405 20 м³/ч, КТС-54 50 м³/ч. Суммарная проектная производительность ВПУ подпитки теплотрассы перечисленных энергоисточников составляет 2427 м³/ч.

Список литературы

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Липовских В.М., Рубашов А.М. Защита от внутренней коррозии трубопроводов водяных тепловых сетей. - М.: Энергоатомиздат, 1999. - 248 с.: ил.
2. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. - М.: Энергия, 1976. - 288 с.: ил.
3. Алекин О.А. Основы гидрохимии: Учеб. пособие для вузов - Ленинград: Гидрометеиздат, 1970. - 444 с.

УДК 546.95

Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Ситников И.А., Ситников А.В.

КАВИТАЦИОННОЕ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ВОДЫ

Курбатов Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; kurbatov@muctr.ru

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ситников Илья Алексеевич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Ситников Алексей Викторович – старший преподаватель кафедры ФН7 (электротехника и промышленная электроника)

ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»

Россия, Москва, 105005, 2-ая Бауманская ул., д.5, стр.1

В рамках работы была предложена и апробирована безреагентная технология обеззараживания воды, основанная на применении гидродинамической кавитационной обработки. Проведена экспериментальная оценка обеззараживающего эффекта кавитационной обработки модельных растворов, полученная путем внесения в природную воду модельной смеси микроорганизмов. Определены минимальные гидродинамические характеристики процесса кавитационной обработки. Подтверждена высокая обеззараживающая эффективность применения кавитационной обработки для обеззараживания.

Ключевые слова: кавитационная обработка, очистка воды, обеззараживание

CAVITATION WATER DISINFECTION

Kurbatov A.Yu.¹, Vetrova M.A.¹, Sitnikov I.A.¹, Sitnikov A.V.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Bauman Moscow State Technical University

As part of the work, a reagent-free technology for water disinfection was proposed and tested, based on the use of hydrodynamic cavitation treatment. An experimental evaluation of the disinfecting effect of cavitation treatment of model solutions, obtained by introducing a model mixture of microorganisms into natural water, has been carried out. The minimum hydrodynamic characteristics of the cavitation treatment process have been determined.

The high disinfection efficiency of the use of cavitation treatment for disinfection has been confirmed.

Key words: cavitation treatment, water purification, disinfection

Введение

В настоящее время процессы обеззараживания природных вод имеют не только высокую актуальность, но и стратегическое значение. Основными методами обеззараживания природных вод являются реагентные методы. В последнее время замечен рост интереса к наиболее перспективным безреагентным методам обеззараживания природных вод. Безреагентные методы очистки воды не изменяют химического состава обрабатываемой воды и при этом не оказывают вредного или раздражающего воздействия на организм человека[1].

Одним из распространенных методов безреагентного обеззараживания природных вод является применение ультрафиолета с двумя бактерицидными длинами волн — 254 и 185 нм. Ультрафиолетовое излучение длиной 254 нм проникает в ДНК клетки микроорганизма, находящегося в воде, тем самым прекращая процесс его воспроизводства (дезактивация). Ультрафиолетовое излучение длиной 185 нм способно разлагать молекулы органических веществ, содержащихся в обрабатываемой воде.

Применение ультрафиолетового облучения для обеззараживания природных вод не оказывает влияние на органолептические свойства воды. Помимо

положительных эффектов применения ультрафиолетового излучения существуют и отрицательные стороны процесса, приводящие к снижению эффективности обеззараживания, а именно:

- необходимость периодической чистки поверхности защитных трубок от слоя экранирующего световой поток.
- традиционные ультрафиолетовые лампы низкого давления малоэффективны при уничтожении спорообразующих бактерий, вирусов, грибов, водорослей и плесени.

Все указанные недостатки существенно замедляют процесс внедрения подобных технологий, что в свою очередь диктует необходимость поиска новых высокоэффективных методов обеззараживания. В качестве альтернативы ультрафиолетовому обеззараживанию можно отметить кавитационную обработку воды [2, 4, 5].

Впервые, о влиянии интенсивного воздействия ударных волн на бактерии типа Сальмонеллы или E-colic целью уменьшения их численности было отмечено на первой Пан-Американской конференции по акустике, проходившей в мексиканском городе Канкун. Ученый-физик Ахим Лоске из Национального независимого университета Мексики сообщил, что его исследования были одними из первых, которые на

практике показали губительное действие ударных волн на микробов. Лоске считал, что одновременное воздействие высоковольтного разряда и мельчайших кумулятивных струй жидкости при схлопывания кавитационных микропузырьков, возникших как результат высоковольтного разряда между двумя электродами в воде, как раз и вызывает гибель бактерий[3].

В Советское время ещё в работах Борткевича С.В., Кострова С.А. и других сотрудников Научного центра нелинейной волновой механики и технологии РАН (например, в статье "Применение волновой технологии для улучшения СОЖ", опубликованной в "Вестнике машиностроения", N 6, 1988 г., стр. 56-58) отмечалось положительное влияние процесса гидродинамической обработки на устойчивость к биодegradации смазочно-охлаждающих жидкостей. Деструктивное воздействие ультразвуковых волн на микроорганизмы в дальнейшем привело к идее изучения воздействия ударных волн на бактерии.

Экспериментальная часть

Несомненным преимуществом гидродинамической кавитации является более целесообразным для обработки большого объема воды, не говоря уже об организации процесса проточной обработки воды. Создание кавитационных явлений с разрывом сплошности потока гидродинамическим способом в обрабатываемой воде возможно 2-мя способами:

1. резкое изменение давления потока жидкости за счет сужения-расширения элементов трубопровода
2. обтекание потоком воды твердых поверхностей с большой скоростью

В обоих перечисленных случаях скорость потока обрабатываемой воды должна быть не ниже 23-27 м/с. При этом, на эффективность кавитационной обработки не влияет ни мутность, ни солевой состав воды, ни цветность (содержание органических соединений).

Явление кавитации в потоке обрабатываемой воды приводит к расщеплению молекул воды в локальных точках схлопывания кавитационных пузырьков, что способствует изменению ее физико-химических свойств (увеличение рН, электропроводности, числа свободных ионов и активных радикалов, структуризации и активации молекул).

В процессе кавитационной обработки разрушаются коллоиды и частицы, внутри которых могут содержаться бактерии. В следствии такого воздействия болезнетворные микроорганизмы лишаются защиты перед другими химическими и физическими воздействиями. Бактерицидное действие явления кавитации прямо пропорционально ее интенсивности, скорости потока и числу ступеней возбудителей кавитации.

Основным элементом создания явления кавитации в обрабатываемой воде является гидродинамический генератор кавитации (ГДГК), схематично представленный на рисунке 1.

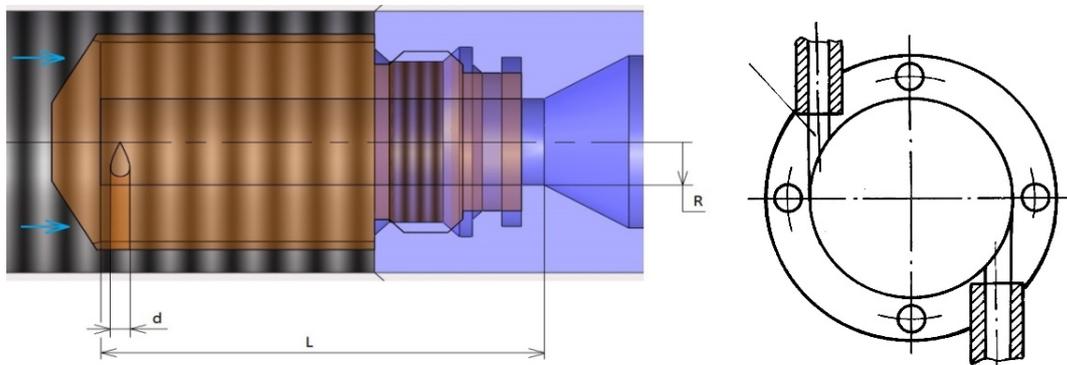


Рис. 1. Схема гидродинамического генератора кавитации с основными геометрическими параметрами

d – диаметр каналов рабочей камер; R – радиус рабочей камеры; L – длина рабочей камеры.

Проходящая через ГДГК обрабатываемая вода закручивается благодаря тангенциальным каналам и при достаточной скорости потока по оси его закручивания возникает «разрыв сплошности», приводящий к возникновению кавитационных явлений в обрабатываемой воде.

Схематично, проточный процесс кавитационной обработки природных вод можно представить следующим образом (рис. 2).

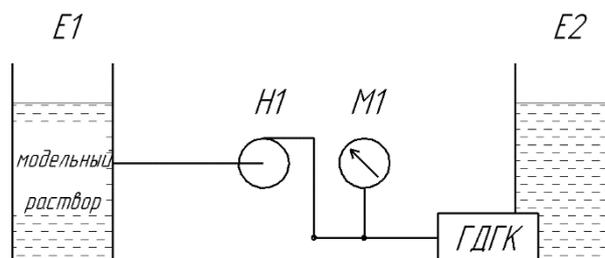


Рис. 2 – Гидравлическая «проточная» схема кавитационной обработки природных вод
E1 и E2 – емкости с обрабатываемой водой, H1 – насос повышения давления, M1 – манометр, ГДГК – гидродинамический генератор кавитации

В настоящей статье исследовалось бактерицидное воздействие ударных акустических волн, генерируемых в обрабатываемом потоке жидкости за счет создания явления кавитации, на бактерий E-coli, Листерии моноцитогенной и Сальмонеллы, содержащиеся в обрабатываемой воде.

Методика эксперимента: приготовленный модельный раствор, содержащий указанные виды микроорганизмов, подавался насосом на вход в тангенциальные каналы гидродинамического

кавитатора. Скорость жидкости при этом составляла 27-29 м/с.

В результате было замечено, что наличие кавитационных пузырьков, появившихся в воде при прохождении через ГДГК, существенно влияет на жизнестойкость микроорганизмов, значительно ее снижая. Данные по анализу начального модельного раствора и прошедшего кавитационную обработку представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ п/п	Измеряемый параметр	Ед. измерения	Метод проведения анализа	Значение ДО обработки	Значение ПОСЛЕ обработки	Норматив по СанПиН 2.1.5.980-00
1	Общие колиморфные бактерии (ОКБ)	КОЕ/100мл	метод мембранной фильтрации	$7,5 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^3$	≤ 500
2	Термотолеранты еколиморфные бактерии (ТКБ)	КОЕ/100мл	метод мембранной фильтрации	$4,7 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^3$	≤ 100
3	Колифаги (бактериальные вирусы)	БОЕ/100мл	титрационный метод	54	н/о	≤ 100

Из данных таблицы 1 видно, что уже после одного цикла обработки модельного раствора воды с помощью ГДГК количественное содержание микроорганизмов уменьшается как минимум на порядок. Бактерицидное действие ударных волн зависит от многих факторов, в том числе и от типа микроорганизмов.

Интенсивное воздействие ударных волн на бактерии типа Сальмонеллы или E-coli могут уменьшить их численность в тысячи раз. Воздействие кумулятивных струй жидкости при схлопывании кавитационных микропузырьков также вызывает гибель бактерий. На основании полученных данных был сделан вывод, что метод кавитационного обеззараживания жидкостей можно эффективно применять при очистке природных и сточных вод или санации воды бассейнов.

Помимо процессов обеззараживания кавитационные явления можно использовать для разрушения органических загрязнений, препятствующих световому воздействию внутри модуля очистки. Наиболее эффективным методом уничтожения патогенной микрофлоры может выступать сочетание различных способов физического воздействия на обрабатываемую жидкость, Совместное применение кавитации, ультрафиолетового облучения, насыщение жидкости озоном или кислородом может дать синергетический эффект и многократно увеличивает эффективность деструкции органических веществ и обеззараживания воды.

При сравнении экономических затрат отдельных методов на очистку условной единицы объема питьевой воды кавитационные явления оказывается самым дешевым способом. Затраты на

кавитационную обработку составляют **162**, УФ-обработку - **261**, хлорирование - **482**, озонирование - **1600** условных единиц.

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (Заявка К-2020-015)

Список литературы

- Gimranov F.M., Belyaev A.N., Flegentov I.V., and Suslov A.S. "Hydrodynamic cavitation as an ozonation process intensification method in food technologies". Bulletin of Kazan Technological University, vol. 15, No. 8, 2012, p. 292-294
- Sun M, X., Liu, J., Ji, L., Wang, G., Zhao, S., Yoon, J. Y., & Chen, S. (2020). A review on hydrodynamic cavitation disinfection: The current state of knowledge. Science of The Total Environment, 139606. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139606.
- Якушин Р.В., Колесников В.А., Бабусенко Е.С., Бродский В.А., Соловьева И.Н., Перфильева А.В., Головина В.А. Перспективы обеззараживания воды воздействием искрового и барьерного разрядов Химическая и биологическая безопасность, том 1, № 1, с. 92-100.
- Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Джессу Л.И.С., Ветрова М.А. Гидродинамическая обработка природной воды// Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 43-45.
- Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Калякина Г.Е. Безопасный и эффективный метод обработки природной воды// Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 54-56.

УДК 574.5

Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Захарова Д.С., Ситников И.А.

КОМПЛЕКСТАННАЯ ОБРАБОТКА БАЛАСТНЫХ ВОД

Курбатов Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; kurbatov@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Захарова Дарья Сергеевна – студент 4 курса бакалавриата, кафедры промышленной экологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Ситников Илья Алексеевич – ассистент кафедры процессов и аппаратов химической технологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье приведен обзор экологических и экономических проблем переноса балластных вод, используемые в судоходстве. Рассмотрены возможные методы очистки и предотвращения заражения чужеродными микроорганизмами разрушающими морскую экосистему.

Ключевые слова: кавитационная обработка, очистка балластных вод, обеззараживание

CAVITATION WATER DISINFECTION

Kurbatov A.Yu., Vetrova M.A., Zakharova D.S Sitnikov I.A.

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

The article will provide an overview of the environmental and economic problems of the transfer of ballast waters used in shipping. Possible methods of purification and prevention of infestation by alien microorganisms that destroy the marine ecosystem are considered.

Key words: cavitation treatment, ballast water treatment, disinfection

Введение

Балластные воды играют важную роль в сохранении экологического баланса на планете, зависящего от состояния водных экосистем, основной угрозой для которых является неконтролируемое перемещение различных колоний микроорганизмов по поверхности мирового океана. Попадая в новую среду, организмы из водного балласта оказываются в незнакомой окружающей среде. Перевезенная балластными водами колония микроорганизмов может нанести значительный ущерб экологическому балансу региона (инвазия), за счет бесконтрольного размножения, влияя на экосистему в целом.

С целью получения возможности регламентирования процессов перемещения балластных вод по просторам вод мирового океана в 2004 году была одобрена Международная конвенция по контролю и управлению судовыми балластными водами и осадками - ИМО. Для соответствия требованиям конвенции, судовладельцам необходимо выполнить ряд условий, одним из которых является установка на судах систем управления балластными водами (СУБВ). Эти системы должны обеспечивать в сбрасываемых балластных водах минимальную концентрацию жизнеспособных нежелательных организмов и микробов, требуемую стандартом качества балластных вод с использованием механических, физических, химических или биологических методов очистки и обеззараживания.

При выборе метода обработки балластных вод необходимо учитывать следующим основные критерии:

- соответствие нормам безопасности;
- соответствие нормам экологичности;
- соответствие экономичным возможностям;
- обеспечение высокого уровня эффективности [1].

На мировом рынке СУБВ достаточно широко представлены как улучшенные версии более ранних систем, так и новые, учитывающие опыт эксплуатации продукции других марок (в том числе Российского производства). При этом отметим, что с учетом максимально жестких требований Береговой охраны США, одобрено менее 10 систем. К примеру, Российский морской регистр (РС) проводит типовое одобрение систем управления судовыми балластными водами, рассмотрение и одобрение судовых Планов по управлению балластными водами. Большинство СУБВ разработаны и устанавливаются на морские суда, но установка требуется и на суда смешанного (рекаморе) плавания (Российский речной регистр). К иностранным системам СУБВ, устанавливаемым на отечественные суда относятся системы Optimarin (Норвегия), Alfa Laval (Швеция), Sunrui (Китай), Ecochlor, Inc (США), HYDE GUARDIAN (США) и др. К отечественным разработкам СУБВ можно отнести разработки ЗАО «ЦНИИ судового машиностроения», ЗАО «НПО ЛИТ», ООО «НПО ЭНТ», ООО «Винета» и др.[2,3].

При этом полную ответственность за работоспособность системы несет судовладелец, т.к. наличие сертификата одобрения не гарантирует бесперебойную работу системы на всех судах или во всех ситуациях.

При установке СУБВ необходимо учитывать:

- конструктивные особенности судна с возможностью физического размещения
- энергопотребление системы;
- эксплуатационные характеристики с удобством пользования;
- стоимость самой системы;
- объем и стоимость модернизации системы судна;
- сроки изготовления;
- сроки одобрения регистром.

Основная часть

Перспективными направлениями в обработке балластных вод являются безреагентные методы, способные в ближайшие годы постараться решить актуальную проблему создания и серийного производства отечественных судовых систем обезвреживания балластных вод для оснащения судов отечественной постройки, большая часть которых была спроектирована и введена в эксплуатацию еще в СССР.

Основными распространенными направлениями безреагентной обработки балластных вод является:

- ультрафиолетовое облучение
- кавитационная обработка (акустическая или гидродинамическая)
- электроимпульсное воздействие
- плазмохимическое воздействие

Каждый из представленных методов в отдельности имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее распространённый метод безреагентного обеззараживания воды - ультрафиолетовое воздействие (длины волн – 254 и 185 нм), также имеет свои недостатки, существенно снижающие эффективность обеззараживания, а именно:

- биообрастание (формирование колоний непатогенных светолюбивых микроорганизмов на поверхности кварцевых трубок, в которых находятся ультрафиолетовые лампы)
- соляризация (образование микрокристаллической и аморфной фаз нерегулярного состава на тех же поверхностях).

Так же выяснилось, что ультрафиолет не способен обеспечить полного обеззараживания. Традиционно применяющиеся для обработки воды ультрафиолетовые лампы низкого давления малоэффективны при уничтожении спорообразующих бактерий, вирусов, грибов и водорослей.

В случае применения кавитационных процессов бактерицидное действие прямо пропорционально ее интенсивности, кратности или времени обработки. На эффективность кавитации не влияет ни мутность, ни солевой состав

обрабатываемой воды, ни цветность. Интенсивное воздействие ударных волн при схлопывания кавитационных микропузырьков вызывает гибель бактерий типа Сальмонеллы и E-coli, вегетативных форм дрожжей и плесеней, а также патогенных микроорганизмов группы кишечной палочки, уменьшая их численность в сотни раз. При сравнении экономических затрат различных методов кавитационного обеззараживания большого объема воды гидродинамическая кавитация оказывается более рентабельным методом, в сравнении с акустической. Но и здесь есть определённые недостатки. Размер кавитационного факела всегда оказывается небольшим, а потому обеззараживаемую воду необходимо пропускать через него несколько раз.

Наиболее перспективными безреагентными методами обработки балластных вод видится процесс, основанный на совместном применении гидродинамических кавитационных устройств с другими безреагентными методами обработки[4-6].

Метод гидродинамической кавитации с УФ обработкой

Балластная вода изначально подвергается кавитационной обработке, с дроблением бактериальных кластеров на более мелкие элементы, приводя к разрушению микроорганизмов и преобразованию органических фаз. После обработанная вода подвергается ультрафиолетовому излучению, способствующему полной утрате микроорганизмами способности к воспроизводству. Кавитационные процессы препятствуют биообрастанию и соляризации поверхности защитных трубок ультрафиолетовых ламп. Таким образом, одновременно происходит ряд процессов, поддерживающих непрерывное обеззараживание балластных вод до момента их сброса или замены.

Метод гидродинамической кавитации с электроимпульсной обработкой

Электроимпульсная обработка воды обеспечивает дополнительное воздействие ударных волн, вызванных импульсными электрическими разрядами. Формируемый электрический разряд с помощью подвижных электродов осуществляется за счет импульсного источника электроэнергии. Кратковременность электрического импульса позволяет реализовать такую ударную волну, толщина фронта которой меньше размера микроорганизмов, приводящей к механическому уничтожению микроорганизма. Благодаря гидродинамической кавитации процесс обработки может быть осуществлен проточно.

Отдельный интерес представляет применение гидродинамического метода в сочетании с воздействием электромагнитных полей. При этом в процессе такой обработки реализуется гидродинамический волновой процесс, способствующий интенсивному парообразованию с последующей конденсацией, а оставшаяся часть воды

(рассол) под воздействием комбинации высокочастотных электромагнитных и гидродинамических волн способна активно выделять кристаллическую соль из раствора.

Метод гидродинамической кавитации с плазмохимической обработкой

Технология плазмохимической обработки воды основана на деструктивном методе (внесение химических изменений в структуру и состав молекул примесей). Физический принцип метода основан на обработке разрядом $V=400-800$ вольт микропористой жидкости. Во время работы разряда создаются акустические и ударные волны в микропористой среде, схожие по сути с процессами, происходящим в атмосфере во время дождя и грозы. При этом происходит не только уничтожение микрофлоры, но и разрушение химических загрязнений органического и неорганического характера различного происхождения и концентраций (от миллиграммов до граммов на литр) [7].

Балластная вода обрабатывается холодной плазмой газового разряда (**20-300 тор**) на тонкой пленке (толщиной **0.3-1.5 мм**), стекающей по вертикальной стенке электрода (катода или анода). В качестве газовых разрядов применяются несамостоятельный тлеющий или комбинированный разряды с предварительной ионизацией. Разряд зажигается в парах воды и остаточного воздуха. Далее вода проходит кавитационную обработку, насыщаясь кислородом до концентрации, выше равновесной при данной температуре. При этом органические соединения окисляются до углекислого газа и воды, а соли тяжелых металлов переходят в карбонаты и выпадают в осадок [8].

Применение и использование кавитационных процессов в комплексе с другими известными безреагентными методами дисбактеризации и сепарации балластных вод может позволить разработать высокоэффективную технологию и оборудование, отвечающие новым ужесточенным требованиям Конвенции и Соглашению по Управлению Водяным балластом Международной морской организации (ИМО).

Такая технология будет иметь ряд неоспоримых преимуществ:

- Обработка без применения химикатов.

- Возможность использования в зонах, где приливы и отливы обеспечивают высокую нагрузку взвешенного осадка в воде.
- Быстрая обработка балластных вод при высоком расходе.
- Возможность автоматической очистки без остановки работы.
- Независимость процесса обработки балластных вод от высокого содержания наносов (> 600 мг/л).
- Простота монтажа и эксплуатации на судах разных типов.

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (Заявка К-2020-015)

Список литературы

1. Международная конвенция о контроле судовых балластных вод и осадков и управлении ими. - СПб.: ЗАО ЦНИИМФ, 2005. - 120 с.
2. Балластные проблемы — [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://seamensway.com/ru/articles/ballastnye-problemy> Богданов И. И. Геоэкология с основами биогеографии: учеб. пособие. 2-е изд., стер. М.: Флинта, 2011.- 210 с.
3. Бродский А. К. Общая экология: Учебник для студентов высших учебных заведений / А. К. Бродский. — М.: ИЦ Академия, 2010. — 256 с.
4. Гальперин, М. В. Общая экология: Учебник / М. В. Гальперин. — М.: Форум, 2012. — 336 с.
5. Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Джессу Л.И.С., Ветрова М.А. Гидродинамическая обработка природной воды//Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 43-45.
6. Аверина Ю.М., Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Калякина Г.Е. Безопасный и эффективный метод обработки природной воды// Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 1 (197). С. 54-56.
7. Короновский Н. В., Брянцева Г. В., Ясаманов Н. А. Геоэкология: учеб. пособие. 2-е изд., стер. М.: Изд. центр «Академия», 2013. — 376 с.
8. Маврищев В. В. Общая экология. Курс лекций: Учебное пособие / В. В. Маврищев. — М.: НИЦ ИНФРА-М, Нов. знание, 2013. — 299 с.

УДК 000.00

Куценко А.С., Ермоленко Б.В.

ЗАДАЧА ВЫБОРА НАПРАВЛЕНИЙ ИНВЕСТИРОВАНИЯ СРЕДСТВ В РАЗВИТИЕ ГАЗОНЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Куценко Андрей Сергеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; kutsenkoa@mustr.ru.

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена задача развития газонефтехимической промышленности на основе ископаемого органического сырья, высвобождающегося в результате замещения традиционной топливной энергетики генерирующими объектами, использующими возобновляемые источники энергии.

Ключевые слова: газонефтехимическая промышленность, возобновляемая энергетика, инвестирование средств, постановка задачи

THE TASK OF SELECTING INVESTMENT DIRECTIONS IN THE DEVELOPMENT OF THE GAS AND PETROCHEMICALS INDUSTRY

Kutsenko A.A.¹, Ermolenko B.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the problem of developing the gas and petrochemical industry based on fossil organic raw materials released as a result of the replacement of traditional fuel energy by generating facilities using renewable energy sources.

Key words: gas and petrochemical industry, renewable energy, investment, problem statement

В мировом секторе генерации электроэнергии происходят глобальные изменения, на смену ископаемому топливу приходят возобновляемые источники энергии (ВИЭ), такие как энергия солнца, ветра, воды, тепла земли. У традиционной энергетики с ее ограниченными ископаемыми ресурсами имеются альтернативы, чем не могут похвастаться производители полиэтилена, полипропилена, полистирола, изделий из пластмасс и многие другие газо- и нефтехимические предприятия. Сокращение запасов нефти и газа в результате их интенсивного энергетического использования поставят в недалеком будущем под угрозу обеспеченность населения и различных отраслей национальной экономики в продукции газонефтехимии.

Своевременные инвестиции государства и крупных газо- и нефтедобывающих компаний в развитие возобновляемой энергетики позволит экономить значительные объемы нефти и газа и использовать часть сэкономленного ценного химического сырья для производства полимерной и другой продукции с существенно более высокой добавочной стоимостью, чем исходное сырье. Развитие возобновляемой энергетики в Российской Федерации и других странах мира повлечет за собой инвестирование средств в разные по экономической, социальной экологической эффективности высокотехнологичные направления переработки нефти и газа. Важнейшей проблемой в

этом случае является обоснование эффективности выбора направлений инвестирования средств как в объекты ВИЭ, так и в объекты газо- и нефтехимии. Если рассматривать, в частности, полимеры и изделия из них, то экспорт полимеров в большинстве стран почти в 4 с лишним раза превышает экспорт изделий из них. Максимальными возможностями по эффективному производству и экспорту полимеров и других продуктов из нефти и газа обладают страны со значительными запасами этих видов органического сырья. Именно этим странам необходимо в первую очередь пересмотреть свою инвестиционную и торговую политику. И большинство стран экспортеров нефти и газа, прекрасно осознавая это, активно инвестируют средства в собственную переработку добываемых углеводородов, стремясь уйти от сырьевого экспорта, максимально используя для своего экономического развития дарованное им природой стратегическое преимущество в виде недорогих ископаемых ресурсов.

Ниже представлены сведения об объемах добычи, экспорта, импорта и потребления природного газа (ПГ) в странах мира в 2019 году по данным Статистического Ежегодника мировой энергетики 2020 [1]. Информация приведена для 12 стран с максимальными значениями этих показателей в мировом рейтинге (табл. 1).

Таблица 1. Производство, экспорт, импорт и потребление природного газа в 2019 году в странах с максимальными показателями в этих видах деятельности

№ п/п	Производство		Экспорт		Импорт		Потребление	
	Страна	Млрд м ³	Страна	Млрд м ³	Страна	Млрд м ³	Страна	Млрд м ³
1	Соединенные Штаты	951	Россия	-248.7	Китай	123.3	Соединенные Штаты	877
2	Россия	740	Норвегия	-113.3	Япония	103.2	Россия	501
3	Иран	240	Австралия	-87.7	Германия	89.3	Китай	304
4	Канада	183	Соединенные Штаты	-54.2	Италия	70.6	Иран	226
5	Китай	175	Канада	-53.4	Мексика	56.2	Канада	129
6	Катар	173	Алжир	-42.7	Южная Корея	51.8	Япония	108
7	Австралия	139	Нигерия	-27.9	Турция	44.7	Саудовская Аравия	98
8	Норвегия	118	Малайзия	-24.2	Франция	44.0	Германия	95
9	Саудовская Аравия	98	Индонезия	-20.4	Великобритания	39.3	Великобритания	80
10	Алжир	90	Узбекистан	-20.3	Испания	36.0	Мексика	77
11	Туркменистан	83	Иран	-13.8	Индия	32.6	Объединенные Арабские Эмираты	75
12	Египет	70	Казахстан	-13.7	Тайвань	20.0	Италия	74

К сожалению, соответствующей статической информации об объемах неэнергетического использования природного газа по странам мира найти не удалось. Однако, из табл. 1 видно, что доля продаваемого Российской Федерацией на экспорт переработанного ПГ крайне высока и достигает 33,3%. По данным Росстата и Федеральной таможенной службы, экспорт природного газа в 2020 году понизился примерно на 8% и достиг 199,2 млрд м³ на общую сумму 25247,5 млн долларов США [2]. В 2020 году мировые цены на природный газ сократились вдвое относительно уровня начала 2019 г., что связано и с ходом пандемии. Российские нефтехимические компании столкнулись с аналогичными проблемами,

По данным Минэнерго России [3] объем переработки газа в нашей стране в 2019 году составил 81,3 млрд м³ или около 11% от объема его добычи с ростом за последние 10 лет всего на 2,5% от объема переработки. Природный газ является ценным сырьем для производства многих товаров. Газовое сырье, пройдя первую ступень обработки, на которой происходит его осушка и очистка, разделяется на фракции, которые имеют разный состав и агрегатное состояние. Первая из таких фракций – метановая, она поступает на перерабатывающие предприятия, а также подается в газопровод, после чего используется конечным потребителем в качестве топлива для энергетических установок. Данная фракция также используется и на бытовые нужды граждан. На ГХК расшифровать из метановой фракции получают синтез-газ, который может быть использован для получения моторного топлива, метанола, который, в свою очередь, служит сырьем для производства

большого спектра продукции. Также метан используется для производства аммиака, применяемого в качестве различных удобрений. Вторым видом продукции, поступающей с ГПЗ является широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ). ШФЛУ представляет собой смесь сжиженных углеводородных газов (пропана и бутана) и более тяжелых углеводородов (С₅ и выше). На ГХК из нее получают этилен и пропилен, из которых, в дальнейшем, получают важнейшие полимеры – полиэтилен и полипропилен. Для производства каучуков используются индивидуальные углеводороды, такие как этан, пропан, бутан и пентан, также выделяют из ШФЛУ. Сжиженный природный газ – также продукт, выпускаемый ГПЗ, это сырье является высокоперспективным, поскольку открывает новые возможности доставки и расширяет границы для экспорта. Гелий, используемый в высоких технологиях, например, при изготовлении медицинского оборудования и магнитных подушек, при конструировании ядерных реакторов и космических спутников, также выпускается ГПЗ.

Ключевым фактором является то, что на каждой стадии переработки рентабельность продукции увеличивается. Так на выходе с газоперерабатывающего завода она составляет 133%, а продукция гозохимических комбинатов имеет этот показатель на уровне 400-500% [4]. Таким образом Россия экспортирует ценное сырье, которое потом закупается обратно с высокой добавленной стоимостью.

В настоящее время в России функционирует 12 крупных ГПЗ, которые обеспечивают 93% всей переработки. Важно отметить, что по разным оценкам перерабатывается, только около 10 -15% всего добытого газа. Таким образом, Россия недостаточно использует свой газовый потенциал. Проблемы отрасли связаны с технологической стагнацией, основные производственные мощности, созданные СССР, многие предприятия имеют устаревшее оборудование, также Россия никак не развивала данную в 90-х годах XX века, так как находилась в глубоком экономическом и политическом кризисе [5].

Полимеры относятся к наиболее важным видам продукции из газового и нефтяного сырья. Обеспеченность внутреннего рынка основными типами полимеров пока остается на низком уровне. К их крупнейшим производителям относятся: ООО «СИБУР Тобольск»; НПП «Нефтехимия»; ПАО АНК «Башнефть»; ООО «Полиом»; ПАО «Нижнекамскнефтехим»; ООО «Томскнефтехим»; ПАО «Уфаоргсинтез»; ООО «Ставролен» [6]. Общий объем производства основных крупнотоннажных полимеров в 2019 году составил порядка 8700 тыс. тонн, однако этого недостаточно для удовлетворения внутреннего спроса. Рынок крупнотоннажных полимеров, растущий ежегодно более чем на 4%, в 2020 году наряду с другими отраслями промышленности столкнулся с полномасштабным кризисом.

Россия импортирует полимерную продукцию, отношение импорта к экспорту представлены в Таблице 2. Россия имеет отрицательное сальдо между импортом и экспортом, что свидетельствует о недостаточной обеспеченности внутреннего рынка. Важно отметить, что товарная структура импорта включает в себя в основном марки пластика высокого качества.

Таблица 2. Экспорт и импорт полимерной продукции Российской Федерации [2].

год	Пластмассы и изделия из них		
	Стоимость, млн долл. США		
	2010	2018	2019
Экспорт	2 168	3 184	3 051
Импорт	8 701	9 752	9 851

Спрос на полимерные материалы стабилен и растет, так как они имеют повсеместное распространение: от упаковочного материала до применения в медицине, а текущее развитие технологий не может предоставить адекватных альтернатив. Несмотря на статус одной из крупнейших нефтегазодобывающих стран, доля России на мировом рынке полимеров остаётся непропорционально низкой. Увеличение производства полимерной продукции требует инвестиций в производственные капиталы предприятий, квалифицированных трудовых ресурсов и обеспеченность сырьем и

инфраструктурой. В настоящее время ведущие компании, совместно с государством, проводят модернизацию производств, реализуются новые проекты, например, проект строительства Амурского ГПЗ, который станет самым мощным в стране. После запуска в конце 2019 года комплекса «Запсибнефтехим» (ПАО «Сибур Холдинг») в Тобольске экспорт России полимеров в первичных формах в 2020 году вырос на 74% и составил 2,61 млн т.

Однако, внутреннее потребление многих из полимеров в 2020 году значительно снизилось на фоне общего экономического спада. При этом стоит отметить выросшее потребление полистирола общего назначения

и ударопрочного полистирола, применяемого для производства бытовой техники и электроники, эмульсионного ПВХ, сырья для линолеумов и обоев, и поликарбоната, имеющего широкий спектр назначений, от конструкционных материалов до медицины. Структура потребления полимеров на территории Российской Федерации представлена на рис. 1 [7]

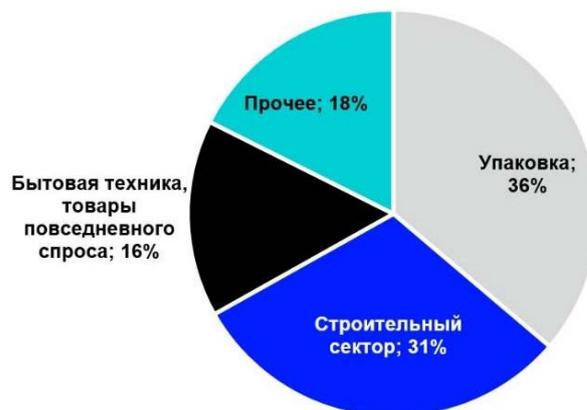


Рис. 1. Структура потребления полимеров в России в 2020 г.

Увеличение объемов и глубины переработки газа и нефти не только расширит товарную структуру экспорта России и резко увеличит доходы от него, но и позволит обеспечить внутренние рынки качественной, востребованной и более дешевой отечественной продукцией, т.е. решит проблему импортозамещения. Для ее решения с одновременным сдерживанием темпов потребления ценного ископаемого химического сырья необходимо обеспечить переход от преимущественного энергетического использования органического топлива к активному развитию возобновляемой «зеленой» энергетики. Наряду с отказом от использования ископаемых углеводородов – ценнейшего сырья для нефте- и газохимической промышленности такой переход приведет к: уменьшению локального загрязнения окружающей среды, снижению уровня загрязнения атмосферного воздуха парниковыми газами, сокращению техногенного потребления пресной воды,

увеличению уровня энергетической безопасности и надежности энергоснабжения, уменьшению затрат на транспортировку топлива в удаленные и труднодоступные районы и тарифов на энергию для конечных потребителей.

Важнейшим экономическим стимулом к инвестированию средств в объекты возобновляемой энергетики является резкое снижение стоимости электроэнергии на основе ВИЭ. По данным Международного агентства по возобновляемым источникам энергии (IRENA) [8] в период с 2010 года по 2019 год затраты на производство электроэнергии солнечными фотоэлектрическими панелями сократились на 82%. Использование концентраторов солнечной энергии потребовало меньших эксплуатационных затрат на 47%. На наземных электрических станциях себестоимость

электроэнергии понизилась на 39%, на офшорных – на 29%. 56% вступивших в эксплуатацию в 2019 году новых крупных электростанций, использующих ВИЭ, затраты на производство электроэнергии были ниже, чем при сжигании даже самого дешёвого ископаемого топлива - угля.

Россия обладает достаточным потенциалом для реализации технологий возобновляемой энергетики на своей территории. По оценочным данным на 2016 год технический потенциал на территории России составил 37151 млн. тонн условного топлива в год [9]. В Таблице 3 приведены результаты расчета электроэнергетического, теплоэнергетического, топливного, газового, нефтяного, угольного потенциалов ресурсосбережения и экологических потенциалов для России в целом.

Таблица 3. Результаты оценки топливного, электроэнергетического, теплоэнергетического, газового и нефтяного потенциалов ресурсосбережения ВИЭ на территории Российской Федерации

Вид потенциала	Ветер	Солнце	Биоресурсы	Геотермальные	Низкопотенциальное тепло	Малые реки	Всего
Топливный потенциал, млн т/г	5891,2	30060,7	1090,4	92,9	15,2	0,2	37150,8
Электроэнергетический потенциал, млрд кВт·ч/г	17100,9	87747,7	2893,3	246,6	40,4	0,6	108029,4
Теплоэнергетический потенциал, млн Гкал/г	39645,0	202293,0	5776,5	492,3	80,6	1,2	248288,6
Газовый потенциал ресурсосбережения, млрд м ³ /г	5105,1	2596,9	1024,9	87,3	14,3	0,2	8828,7
Локальный экологический газовый потенциал, млн т СО-экв./г	1061,9	5401,8	154,9	15312,5	2158,0	35,8	24124,9
Глобальный экологический газовый потенциал, млн т СО ₂ -экв./г	10210,1	51938,0	1489,5	147229,2	20749,5	344,4	231960,7
Нефтяной потенциал ресурсосбережения, млн т/г	4119,8	21021,5	762,5	65,0	10,6	0,2	25979,6
Локальный экологический нефтяной потенциал, млн т СО-экв./г	5374,8	27425,7	484,1	77504,7	10923,0	181,3	121893,6
Глобальный экологический нефтяной потенциал, млн т СО ₂ -экв./г	12900,5	65826,4	1882,0	186024,6	26217,1	435,2	293285,8

Аналогичные потенциалы оценены для солнечной и ветровой энергетики на всей территории России в узлах сетки с шагом 1⁰ (61 км), а для остальных ВИЭ применительно к существующим территориально-административным единицам – субъектам федерации, районам и населенным пунктам. Информация о потенциалах ВИЭ является основой для эколого-экономического обоснования инвестирования средств в объекты генерации энергии этого типа.

Задача выбора оптимальных направлений инвестирования средств в развитие газонефтехимической промышленности и

возобновляемой энергетики может быть сформулирована как задача **определения**

- видов объектов, объемов и графиков инвестирования финансовых средств в развитие газонефтехимии и возобновляемой энергетики;
- технико-экономических характеристик подлежащих инвестированию проектов строительства газонефтехимических предприятий и электрических станций на основе ВИЭ;
- объемов потребления нефти и газа на нужды газо- и нефтехимии;
- ассортимента и объемов производства продукции газонефтехимической отрасли;

– соотношений между объемами внутреннего потребления и экспортом продукции российских газонефтехимических предприятий;

– количества производимой энергии возобновляемыми источниками, **обеспечивающих**

максимум интегрального экономического эффекта (чистого дисконтированного дохода)

при наличии ограничений на

- возможности использования нефти и газа;
- потребности в продукции газо- и нефтехимии внутри страны и на мировом рынке;
- потребности в электрической и тепловой энергии;
- различные потенциалы возобновляемых источников энергии на территории различных регионов Российской Федерации;
- уровень загрязнения окружающей среды;
- наличие собственных и заемных финансовых средств для инвестирования в проекты развития;
- другие ресурсы.

При построении соответствующих экономико-математических моделей и использование эффективных программных продуктов, имеющихся на рынке, сформулированная выше задача может быть успешно решена.

Список литературы

1. Enerdata. Статистический Ежегодник мировой энергетики 2020. Природный газ. Потребление. [Электронный ресурс] URL: <https://yearbook.enerdata.ru/natural-gas/gas-consumption-data.html> (дата обращения 28.05.2021)
2. Федеральная служба государственной статистики. Внешняя торговля. [Электронный ресурс] URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/11193> (дата обращения: 23.05.2021)
3. Министерство энергетики Российской Федерации. Переработка газа. Об отрасли. Основные показатели. <https://minenergo.gov.ru/node/1216>
4. Артюнов В.С. Газохимия как альтернатива экспорту сырья // «Нефтегазовая Вертикаль». - 2013. - №11. - С. 54-58
5. И. А. Голубева. Газоперерабатывающие предприятия группы "Газпром" // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - №1. - С. 18 – 26
6. Сегодняшняя ситуация и перспективы рынка полипропилена. [Электронный ресурс] URL: <https://www.simplexnn.ru/newspolymer2/1064> (дата обращения 23.05.2021)
7. Refinitiv. Итоги 2020 года полимерного рынка России. URL: <https://www.refinitiv.ru/blog/market-insights/itogi-2020-goda-polimernogo-rynka-rossii/> (дата обращения 28.05.2021)
8. IRENA 2020, Renewable Power Generation Costs in 2019, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN 978-92-9260-244-4.
9. Ермоленко Б.В., Ермоленко Г.В., Проскуракова Л.Н. Насколько высок технически реализуемый потенциал ВИЭ в России? Наиболее перспективные регионы для развития ветровой, солнечной и малой гидрогенерации, биоэнергетики // ТЭК России. – 2017. - № 9. - С. 22-27

УДК 621.039.736

Куценко А.С., Любушкин Т.Г., Рубин Е.М.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Куценко Андрей Сергеевич, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии
Любушкин Тимофей Геннадьевич, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии
Рубин Егор Максимович, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии, email: egor.rubin@list.ru

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

В наши дни атомная энергетика сталкивается с большим количеством проблем, относящихся к различным уровням функционирования и управления атомными электростанциями. Среди таковых: отработанное ядерное топливо, представляющее собой отходы первого класса опасности; небезопасность или недостаточная эффективность работы реакторов; сложности, связанные с психологическим состоянием персонала и управления им. В статье приведены потенциальные решения некоторых из проблем.

Ключевые слова: атомная энергетика, реакторы на быстрых нейтронах, свойство естественной безопасности, РБМК, отработанное ядерное топливо, радиоактивные отходы, искусственный интеллект, регистрация биопараметров

PROMISING SOLUTIONS IN THE FIELD OF NUCLEAR ENERGY

Kutsenko A.S., Lyubushkin T.G., Rubin E.M.

Today, the nuclear power industry faces a large number of problems related to the various levels of operation and management of nuclear power plants. Among them: spent nuclear fuel, which is a waste of the first class of danger; insecurity or insufficient efficiency of the reactors; difficulties associated with the psychological state of the personnel and their management. The article provides potential solutions to some of the problems.

Key words: nuclear energy industry, fast-neutron reactors, natural safety properties, RBMK, fulfilled nuclear fuel, radioactive wastes, artificial intelligence, bioparameters registration

Рост численности населения и промышленного производства ведет к увеличению объемов потребляемой энергии. Несмотря на активно развиваемые направления альтернативной энергии в настоящее время только ядерная энергия может удовлетворять актуальные и перспективные объемы потребляемой энергии.

Актуальность атомной энергетики велика, так как ее использование позволяет получать огромное количество электроэнергии, с минимальным (при условии штатной работы) уровнем воздействия на окружающую среду (далее ОС). Основное негативное воздействие предприятий ядерно-энергетического цикла на ОС происходит вследствие аварийных ситуаций, а также в процессах обращения и захоронении ОЯТ. Таким образом, для минимизации воздействия на ОС, необходимо искать решения по обращению с ОЯТ и уменьшения шансов возникновения аварийных ситуаций.

Атомная энергетика в своем современном виде имеет ряд серьезных проблем, среди которых можно выделить:

1. технологическую составляющую, связанную с устройством реакторов;
2. проблему обращения с отработанным ядерным топливом (далее ОЯТ);

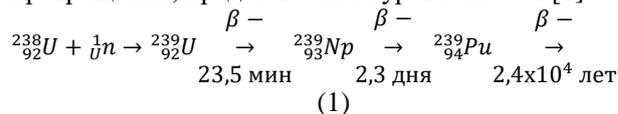
организационная структура управления станцией и персоналом. Развитие и внедрение инновационных технологий и решений позволит развить отрасль и сделать атомную энергетику эффективнее и безопаснее и, как следствие, более привлекательной для вложений со стороны государства и частных инвесторов.

Решения в области технологических решений

Наиболее перспективным направлением решения данной проблемы с точки зрения авторов является переход от реакторов типа РБМК к реакторам нового типа на быстрых нейтронах.

Реакторы на "быстрых" нейтронах

Основное отличие реакторов на быстрых нейтронах по сравнению с реакторами на тепловых нейтронах заключается в применяемом теплоносителе. С целью снижения «тормозящего» нейтроны эффекта традиционный теплоноситель – воду, заменяют на перспективный расплав натрия. Замена материала теплоносителя позволит нейтронам покидать активную зону реактора и проникать в специально оборудованную зону воспроизведения, заполненную отработанным ядерным топливом или обедненной урановой рудой. При попадании нейтронов в частицы урана-238 происходит цепочка превращений, представленная уравнением 1 [1]:



Плутоний-239, который становится продуктом вышеприведенной цепочки превращений, может быть использован в качестве свежего ядерного топлива, которое может быть применено, как в реакторах на быстрых нейтронах, так и на традиционных тепловых реакторах. Важной особенностью такой технологии является то, что реактор может производить топлива больше, чем

потребляет, поэтому их также называют бридерами, то есть размножителями.

Модернизация РБМК

На данный момент реакторы типа РБМК, как морально устаревшие, так и не безопасные, постепенно выводятся из эксплуатации. Авторами работы представляется наиболее перспективным провести реконструкцию классических реакторов оборудованных первоклассной системой биологической защиты, взяв за основу другой канальный реактор – CANDU. Основным отличием советских РБМК от канадских CANDU является двухконтурная система работы. Преобразование РБМК в двухконтурный реактор позволит дополнительно повысить их технологическую безопасность, отсрочить срок их выведение из эксплуатации и, связанные с этим, капитальные затраты [2].

Реакторы со свойством естественной безопасности [3]

На данный момент в России реализуется проект реактора типа БРЕСТ-ОД-300. Главная особенность реакторов данного типа - безопасность. Повышение уровня технологической безопасности обусловлено применением негорючего теплоносителя, ввиду чего становится практически невозможным тепловой взрыв. В качестве теплоносителя в реакторах типа БРЕСТ-ОД-300 выступает свинец. Применение свинца в качестве теплоносителя позволяет использовать быстрые нейтроны, избежать повышения давления в активной зоне и аварийных ситуаций. Основное преимущество свинца перед натрием его химическая инертность по отношению к воде (в отличие от натрия) ввиду чего полностью исключена возможность образования горючих газов и воспламенение смеси.

Решения в области обращения с отходами

Пиролиз и пирогидролитическая переработка отходов ионообменных смол [4]

Применение ионообменных смолы основная часть процесса подготовки теплоносителей и очистки водных сред. В ходе эксплуатации полимерные ионообменные смолы накапливают значительное количество радиоактивных элементов, достаточное для отнесения их к среднеактивным радиоактивными отходами (далее РАО). Фирмы NUKEM Technologies и NG K разработали технологию пиролиза отработанных ионообменных смол в реакторе с шариковой минеральной загрузкой (иммобилизация радионуклидов), а рабочая температура процесса (около 500°C) обеспечивает полную локализацию радионуклидов цезия в твердом остатке. Несомненным преимуществом данной технологии является значительное снижение нагрузки на концентрационные (выпарные) установки, и в ряде случаев позволяет полностью отказаться от них. Вопрос целесообразности утилизации или традиционного захоронения смол в настоящее время остается дискуссионным. Основной вклад в радиоактивность ионообменных смол вносят изотопы

с относительно не большим периодом полураспада ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr , а ежегодное образование отходов составляет примерно 3-10 м³ отработавших ионообменных смол с одной станции. Основным компонентом конечного продукта («пиролизата» или золы) является углерод. Подача в реактор пиролиза водяного пара обеспечивает почти полное удаление углерода (пирогидролитическая переработка), при этом в составе золы остаются только неорганические компоненты.

Установка "Плутон": плазменно-пиролизическая переработка твердых РАО [5]

Плазменная технология позволяет эффективно перерабатывать смешанные отходы сложного состава с получением продукта, который не содержит органические материалы и не теряет свою химическую стойкость и механическую прочность в течение десятков и сотен лет. Органическая часть радиоактивных отходов подвергается пиролизу в печи шахтного типа с производительностью 200-250 кг/час в условиях недостатка кислорода, в то время как процесс плазменно-пиролизической переработки шлака проводится в окислительной атмосфере, что способствует полному уничтожению органических компонентов шлака и получению более однородного продукта. Нагрев до высоких температур производится благодаря использованию дуговых плазмотронов постоянного тока, разработанных на ГУП МосНПО «Радон». Главными преимуществами являются высокая экологичность выбросов и возможность утилизации отходов различного состава. Содержание ПХДД/ПХДФ (полихлорированные дибензо-пары-диоксинов и полихлорированные дибензофураны соответственно) в отходящих газах на выходе системы газоочистки установки «Плутон» не превышает 0,014-0,02 нг/м³ на устье дымовой трубы при суммарном для обеих групп ПДК_{сс(пхдд+пхдф)}=0,5 мкг/м³ [5].

Решение в области управления станцией и персоналом

Использование искусственного интеллекта.

Надежность человека-оператора является важнейшим показателем безопасной эксплуатации АЭС. Ошибки могут совершаться при проведении проверок работоспособности, технического обслуживания, на этапе управления аварией и т.д. Причиной 70% катастроф являются неправильные действия или низкая надежность персонала и только 30% - отказ оборудования, неблагоприятное воздействие внешних факторов и др. Решением данного вопроса является использование искусственных нейронных сетей (ИНС). Нейронная сеть в отличие от обычной программы действует не только в соответствии с заданными алгоритмами и формулами, но и на базе прошлого опыта. Искусственная нейронная сеть как технология обучения в отличие от тренажеров и программ имеет следующие преимущества:

- может оценивать эффективность решения поставленной задачи на основе своего опыта, и рекомендовать более эффективные пути решения,

- может моделировать ранее не происходившие ситуации
- способна анализировать большое количество данных для дальнейшего обучения персонала,
- может оценивать обучающегося по многим факторам, что позволит более полно диагностировать его умения, поможет при обучении максимально приблизиться к реальным процессам, проверить не только знания обучаемого, но и его способность к профессиональному мышлению и быстрому реагированию [6].

Дистанционные и неконтактные технологии регистрации биопараметров оперативного персонала.

Работа оперативного персонала АЭС сопряжена с наличием особых условий, связанных с высокой вероятностью возникновения стрессовых ситуаций и состоянием психической напряженности. К основным негативным факторам относят монотонность работы в условиях ожидания сигнала к экстренным действиям; высокая ответственность за принимаемые решения; переработка больших объемов информации в штатных и не штатных ситуациях [7]. Психограмма оперативного персонала АЭС включает в себя следующий набор характеристик: оперативное реагирование на прогрессивное нарастание количества сигналов, перманентная готовность к экстренным действиям, устойчивость к монотонной деятельности, переключаемость внимания, оперативная зрительная память, способность воспринимать несколько источников информации, задатки педантичности, высокий уровень автоматизации навыков, помехоустойчивость при выполнении целевой деятельности. Для исследования этих характеристик были использованы следующие методики [8]: Тест на индивидуальный профиль функциональных асимметрий головного мозга (тест ИПФА); Тест функциональной подвижности; Тест силы нервной системы и уравновешенности нервных процессов.

Заключение

Учитывая общие мировые тенденции, связанные с ростом численности населения и сопутствующего увеличения объемов промышленного производства и потребления электрической энергии, можно утверждать, что развитие атомной энергетики является необходимым для удовлетворения будущих энергетических потребностей.

Вышеописанные решения в перспективе могут значительно повысить техноферную безопасность и экономическую привлекательность атомной отрасли, как для государственных, так и для частных инвестиций. Усиление техноферной

безопасности, эффективности и мощности АЭС поможет не только снизить уровень страха населения перед атомной энергетикой, но и удовлетворить его энергетические потребности.

Список использованной литературы

1. Жизнин С.З. Тимохов В.М. Экономические аспекты некоторых перспективных ядерных технологий за рубежом и в России//Вестник МГИМО университета.: М. – 2015. – № 6(45). – С. 284-297.
2. Analysis of CANDU6 Reactor Station Blackout Event Concomitant With Moderator Drainage. Dupleac, D. 2, Bucharest : UPB scientific Bulletin, 2016, Vol. 78. ISSN 2286- 3540.
3. Драгунов Ю.Г., Лемехов В.В., Смирнов В.С., Чернецов Н.Г. Технические решения и этапы разработки реакторной установки БРЕСТ-ОД-300//Атомная энергия.: М. – 2012. – Т. 113. – № 1. – С. 58-64.
4. Брэлер Г., Сламечка Р., Канда М., Мацузак С. Пиролиз и пиролиз гидролиз отработанных ионообменных смол [электронный ресурс]: журнал. – Режим доступа: <https://www.atomic-energy.ru/technology/45950>
5. Полканов М.А. Установка "Плутон": плазменно-пиролитическая переработка твердых РАО [электронный ресурс]: журнал. – Режим доступа: <https://www.atomic-energy.ru/technology/39770>
6. ГН 2.1.6.014-94. 2.1.6. Коммунальная гигиена. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха. Предельно допустимая концентрация (ПДК) полихлорированных dibензодиоксинов и полихлорированных dibензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы" (утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 22.07.1994 N 7)
7. Медведев В. Д., Романова Н. Р., Инновационные компьютерные технологии повышения квалификации персонала АЭС / Социально-коммуникационные проблемы в энергетике. ИГЭУ, г. Иваново - С. 87
8. Бондарович П. С., Сайгак С. С. Мультифакторный анализ профессионально важных качеств при компьютерной психодиагностике оперативного персонала АЭС // Вестник университета гражданской защиты МЧС Беларуси. - 2019. -Т3, №3. - С. 324-333.
9. Алюшин М. В., Алюшин А. В., Андрюшина Л. О., Колобашкина Л. В., Пшенин В. В. Дистанционные и неконтактные технологии регистрации биопараметров оперативного персонала как средство управления человеческим фактором и повышения безопасности АЭС // Глобальная ядерная безопасность. - 2013. - №3(8). - С. 69-77.

УДК 577.113.083

Лисакович П.В., Красноштанова А.А., Боровкова Е.К.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА РНК ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Лисакович Полина Вадимовна, студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; lisakovich-polina@mail.ru

Красноштанова Алла Альбертовна, доктор химических, доцент, профессор кафедры биотехнологии; aak28@yandex.ru ;

Боровкова Елизавета Константиновна – магистрант 1 курса кафедры биотехнологии; lisaborovkova@mail.ru

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

*В данной работе был осуществлен подбор условий кислотного и щелочного гидролиза РНК, полученной из биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*. Была подобрана оптимальная концентрация гидролизующего агента, температура процесса и его продолжительность.*

Ключевые слова: нуклеиновые кислоты, РНК, гидролиз, содержание нуклеиновых кислот по А. С. Спирину.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF RNA HYDROLYSIS IN YEAST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Lisakovich P.V., Krasnoshtanova A.A., Borovkova E.K

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

*In this work, the conditions for acid and alkaline hydrolysis of RNA obtained from the biomass of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* were selected. The optimal concentration of the hydrolyzing agent, the temperature of the process and its duration were selected.*

Keywords: nucleic acid, RNA, hydrolysis, the content of nucleic acids according to A. S. Spirin

Введение

Рибонуклеиновая кислота является важным биологически активным соединением, которое участвует в преобразовании генетической информации, кодируемой ДНК, в белки. РНК выделяют из растительного, животного и микробного сырья.

Главная функция нуклеиновых кислот в организме - поддерживать и стимулировать процессы активации и обновления клеток всех тканей и органов. В настоящее время существует несколько групп препаратов на основе нуклеиновых кислот: «Ферровир», «Полидан», «Натрия нуклеоспермат», «Плацентес-интерго», «Дезокстнат» и др. [1]. Наиболее известным препаратом является «Деринат» - натриевая соль низкомолекулярной нативной ДНК, полученной из молок лососевых рыб [2]. «Нуклеинат натрия» - является препаратом микробного происхождения и представляет собой натриевую соль РНК, полученную гидролизом дрожжей с последующей очисткой нуклеиновых компонентов. Препарат может быть назначен при различных заболеваниях, сопровождающихся снижением защитной функции иммунитета [3]. «Ридостин» - препарат рибонуклеиновых кислот, полученный из лизата дрожжей – используется в качестве иммуномодулятора, интерферогена, противовирусное, противомикробное, противоопухолевое действие [4].

Синтетические полинуклеотиды представляют собой искусственно синтезированные фрагменты РНК. Данные лекарственные средства способны моделировать первичный и повторный иммунные ответы, индуцировать интерфероногенез и противоопухолевый иммунитет [5]. Синтетические препараты ДНК и РНК различного происхождения считаются перспективными терапевтическими и иммуномоделирующими агентами, так как имеют широкий спектр общебиологических эффектов. Таким образом, производные нуклеиновых кислот имеют важное практическое значение, однако, способы их выделения и очистки достаточно сложны и многостадийны.

Ключевой стадией процесса получения олигонуклеотидов и нуклеозидов является гидролиз РНК, поэтому целью данной работы является подбор условий кислотного и щелочного гидролиза дрожжевой РНК.

В качестве объекта исследования в работе использовали РНК дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, выделенную по ранее разработанной технологии [6]. Щелочной и кислотный гидролиз проводили при температурах 90°C и 120°C. Концентрацию продуктов гидролиза нуклеиновых кислот определяли путем осаждения негидролизованной РНК 5%-ной трихлоруксусной кислотой с последующим определением концентрации нуклеиновых компонентов в надосадочной жидкости методом Спирина [7].

Экспериментальная часть

На начальном этапе исследовали процесс щелочного гидролиза РНК. В качестве параметров, оказывающих влияние на процесс, были выбраны концентрация гидроксида натрия, которую варьировали в интервале 10-30%, температура (90°C и 120°C), продолжительность процесса, которую варьировали в интервале 60 - 180 мин. Во всех экспериментах концентрация дрожжевой РНК составляла 15 г/л. По окончании гидролиза растворы РНК охлаждали до комнатной температуры и определяли концентрацию продуктов гидролиза

вышеописанным способом, по полученным данным рассчитывали степень гидролиза РНК. Результаты экспериментов представлены в табл. 1

Таким образом, оптимальными условиями щелочного гидролиза РНК, обеспечивающими выход продуктов гидролиза не менее 40%, являются: концентрация гидроксида натрия - 30% масс., продолжительность процесса 60 мин, температура 90°C.

Далее аналогично вышеизложенному исследовали процесс кислотного гидролиза РНК. Результаты экспериментов представлены в табл. 2.

Табл. №1 Эффективность щелочного гидролиза препарата РНК

Номер пробы	Кислота	Время, мин.	Температура, °С	Выход продукта гидролиза, %
1	HCl конц.	60	115	10,25
2	HCl конц.	60	90	9,52
3	HCl конц.	120	115	14,40
4	HCl конц.	120	90	11,64

Табл. №2 Эффективность кислотного гидролиза препарата РНК

Номер пробы	Концентрация NaOH, %	Время, мин.	Температура, °С	Выход продукта гидролиза, %
1	10	60	115-120	20,54
2	10	60	90	14,40
3	10	120	115-120	15,73
4	10	120	90	9,66
5	10	180	115-120	16,56
6	10	180	90	9,70
7	20	60	115-120	20,54
8	20	60	90	14,40
9	20	120	115-120	15,73
10	20	120	90	9,66
11	20	180	115-120	16,56
12	20	180	90	9,70
13	30	60	115-120	20,54
14	30	60	90	41,46
15	30	120	115-120	6,96
16	30	120	90	15,06
17	30	180	115-120	20,04
18	30	180	90	8,14

Из представленных данных видно, что выход продуктов в случае кислотного гидролиза РНК существенно ниже, чем в случае щелочного, что может быть обусловлено разрывом N-гликозидных связей при воздействии высоких температур и концентраций кислоты. В щелочной среде такой процесс не происходит, т.к. РНК под действием щелочной среды гидролизует до нуклеотидов, которые в свою очередь, расщепляются с образованием нуклеозидов и остатков фосфорной кислоты.

Заключение

Установлено, что наибольший выход продуктов гидролиза РНК наблюдается при использовании в качестве гидролизующего агента 30%-ного раствора гидроксида натрия, температуры 90°C, продолжительности процесса 60 мин. Дальнейшие исследования будут направлены на подбор условий гидролиза, обеспечивающий выход олигонуклеотидов выше 40%.

Список литературы

1. Федянина Л. Н. и др. Лекарственные препараты и биологически активные добавки к пище на основе нуклеиновых кислот различного происхождения //Тихоокеанский медицинский журнал. – 2007. – №. 4 (30).
2. Применение Дерината в педиатрии: Пособие для практикующих врачей / Под ред. А.И. Кусельмана. – М.–Тверь: Триада, 2008. – 88 с
3. Павлова И. Н., Конопацкова О. М., Пшеничная Е. И. Иммунологические показатели у больных раком молочной железы при включении в схему комбинированного лечения нуклеината натрия //Медицинский альманах. – 2009. – №. 3.
4. Применение ридостина для лечения вирусных и бактериальных инфекций и перспективы использования при заболеваниях неинфекционной природы – Сборник материалов «Круглого стола» научной конференции. – Бердск. 1998. С. 82
5. Засеева М.Э., Заболотнева Т.Н., Неёлова О.В. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7-2. – С. 88-88
6. Биохимическая физика : труды XX ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-вузы и IV симпозиума «Современное материаловедение». Москва, 16–17 ноября 2020 г. – Москва : РУДН, 2021. – 184 с
7. Методическое руководство для практикума по биохимии: Учебнометодическое руководство / Н.С. Сиянова, Т.А. Невзорова, С.Н. Неуструева. – Казань: КГУ, 2008. С. 15.

УДК 628.31

Любушкин Т.Г., Носова Т.И., Кузин Е.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Носова Татьяна Игоревна, магистр 1 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии,
e-mail: nti16041998@gmail.com;

Любушкин Тимофей Геннадьевич, студент 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии

Кузин Евгений Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

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

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

В рамках исследования рассмотрена оценка влияния добавки соединений титана (оксисульфат) на эффективность процесса очистки модельных хромсодержащих сточных вод. Установлено, что использование добавки соединений титана (комплексный железо-титановый коагулянт) позволяет существенно повысить (25 – 40 %) эффективность процесса седиментации и фильтрации коагуляционных шламов для сточных вод с различным уровнем минерализации. Оптимальная добавка оксисульфата титана не превышает 5%, ввиду чего ожидаемая конечная стоимость комплексного реагента возрастет незначительно.

Ключевые слова: коагулянт, гальваническое производство, сточные воды, оксисульфат титана

INFLUENCE OF TITANIUM-CONTAINING REAGENT ADDITION ON THE COAGULATION PROCESS OF GALVANIC WASTEWATER

Lyubushkin T.G., Nosova T.I., Kuzin E.N.,

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

As part of the study, of the addition of titanium compounds (oxysate) on the efficiency of the process of purification of chromium-containing wastewater was evaluated. It was found that the use of additives of titanium compounds (complex iron-titanium coagulant) to maximize the efficiency of the process of sedimentation and filtration of coagulation sludge for wastewater with various degrees of mineralization. The optimal cost of titanium oxysulfate is not higher than 5%, taking into account that the expected final cost of the complex reagent will increase slightly.

Keywords: coagulant, electroplating, wastewater, titanium oxysulfate

Гальваническое производство – основной потребитель чистой, пресной воды и основной источник поступления тяжелых металлов в сточные воды. Именно поэтому вопрос разработки высокоэффективного метода очистки подобных сточных вод остаётся крайне актуальным. В литературных источниках предлагается широкий спектр технологий обезвреживания стоков гальванического производства, однако до сих пор самым распространённым остаётся реагентный метод [1]. Большую часть промывных вод достаточно обработать щелочными реагентами (нейтрализация/осаждение нерастворимых гидроксидов), однако для хромсодержащих стоков подобная очистка будет неэффективной.

Хромсодержащие сточные воды на первом этапе очистки обрабатывают восстановителями, чаще всего металлическим железом и его солями (II) или солями сернистой кислоты. В процессе обработки хорошо растворимый хром (VI) восстанавливается в хром (III), который затем направляется на стадию нейтрализации и осаждения. Повсеместное использование соединений железа (II) обусловлено возможностью работать в широком диапазоне pH, а также относительно невысоким расходом реагента и его низкой стоимостью [2]. Образующиеся соли железа (III) не только переводят хром в плохо растворимую форму, но и являются

коагулянтом, способным приводить к ускоренному осаждению образующихся коллоидных частиц гидроксидов металлов. Сульфиты щелочных металлов распространены значительно меньше, ввиду узкого эффективного диапазона pH и значительного расхода реагентов.

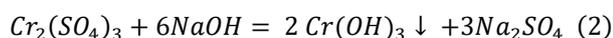
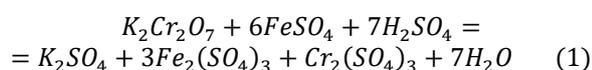
Коагуляция – базовый и высокоэффективный метод очистки воды от дисперсных взвесей, позволяющий укрупнить частицы, повысить скорость и эффективность их седиментации или фильтрации. Популярными коагулянтами в гальванической промышленности считаются соединения трехвалентного железа (сульфаты или хлориды). К сожалению, несмотря на низкую стоимость и достаточно высокую эффективность их применение приводит к образованию значительного количества трудноотделяемого, плохо фильтруемого шлама. Причем на 1 массовую долю гидроксида хрома образуется 3,12 массовых частей нерастворимого $Fe(OH)_3$ [1].

Сегодня весьма перспективным считается применение комплексных коагулянтов, представляющих собой смесь двух или более коагулирующих реагентов. В качестве наиболее перспективной добавки для повышения эффективности традиционных реагентов все чаще упоминают соединения титана. Обладая многочисленными

достоинствами, они уже при крайне низкой дозе способны существенно увеличить эффективность очистки и улучшить седиментационные свойства образующегося шлама [3-6].

Основной целью работы является оценка влияния добавки соединений титана на свойства коагуляционных шламов, образующихся в процессе очистки сточных вод гальванического производства (хромсодержащих сточных вод). Основной задачей исследования было определение оптимальной добавки соединений титана к традиционным коагулянтам и оценка влияния на процессы седиментации и фильтрации осадков.

Объектом исследования являлась модельная вода, с содержанием ионов шестивалентного хрома 100 мг/л. Процесс очистки воды от ионов хрома (VI) соответствует схеме (реакции 1,2).



В заданный объем модельной воды вносили предварительно подобранную дозу сульфата железа (II), а затем вводили модифицирующую добавку соединений титана (оксисульфат титана), в количестве, не превышающем 10 % масс (по TiO_2). Контрольным образцом вступал чистый сульфат железа (II). С целью последующего осаждения нерастворимого осадка гидроксида хрома (III) проводили корректировку pH гидроксидом натрия до слабощелочной среды (pH 8,0-9,0). Процесс очистки проводили на лабораторном флокуляторе фирмы VELP. Стадия быстрой коагуляции – 150 об/мин – 2 мин, стадия хлопьеобразования 10 об/мин – 8 мин, осадок отстаивали в течение 30 мин. Параметрами эффективности процесса коагуляции выступали скорость фильтрации осадка, а также объем осадка. Объем осадка измеряли в мерном цилиндре, а скорость фильтрации оценивали по объему фильтрата при пропускании обработанной воды через фильтр с рейтингом фильтрации 5 мкм в течение 60 секунд. На рисунках 1 и 2 представлены результаты, демонстрирующие влияние добавки оксисульфата титана на параметры процесса коагуляции.

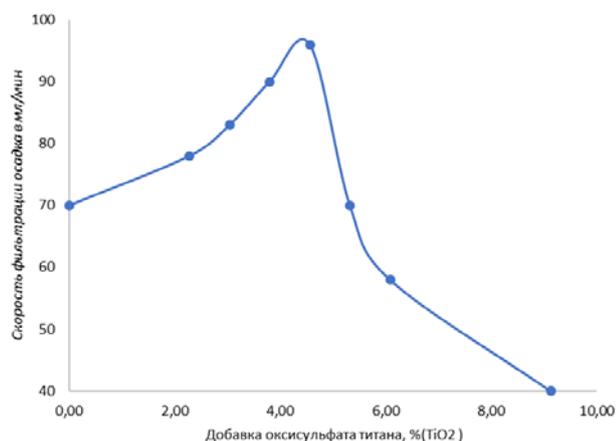


Рис. 1. Влияние добавки соединений титана на скорость фильтрации осадка

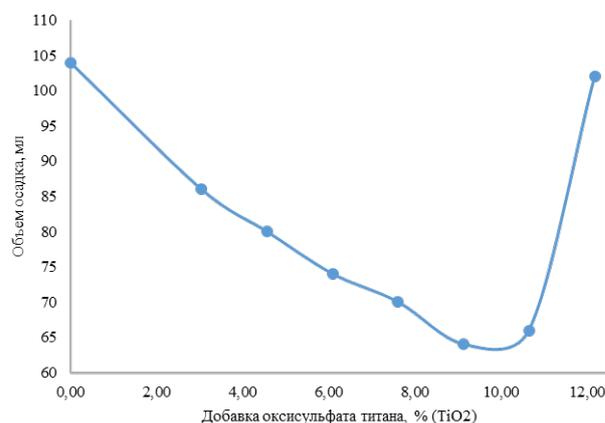


Рис. 2. Влияние добавки соединений титана на объем образующегося осадка

Из данных графика (рис. 1) видно, что добавка оксисульфата титана значительно интенсифицирует процесс фильтрации коагуляционного шлама. Отмечено, что осадок, полученный при добавлении соединений титана, отличается от полученных с использованием классического реагента. Осадок, полученный при использовании добавки оксисульфата титана рыхлым, а его влажность находилась в диапазоне 73 – 75 %. Данные графика (рис. 2) демонстрируют сокращение объемов шлама при использовании титансодержащей добавки. Полученные результаты в первую очередь обусловлены активной поликонденсацией, образующихся продуктов гидролиза оксисульфата титана [7]. Известно, что поверхность частиц гидроксида титана заряжена отрицательно, и при столкновении с положительно заряженным гидроксидом железа (III), происходит процесс зародышеобразования, что дополнительно интенсифицирует процесс коагуляции [8]. При достижении определённой концентрации титансодержащего реагента эффективность коагуляции резко снижается: установлен рост количества образующегося шлама, а также снижение скорости фильтрации осадка. Данное явление, вероятно, связано с явлением перезарядки поверхности коллоидных частиц и их стабилизацией [9].

Согласно результатам экспериментов, оптимальная доза титансодержащей добавки (оксисульфат титана) составляет 4-5% от количества сульфата железа (II), так как именно при данных условиях наблюдается максимальная скорость фильтрации осадка. При этом количество образующегося шлама будет почти в 2 раза ниже, а скорость его фильтрации возрастет на 25 - 40%.

На гальваническом производстве хромсодержащие, кислотно-щелочные и цианистые стоки после первичной обработки направляются в усреднитель, образуя смешанные сточные воды, которые характеризуются высокой минерализацией [10]. В связи с этим было принято решение оценить влияние минерализации воды на процессы седиментации и фильтрации осадков. Исследование проводили с модельной хромсодержащей водой изменяя содержание NaCl. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние ионов Na^+ и Cl^- на процессы отстаивания и фильтрации осадка

Добавка TiOSO_4 , %	0	3,04	4,57	6,09	7,61	9,13	10,65	12,18
Объем осадка при $c(\text{NaCl})=500$ мг/л, см^3	40	46	44	52	36	48	42	40
Объем осадка при $c(\text{NaCl})=250$ мг/л, см^3	34	39	37	44	30	41	36	34
Объем фильтрата при $c(\text{NaCl})=500$ мг/л, см^3	96	112	108	108	114	70	84	88
Объем фильтрата при $c(\text{NaCl})=250$ мг/л, см^3	103	120	116	116	122	75	90	95

Из данных таблиц 1 видно, что высокая минерализация воды приводит к росту скорости фильтрации осадка, а также увеличивает объема образующегося шлама. При этом величина оптимальной добавки оксисульфата титана возрастает примерно в 1,5-2 раза. Сравнение объемов осадка и скорости фильтрации представлены на диаграмме (рис. 3)

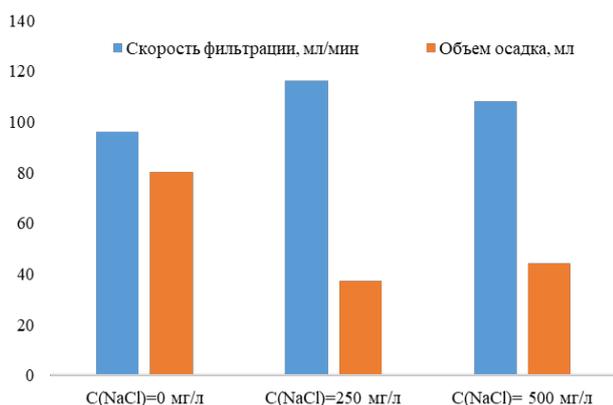


Рис. 3. Оценка влияния минерализации воды на процесс удаления коагуляционного шлама (4,6 % TiO_2)

Вероятнее всего, полученные результаты (диаграмма рис. 3) связаны с изменением числа заряженных частиц в обрабатываемой воде. Высокое содержание солей в стоке приводит к большому сжатию диффузного слоя коллоидных частиц, что благоприятно отражается на эффективности процесса коагуляции [9].

В рамках проведенной работы была установлена возможность использования добавки соединений титана для повышения эффективности коагуляционной очистки сточных вод гальванического производства. Применение оксисульфата титана в качестве добавки к сульфату железа (II) в количестве 4-5 % значительно интенсифицирует скорость фильтрации образующегося осадка (25- 40%) и уменьшает его количество практически вдвое. Подтверждена перспективность использования модифицирующей титансодержащей добавки в сточных водах с высоким солесодержанием. Указанные выше достоинства будут способствовать упрощению процесса удаления шлама, что позволит существенно сократить габариты очистного оборудования и снизить экономические затраты, а очищенная вода может быть использована повторно [11].

В рамках проведенной работы была установлена возможность использования добавки соединений титана для повышения эффективности коагуляционной очистки сточных вод гальванического производства. Применение оксисульфата титана в качестве добавки к сульфату железа в количестве 4-5 % значительно интенсифицирует скорость фильтрации образующегося

осадка (25- 40%) и уменьшает его количество практически вдвое. Подтверждена перспективность использования модифицирующей добавки в сточных водах с высоким уровнем солесодержания. Указанные выше достоинства будут способствовать упрощению процесса удаления шлама, что позволит существенно сократить габариты очистного оборудования и уменьшить стоимостной показатель, а очищенная вода может быть использована повторно [11].

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (Заявка 3-2020-013.)

Список литературы

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. – 302 с.
2. Перельгин Ю. П., Зорькина О. В. Реагентная очистка сточных вод и утилизация отработанных растворов и осадков гальванических производств: учебное пособие. Пенза: Издательство ПГУ, 2013. – 80 с.
3. Кузин, Е. Н., Аверина, Ю. М., Курбатов, А. Ю. и Сахаров, П. А. (2019). Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей. // Цветные металлы, № 10, С. 91-96.
4. Мамченко А. В., Герасименко Н. Г., Пахарь Т. А. Влияние температуры на эффективность процесса коагуляции титанилсульфата и сульфата алюминия // Химия и технология воды. 2011. Т. 33, № 5. С. 530-542.
5. Izmailova N.L., Lorentson A.V., Chernoberezhskii Y.N., Composite coagulant based on titanyl sulfate and aluminum sulfate.// Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. pp. 458-462.
6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.
7. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие Текст. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. - 309 с.
8. Драгинский, В. Л., Алексеева, Л. П. и Гетманцев, С. В. (2005). Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: Научное издание, -576 с.
9. Серпокрьлов, Н. С. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами / Н. С. Серпокрьлов, Е. В. Вильсон, С. В. Гетманцев, А. А. Марочкин - Москва : Издательство АСВ, 2009. - 264 с.
10. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств. М.: Химия.1983 г. – 104 с.
11. Averina J.M., Kaliakina G.E., Zhukov D.Y.,Kurbatov A.Y.,Shumova V.S. Development and design of a closed water use cycle. // 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2019) Bulgaria 2019, vol. 19 of 3.1., pp. 145–152.

УДК 620.92

Ляшик Ю.А., Ермоленко Б.В.

ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Ляшик Юлия Александровна – магистрант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; rock_you_life@mail.ru

Ермоленко Борис Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены проблемы традиционной энергетики и возможности, связанные с использованием водорода как перспективного энергоносителя. Приведены основные понятия водородной энергетики, показана её цель, преимущества, недостатки, а также схема жизненного цикла. Разработана стратегия для сравнительного анализа жизненного цикла различных технологий производства и направлений использования водорода с экологической и экономической точки зрения.

Ключевые слова: водород, водородная экономика, водородная энергетика, производство водорода, оценка жизненного цикла, жизненный цикл водородных технологий.

HYDROGEN ENERGY: PROBLEMS AND SOLUTIONS

Lyashik Y.A., Ermolenko B.V.

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

The article discusses the problems of traditional energy and the possibilities associated with the use of hydrogen as a promising energy carrier. The basic concepts of hydrogen energy are given, its purpose, advantages, disadvantages, as well as the scheme of the life cycle are shown. A strategy has been developed for a comparative analysis of the life cycle of various production technologies and areas of use of hydrogen from an environmental and economic point of view.

Key words: hydrogen, hydrogen economy, hydrogen energy, hydrogen generation, life cycle assessment, life cycle of hydrogen technologies.

Глобальные экологические проблемы в сочетании с истощаемостью ископаемых ресурсов обусловили большой интерес к использованию водорода в качестве универсального энергоносителя. В настоящее время все чаще можно услышать, что водород – это наиболее перспективный энергоноситель будущей энергосистемы. Данное мнение сложилось благодаря преимуществам водорода, таким как высокая энергонасыщенность, неограниченность ресурсов, технологическая гибкость и экологическая чистота процессов преобразования энергии с участием водорода.

Водород можно использовать в качестве среды хранения для дальнейшего продвижения интеграции и использования энергии из возобновляемых источников, а также в качестве средства для объединения секторов с целью их декарбонизации. Это было признано правительствами и лидерами энергетической отрасли во всем мире и в таких странах, как Германия, Франция, Италия и Великобритания, а также в Китае, Японии и Корее.

Существует множество способов производства водорода, но наиболее обсуждаемым является водород, получаемый путем электролиза из возобновляемых источников энергии, поскольку процесс производства не оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Однако большую часть водорода производят из ископаемых источников энергии, таких как природный газ и уголь, путем паровой конверсии и газификации. Данные технологии могут обеспечить наиболее низкую стоимость водорода, но основными их недостатками являются зависимость от невозобновляемых ресурсов и негативное воздействие на окружающую среду.

Только с учетом совокупного воздействия на окружающую среду и общего потребления первичных энергетических ресурсов можно провести справедливое сравнение между имеющимися и предлагаемыми вариантами. Оценка жизненного цикла является центральным элементом оценки технологий и производственных маршрутов и позволяет проводить сравнительную оценку экологических характеристик различных вариантов. Данный анализ учитывает совокупное воздействие, возникающее в течение всего срока службы (строительство, эксплуатация и демонтаж) прямо или косвенно связанной промышленной деятельности с целью производства товаров или предоставления услуг. Рассматривая последствия того или иного варианта в соответствии с этими принципами, можно добиться справедливой и непредвзятой оценки достоинств и недостатков. Для технологий производства водорода из возобновляемых источников и ископаемых ресурсов, полный учет фоновых процессов определит, действительно ли произойдет сокращение зависимости от традиционной энергетики. В частности, для новых энергетических систем, таких как использование водорода, в транспорте, проведение таких оценок на ранней стадии разработки имеет большое значение для определения наиболее перспективных вариантов, а также определения экологически значимых аспектов отдельного маршрута производства [1].

Гипотетическая идея системы, в которой водород является основным энергоносителем, называется водородной экономикой или водородной энергетической системой. Основная цель водородной экономики состоит в том, чтобы водород производился

в основном из легкодоступных источников энергии с целью замены существующих ископаемых видов топлива, используемых в транспортном, промышленном, жилом и коммерческом секторах. Предполагается, что водородная экономика была очень точным и долгосрочным ответом на взаимосвязанные проблемы, стоящие сегодня перед миром, включая: глобальные экологические проблемы, истощение природных ресурсов, нехватку продовольствия и голод в странах третьего мира и растущий рост мирового населения. Несмотря на то, что проблемы, связанные с экономикой ископаемого топлива, действительно являются серьезными и подавляющими, успешное развитие водородной экономики означает огромные преимущества для окружающей среды, энергетической безопасности, экономики и конечных потребителей. Несмотря на неоспоримые преимущества, быстрый переход от ископаемого топлива к водородной энергетике столкнулся со значительными научными, технологическими и социально-экономическими препятствиями. Чрезвычайно низкая плотность водорода делает его хранение критическим вопросом при переходе на водородную энергетiku. Хотя водород обычно используется на нефтеперерабатывающих заводах и в химической промышленности, затраты на его производство, хранение и доставку слишком высоки и неприемлемы для большинства энергетических применений [2].

Однако аргументы в пользу водородной экономики растут. Все большее количество исследований показывает, что водород может играть роль почти во всех частях энергетической системы, включая производство и транспортировку электроэнергии [3].

Поэтому возникает необходимость в сравнительном анализе жизненного цикла различных технологий производства водорода с экологической и экономической точки зрения с целью обоснования дальнейших действий, направленных на развитие

водородной экономики в разных областях. Для этого необходимо создание единой базы данных, которая позволит провести анализ степени воздействия на окружающую среду, и экономической составляющей различных методов производства, транспортировки, хранения и применения водородной энергетики. В этом смысле оценка направлена на отражение широкого спектра возможных маршрутов и процессов, которые имеются в настоящее время, а также тех, которые, как ожидается, будут коммерчески жизнеспособными в ближайшие десятилетия.

Для начала необходимо провести анализ развития водородной энергетики в мире и Российской Федерации с целью выявления тенденций и факторов неопределенности в энергетической отрасли, основных проблем и тенденций водородной экономики, а также экономических, социальных, технических и экологических предпосылок ее развития. Следующим шагом следует провести всесторонний анализ и обобщение существующей базы фактических данных, включая промышленную и академическую литературу, жизненного цикла различных водородных технологий, включая стадии добычи ископаемых ресурсов, их транспортировки и обработки, непосредственно процесс производства водорода, его хранения и транспортировки при различных направлениях использования. Многие исследования водородной энергетики направлены на оценку стадии производства водорода, фактически, это значит, что рассматривается лишь первое сопряжение. Важно подчеркнуть необходимость учета каждой стадии жизненного цикла водородных технологий от добычи ресурсов до конечного использования, включая строительство оборудования, создание систем транспортировки и хранения и т.д. Жизненный цикл водородной энергетики представлен в виде следующей схемы на рис 1.



Рис.1 Схема жизненного цикла водородной энергетики

Анализ жизненного цикла различных водородных технологий необходимо проводить с экологической и экономической точки зрения, с позиции энергетической эффективности и ресурсосбережения, с целью определения воздействия на окружающую среду каждого этапа цикла и технологии в целом, а также величины экономических показателей.

Обширный анализ литературы показал, что в настоящее время существует условная цветовая классификация водорода, которая определяется способом его производства и размером углеродного следа: «зеленый», «голубой» и «серый» водород [4]. Следует более подробно разобраться в значении данных понятий, так как цветовые обозначения вызывают некую путаницу.

Возобновляемый водород - водород, производимый на основе возобновляемой электроэнергии путем электролиза или путем преобразования биогаза или биомассы. Также называется «чистый водород» или «зеленый водород».

Водород на основе ископаемого топлива – водород, производимый из ископаемых ресурсов, таких как природный газ, путем парового риформинга или уголь путем газификации. Также называется «серый водород».

Технология CCS (Carbon Capture & Storage - "улавливание и хранение углерода") – технология, включающая отделение CO₂ от промышленных и энергетических источников, транспортировку к месту хранения и долгосрочную изоляцию от атмосферы.

Водород на основе ископаемого топлива с использованием CCS – водород, производимый из ископаемых ресурсов (природный газ, уголь) при условии использования технологии улавливания и хранения двуокиси углерода. Также называется «голубой водород».

Стоит заметить, что авторы водородной стратегии ЕС отказались от популярного деления водорода по цвету, на «зеленый», «синий» и другие [5].

Часто в популярной литературе водородная энергетика противопоставляется традиционной энергетике, основанной на ископаемых ресурсах. Стоит сразу отметить, сфера водородной энергетики – “downstream”, т.е. транспортировка, переработка и использование энергии, но не “upstream” (добыча первичного энергетического сырья). То есть водородная энергетика – это дополнение к традиционной или возобновляемой энергетике, промежуточный этап. Другими словами, водородная энергетика – это способ наиболее эффективного применения имеющихся источников энергии, повышения КПД их использования или получения иных преимуществ [6].

Также важно отметить, что при исследовании жизненного цикла водородных технологий с экологической точки зрения многие авторы значительное внимание уделяют только выбросам парниковых газов, а точнее углекислого газа, выдвигая на первый план проблему глобального изменения климата. Однако для полной оценки негативного воздействия на окружающую среду необходимо учитывать как выбросы парниковых газов, т.е.

глобальное загрязнение, так и выбросы других загрязняющих веществ, сточные воды и отходы, образующиеся на каждой стадии жизненного цикла, т.е. локальное загрязнение, а также потребление ресурсов и воды.

В настоящее время эксперты обращают внимание на то, что решение проблемы промышленного хранения электроэнергии в виде водорода могло бы дать толчок повсеместному развитию энергетики на основе возобновляемых источников энергии (ВИЭ) [7]. С другой стороны, существует мнение о возможности «дать вторую жизнь» традиционным способам производства энергии в виде водорода из ископаемых ресурсов, применяя технологию улавливания и хранения углекислого газа. Для сравнения данных способов необходимо провести полный сравнительный эколого-экономический анализ их жизненного цикла. При этом необходимо помнить слова Д. И. Менделеева: «Сжигать нефть — все равно, что топить печь ассигнациями». И действительно, гораздо целесообразнее использовать природные ископаемые ресурсы как ценнейшее химическое сырье.

Список литературы

1. Simons, A., Bauer, C. Life cycle assessment of hydrogen production. Transition to Hydrogen, 13–57, 2011: сайт.—URL: https://www.researchgate.net/publication/272130890_Life_cycle_assessment_of_hydrogen_production (дата обращения 20.03.2021).
2. Abe, J. O., Popoola, A. P., Ajenifuja, E. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. International Journal of Hydrogen Energy, 2019: сайт. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036031991931465X> (дата обращения 01.04.2021).
3. Brandon, N. P., Kurban, Z.. Clean energy and the hydrogen economy. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2016: сайт. — URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.2016.0400> (дата обращения 02.04.2021).
4. Dawood, F., Anda, M., Shafiullah, G. M. Hydrogen production for energy: An overview. International Journal of Hydrogen Energy, 2020: сайт. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919345926> (дата обращения 04.04.2021).
5. Официальный сайт Центрального диспетчерского управления топливно-энергетического комплекса – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России (ЦДУ ТЭК): сайт. — URL: https://www.cdu.ru/tek_russia/issue/2020/8/791/ (дата обращения 04.04.2021).
6. Полякова Т. В. Состояние и перспективы развития водородной энергетики [Электронный ресурс] // Вестник МГИМО Университета, 2012: сайт. — URL: <http://east-front.narod.ru/memo1atchford.htm> (дата обращения 05.04.2021).
7. Официальный сайт Международного Совета по большому электрическому системам высокого напряжения – СИГРЭ: сайт.—URL: <http://cigre.ru/news/5/10311/> (дата обращения 09.04.2021).

УДК 661.183.3

Мартынова М. А., Сергеев С. Р., Пономарева Е.А.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Мартынова Марина Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии; martynova.marina.003@yandex.ru

Сергеев Сергей Романович – бакалавр 4-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Пономарева Елена Александровна – бакалавр 2-го года обучения промышленной экологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен метод модификации древесных опилок водными растворами хлорида железа (III), сульфата железа (II) и аммиака, позволяющий добиться высокой сорбционной ёмкости по отношению к нефти и нефтепродуктам. Вычислена адсорбционная активность по метиленовому голубому. Определен размер пор магнитных опилок.

Ключевые слова: сточные воды, нефтепродукты, сорбция, модифицированные сорбенты, магнитные опилки

PRODUCTION OF MODIFIED SORBENTS BASED ON WOOD MATERIALS FOR THE COLLECTION OF PETROLEUM PRODUCTS

Martynova M. A., Sergeev S.R., Ponomareva E.A.

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

The article discusses the method of modification of wood sawdust with aqueous solutions of iron (III) chloride, iron (II) sulfate and ammonia, which allows to achieve a high sorption capacity in relation to oil and petroleum products.

The adsorption activity of methylene blue was calculated. The size of the pores of magnetic sawdust is determined.

Key words: waste water, petroleum products, sorption, modified sorbents, magnetic sawdust

Введение

В связи с последними событиями в России, произошедшая крупнейшая экологическая катастрофа по разливу свыше 20 тыс.т. нефтепродуктов из резервуара хранения привело к необратимому сильнейшему загрязнению водного объекта. Разлив нефтепродуктов удалось частично локализовать и удалить наибольшую часть нерастворимых нефтепродуктов, флотировавших на поверхность воды, различными бонами и другими нефтеулавливающими методами, в основе которых лежит сорбционный метод.

При разливе нефти в природный водоём на поверхность всплывают тонкая, но плотная масляная плёнка нефтяных фракций, которая может попасть на оперение птиц или мех млекопитающих, нарушив гидрофобность их покрова, вызвать раздражение кожи и глаз. Значительное количество нефти и нефтепродуктов вызывает снижение уровня растворенного кислорода в водоёмах, нарушая при этом целостность существующих экосистем.

Произошедшая экологическая катастрофа обострила актуальность и необходимость в поиске новых методов очистки воды от нефти и нефтепродуктов. Так, например, для решения подобных чрезвычайно острых вопросов, перспективным направлением для развития и исследования является поиск и разработка современных сорбентов, обладающих высокой сорбционной способностью, в частности, для удаления нефти и нефтепродуктов из воды.

Сорбционный метод один из наиболее эффективных при очистке нефтезагрязнённых водоёмов. Метод основан на поглощении вещества из

очищаемой воды твёрдыми или жидкими сорбентами. Актуальным направлением для исследований являются сорбционные материалы, полученные из отходов производств, в частности, отходов деревообрабатывающей промышленности. В литературе известны некоторые сорбционные материалы на основе древесины, которые нашли широкое применение в процессах сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. При использовании гидрофильного листового опада для сбора нефтяной плёнки с поверхности воды в течение 3-5 минут содержание нефти сокращается вдвое (в условиях отношения масс вода : нефть : сорбент, как 50 : 7 : 1) [1]. При использовании опада хвойных деревьев была определена степень извлечения нефти с поверхности воды с помощью сорбции еловыми иголками составила 95%, а сосновыми - 63% [2].

Однако существующие на рынке сорбционных материалов предлагаемые сорбенты все еще обладают недостатками, среди которых гидрофильность и недостаточно высокая сорбционная ёмкость по отношению к нефти и нефтепродуктам [3]. Для устранения недостатков, присущих существующим сорбентам, полученных из отходов деревообрабатывающей промышленности, применяют процессы модификации (физические, химические и физико-химические [4]). Модифицированные адсорбенты отличаются от природных гидрофобностью и повышенной сорбционной ёмкостью по отношению к различным загрязняющим веществам. К примеру, после модификации листового опада раствором уксусной кислоты с концентрацией близкой к 100%

при температуре 75°C нефтеёмкость увеличилась с 12 г/г до 14 г/г [5].

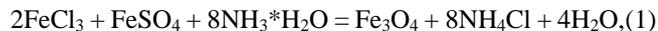
Перспективным направлением исследований может быть получение магнитных сорбентов из отходов деревообрабатывающей промышленности. Преимущество магнитных сорбентов состоит в простоте отделении отработанного сорбента от очищаемой воды путём магнитной сепарации и полной его последующей переработки.

Целью данной работы являлась модификация сорбентов, полученных из отходов деревообрабатывающей промышленности с помощью сульфата и хлорида железа (II и III соответственно).

Экспериментальная часть

Для исследования сорбционной ёмкости в зависимости от фракционного состава и метода модификации были использованы опилки 4-х фракций (> 1 мм, 0,5 – 1 мм, 0,25 – 0,5 мм, 0,1 – 0,25 мм), полученных после переработки хвойных и лиственных деревьев в нативном и модифицированном виде.

В результате модификации исследуемых опилок различного фракционного состава магнитные композиционные материалы получали путём осаждения на поверхности отходов древесного волокна ультрадисперсных частиц Fe₃O₄, образующихся в водном растворе в результате гидролиза смеси солей железа различной степени окисления (реакция 1).



Ультрадисперсные частицы Fe₃O₄ получали путем растворения FeCl₃ и FeSO₄ в дистиллированной воде до концентраций 2 и 1 % (масс.) соответственно.

Процесс модификации начинали внесением в полученный раствор (FeCl₃ и FeSO₄) заданных навесок опилок из деревьев лиственных пород различного фракционного состава, параллельно проводили аналогичные действия с опилками хвойных пород древесины. Время контакта Т:Ж – 72 часа

По окончании пропитки (через 72 часа) в исследуемых суспензиях проводили гидролиз солей железа 15%-ным водным раствором аммиака, в условиях периодического перемешивания, до pH 8,0 – 8,5. В ходе реакции 2 идёт обмен сульфат иона и аммония, образовавшийся гидроксид железа (II) оседает на поверхности сорбента, благодаря этому адсорбент становится магнитным.



Полученные гидролизованные образцы фильтровали и промывали 5 кратным избытком воды, до нейтральной реакции pH (по индикаторной бумаге).

Полученные влажные массы высушивали при температуре 105°C в течение 3 ч до постоянства массы и в высушенных образцах определяли сорбционную ёмкость по количеству сорбирующегося красителя метиленового голубого в динамических условиях. Для определения сорбционной ёмкости к заданным навескам высушенных образцов приливали 25 мл раствора красителя и поддерживали непрерывный контакт фаз на лабораторном встряхивателе в течение 20 минут. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Адсорбционная активность по индикатору метиленовому голубому.

Тип адсорбента	Фракция, мм	Начальная концентрация индикатора, мг/л	Масса навески сорбента, г	Конечная концентрация индикатора, мг/л	Сорбционная ёмкость, мг/г
Опилки лиственных пород деревьев в нативном виде	> 1	100	0,0994	49,5	12,59
	0,5 – 1		0,1005	45,0	13,65
	0,25 – 0,5		0,0997	22,3	19,41
	0,1 – 0,25		0,0999	16,7	20,72
Опилки хвойных пород деревьев в нативном виде	> 1	100	0,1008	57,7	10,53
	0,5 – 1		0,0996	45,2	13,70
	0,25 – 0,5		0,1006	35,6	16,12
	0,1 – 0,25		0,0999	19,2	20,24
Опилки лиственных пород деревьев в модифицированном виде	> 1	100	0,1003	54,6	11,42
	0,5 – 1		0,1007	51,3	12,11
	0,25 – 0,5		0,1001	51,8	12,14
	0,1 – 0,25		0,1005	44,1	13,99
Опилки хвойных пород деревьев в модифицированном виде	> 1	100	0,1004	71,0	7,19
	0,5 – 1		0,1000	70,3	7,46
	0,25 – 0,5		0,0999	68,4	7,85
	0,1 – 0,25		0,0998	51,1	12,23

Заключение

Получены модифицированные образцы сорбентов из отходов деревообрабатывающей промышленности обработкой исходного сырья растворами железа ($\text{FeCl}_3, \text{FeSO}_4$).

Определена сорбционная емкость модифицированных сорбентов (таблица 1) при использовании в качестве адсорбирующего вещества – краситель метиленовый голубой.

Установлено, что немодифицированные отходы древесного производства обладают более развитой мезопористой структурой, о чём свидетельствует достаточно высокие значения сорбционной активности по метиленовому голубому. Уменьшение сорбционной активности по метиленовому голубому у модифицированных сорбентов обусловлено осаждением ультрадисперсных частиц Fe_3O_4 , обладающих более развитым микропористым строением [6].

В дальнейшем планируется провести ряд экспериментов по исследованию сорбционной емкости модифицированных образцов по отношению к нефти и нефтепродуктам, так как во многих работах показана высокая сорбционная эффективность.

Список литературы

[1] Алексеева А. А., Степанова С. В. Применение листового опада для удаления пленки нефти с

поверхности воды // Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2014. – С. 304 – 306.

[2] Шайхиев И. Г., Степанова С. В. Исследование хвои сосновых деревьев в качестве сорбционных материалов для удаления нефтей и масел с водной поверхности // Вестник технологического университета. – 2017. – С. 183 – 186.

[3] Руденко А. С. Нефтепоглощающие сорбенты, их классификация и физико-химические свойства // XII Международная студенческая научная конференция «Студенческий научный форум 2020». – Краснодар. – 6 С.

[4] Разинькова Д.В., Волокитина Д.И. Разработка технологии и оборудования получения композиционного материала на основе вторичного полипропилена и шунгита // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. - 2014. - С. 221 - 225.

[5] Степанова С. В. Опад берёзы и её химические модификаты для удаления нефти / С. В. Степанова, А.Ш. Шаймарданова, И. Г. Шайхиев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - № 14. – С. 215 – 217.

[6] Lyu S.T. Sorption of inorganic salts on carbon nanomaterials and magnetite / S.T. Lyu, I.D. Troshkina, E.G. Rakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90. - № 11. – P. 2275-2279.

УДК 577.15.08+606.61

Матиев О.В, Белов А.А.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ПАПАИНА НА ХИТОЗАН

Матиев Олег, студент 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор 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 на ферментативные активности папаина, как самого хитозана так и его структурных единиц. Было установлено, что глюкозамин и хитозан активируют энзим. Установлено, что иммобилизация папаина на хитозане способствует стабилизации ферментативной активности при термоинактивации.

Ключевые слова: хитозан, папаин, глюкозамин, инактивация, активация, материалы для ранозаживления.

IMMOBILIZATION OF PAPAINE ON CHITOSAN

Matiev O., Belov A.A.*

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

*e-mail: abelov2004@yandex.ru

The effect of both chitosan itself and its structural units on the enzymatic activities of papain has been studied. It was found that glucosamine and chitosan activate the enzyme. It was found that the immobilization of papain on chitosan promotes the stabilization of enzymatic activity during thermal inactivation.

Keywords: chitosan, papain, glucosamine, inactivation, activation, materials for wound healing

Введение

В последнее время большое внимание уделяется применению протеолитических ферментов в комплексной терапии различных заболеваний [1,2]. Отечественной и мировой промышленностью выпускается большое количество лекарственных препаратов содержащие как индивидуальные ферменты, так и их природные и искусственные смеси [3]. Папаин (Пап) в качестве терапевтического агента используется в различных медицинских и косметологических средствах, благодаря широкой субстратной специфичности, доступностью и невысокой стоимости. Папаин разрушает белковые токсины многих возбудителей инфекционных заболеваний, в том числе столбняка [2].

Полисахариды широко используются в качестве носителей лекарственных средств [1]. В настоящее время во всем мире отмечается возрастание интереса специалистов к препаратам на основе хитина (в основном ракообразных), его производным и возможностям их использования в различных областях медицины, биотехнологии, сельском хозяйстве и др. Для практического применения наиболее важным производным хитина, является хитозан (Хт), который в отличие от хитина, растворим в разбавленных кислотах, что расширяет возможности его практического применения. Благодаря своей химической природе, хитозан способен к различным видам взаимодействия с образованием 4 основных типов связей: ионных, водородных, гидрофобных, связей по типу комплексообразования, в котором Хт выступает в роли комплексообразователя [4]. Для биомедицины, особую актуальность приобретает целенаправленное изучение закономерностей получения хитозансодержащих ферментных материалов, а также поиск путей регулирования ферментативной

устойчивости материалов, полученных на основе хитозана и различных терапевтических агентов (ТА).

Экспериментальная часть

Ферментативные активности определяли аналогично [1] используя в качестве субстрата либо, казеин, либо азоколл, либо ВАрNa в 1/15М фосфатном буферном растворе (ФБ) pH-8,0. Иммобилизацию в хитозан проводили аналогично [1], смешивая растворы Хт заданной концентрации и ТА (время взаимодействия не менее 15-20 минут). Для получения препаратов в виде пленок, раствор необходимого состава наносили пипетманом (50-200мкл) на чистую полиэтиленовую подложку и высушивали на воздухе, хранили в закрытом виде при комнатной температуре, в темноте. В специально проведенных опытах было установлено отсутствие влияния полиэтиленовой подложки на ферментативные активности использованных энзимов. УФ-Вид измерения выполнялись с помощью регистрирующего спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 (Япония).

Было установлено что, глюкоза и N-ацетил глюкозамин (возможные структурные единицы Хт) не оказывают влияние на ферментативные активности папина (время взаимодействия 0,15-1,0 ч при 25°C). Для папаина глюкозамин является активатором. На рис.1 приведены полученные данные о влиянии Хт на ферментативную активность папаина. Как видно Хт является активатором Пап, аналогично глюкозамину рис.2. В литературе показана активация папаина различными веществами [5]. Механизм активации неактивного (малоактивного) фермента связывают в основном с восстановлением сульфгидрильной связи.

На рис. 3 приведены UV-Vis спектры растворов Пап и Хт. Как видно из полученных данных наличие в исследуемом спектре всей совокупности полос с

совпадающими (с точностью до 1 нм) 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 наличием

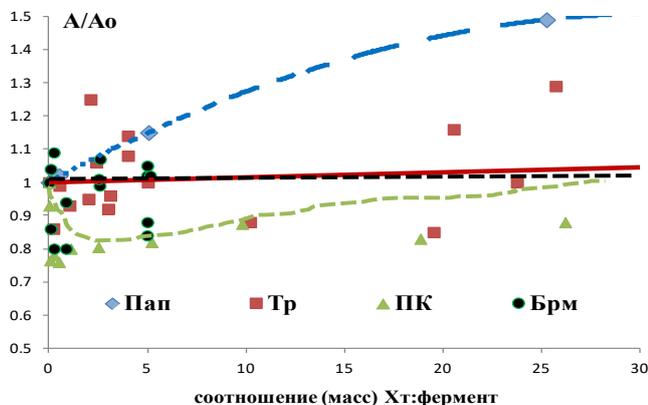


Рис. 1. Изменение ферментативной активности (A/A_0) при взаимодействии Хт и некоторых протеаз (субстрат казеин)

межмолекулярных взаимодействий в исследуемом растворе. Небольшой сдвиг в области 200нм может происходить в следствии локального изменения рН, либо отражает слабые невалентные взаимодействия, либо образование олигохитов вследствие деполимеризации Пап хитозана.

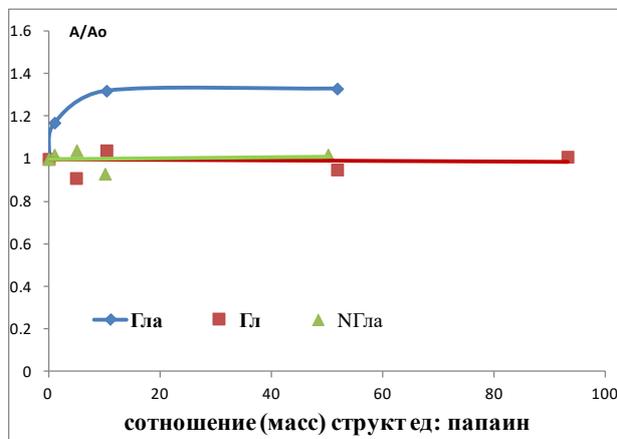


Рис. 2. Изменение ферментативной активности (A/A_0) при взаимодействии растворов глюкозы или N-ацетил глюкозамина с папаином (субстрат азоколл)

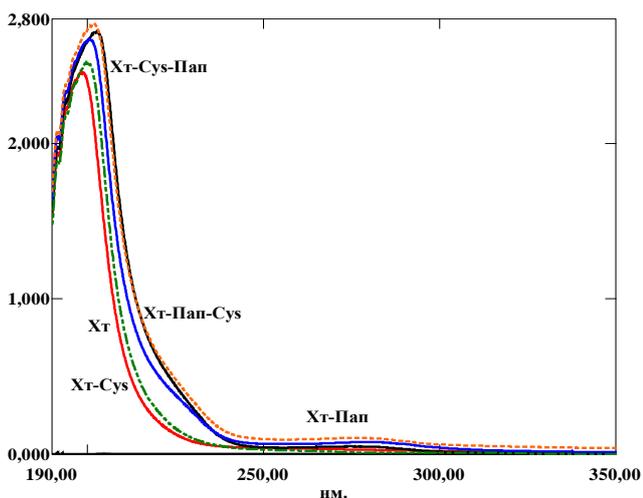


Рис. 3. UV-Vis спектры растворов хитозана, папаина, цистеина и их смеси

Как следует из полученных нами данных [6], иммобилизация на Хт Пап сдвигает рН-оптимум ферментативной активности в кислую область, что может свидетельствовать о наличии на матрице положительного заряда (непрореагировавшие аминогруппы хитозана). И как следствие отсутствие ионного взаимодействия между ферментом и Хт. Во внешней оболочке Пап находятся положительно заряженные аминокислоты - так изоэлектрическая точка (pI) папаина составляет 8,75 [7], и это в основном остатки ϵ -NH₂ лизина вследствие чего не возможно образование полиэлектролитного комплекса с Хт.

Одна из целей которую преследует иммобилизация ферментов, это стабилизация белка против денатурационного воздействия. Температура

является мощным фактором денатурации. Нами было исследовано влияние температуры и времени нахождения папаина и его модифицированных форм в растворе 1/15М ФБ (рН 6,2 – модель гнойной раны). Полученные данные представлены в таблице.

Таблица 1. Стабилизация (Θ) раствора папаина цистеином и (или) хитозаном в 1/15М ФБ (6,2) растворе при термоинактивации при 25, 37, 45°C в течении 24 часов (субстрат азоколл)

препарат	температура инактивации		
	25 °C	37 °C	45°C
папаин	1	1	1
папаин + 5мМцис	0,04	0,5	0,75
папаин+Хт	0,33	0,05	0,24
папаин+Хт+ 5мМцис	0	0	0

Θ – коэффициент стабилизации равный отношению эффективной константы скорости термоинактивации папаина в присутствии того или иного агента, и без него ($\Theta = k_{in} / k_{in\text{ пар}}$). Если Θ меньше 1 происходит стабилизация фермента.

Инактивация Пап характеризуется константой скорости первого порядка мономолекулярного процесса денатурации ферментов. Линейность полученных зависимостей в координатах логарифма обратной относительной активности от времени термоинактивации свидетельствуют о кинетике инактивации первого порядка.

Как отмечают многие авторы [8] Хт может деполимеризоваться протеазами. Также деполимеризация Хт происходит и при длительном нахождении в растворе, в том числе в водном

растворе уксусной кислоты. В ходе деструкции макромолекулы Хт, становятся доступными активные группы, которые могут влиять на ферментативную активность фермента. Олигохиты это прекрасные стимуляторы ранозаживления.

Заключение

В процессе иммобилизации папаина на хитозане, возможна деполимеризация полисахарида и активация и (или) стабилизация энзима при термоденатурации и в процессе хранения.

Список литературы

[1] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.

[2] Полиферментные препараты в гнойной хирургии: Методические рекомендации. / Под ред. член-корр. РАМН Н.А.Ефименко.- М., 2005.- 32 с.

[3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. 15-е изд. 2006. - 1206 с

[4] Грядских Д.А. Синтез композиционных аффинных сорбентов с магнитными свойствами и их технологическое использование при изготовлении чумных иммунобиологических препаратов: дис. ... канд. биол. наук / Грядских Д.А. – Ставрополь, 2004. – С. 153.

[5] Mireille St-Vincent and Michael Dickman Chemical modification of papain and subtilisin: an active site comparison //Journal of Chemical Education, 2004. Vol. 81. No. 7 July, P. 1048-1050.

[6] Матиев О.В., Белов А.А. Стабилизация протеаз хитозаном и различными терапевтическими агентами // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: тезисы докладов I Школы молодых ученых – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – С. 60.

[7] Мосолов В.В. Протеолитические ферменты. М.: Наука. 1971. 414с.

[8] Kumar A.B. Vishu, Tharanathan R.N. A comparative study on depolymerization of chitosan by proteolytic enzymes //Carbohydrate Polymers 2004, 58, P.275–283.

УДК 631.824:658.567.1

Мискичекова З.К., Кручинина Н.Е., Азопков С.В., Гавва М.А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ФИЛЬТРАТОВ ПОЛИГОНОВ ТВЕРДЫХ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Мискичекова Зоя Константиновна, студентка 1 курса магистратуры кафедры промышленной экологии, zk.miskichekova@gmail.com;

Кручинина Наталия Евгеньевна – д.т.н., зав. каф. промышленной экологии, krutch@muctr.ru;

Азопков Сергей Валерьевич – аспирант кафедры промышленной экологии, sergej.azopkov@mail.ru;

Гавва Мария Алексеевна – студентка 3 курса кафедры промышленной экологии, mariagavva@gmail.com.

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

Ежегодный рост объема твердых коммунальных отходов представляет собой огромную проблему. К сожалению, в настоящее время большая их часть размещаются на постоянное хранение на полигоны, которые могут оказывать существенное негативное воздействие на окружающую среду. Одним из опаснейших продуктов жизненного цикла полигона является высокотоксичный жидкий фильтрат. В работе проведена оценка возможности применения метода коагуляции для предочистки фильтратов полигонов твердых коммунальных отходов. Изучено влияние добавки соединений титана на эффективность очистки. Проведена оценка эффективности совместной обработки пары коагулянт/флокулянт.

Ключевые слова: коагуляция, флокуляция, фильтрат полигонов твердых коммунальных отходов, очистка воды

PHYSICO-CHEMICAL PURIFICATION OF SOLID WASTE LANDFILL FILTRATES

Miskichekova Z.K., Kruchinina N.E., Azopkov S.V., Gavva M.A.

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

The annual increase in the volume of municipal solid waste is a huge problem. Unfortunately, at present most of them are placed for permanent storage in landfills, which can have a significant negative impact on the environment. One of the most dangerous products of the landfill's life cycle is a highly toxic liquid filtrate. The paper assesses the possibility of using the coagulation method for pretreating leachate from solid municipal waste landfills. The effect of adding titanium compounds on the purification efficiency is studied. Evaluation of the efficiency of joint treatment of the coagulant / flocculant pair was carried out.

Key words: coagulation, flocculation, filtrate of municipal solid waste landfills, water purification

Введение

Интенсивная хозяйственная деятельность человека и непрерывный рост городов приводят к образованию огромного количества твердых коммунальных отходов (ТКО), существенно различающихся по своему фракционному и химическому составу. Данная проблема особенно характерна для крупных промышленных центров, в которых сосредоточена большая часть населения, а также объекты промышленности и ЖКХ. Так в результате жизнедеятельности человека несмотря на распространение идеи раздельного сбора мусора и увеличения доли переработки отходов, объем ежегодно образуемых и размещаемых на постоянное хранение ТКО в России достигает 70 млн. тонн.

Несмотря на серьезные достижения в процессе сортировки, термической утилизации и обезвреживания отходов (мусоросжигательные заводы), наиболее распространенным методом обращения с ТКО в России является их размещение на площадках открытого хранения (полигонах). Полигоны ТКО представляют из себя сложное техническое сооружение и являются источниками длительного негативного воздействия на окружающую среду и останутся таковыми еще на долгие годы после их рекультивации.

Различные физико-химические и биологические процессы, происходящие в слоях отходов, приводят к образованию высокоопасных фильтратов, имеющих способность мигрировать за пределы санитарно-защитной зоны полигона в объекты окружающей природной среды, в связи с чем происходит загрязнение почвы и природных вод [1]. На состав фильтрата могут оказывать влияние как климатические условия (дождь, температура), состав размещаемых отходов и даже фаза жизненного цикла полигона (ацетогенез/метаногенез).

Состав образующихся фильтратов разнообразен и включает в себя множество загрязняющих компонентов: тяжелые металлы, галогенпроизводные, биологически окисляемые органические вещества, различные соединения азота, растворители, соли и многое другое [2-5]. Примерный состав фильтратов представлен в таблице 1 [6, 7].

Обезвредить подобные жидкие отходы гораздо труднее, чем канализационные стоки ввиду крайне высоких значений показателя химического потребления кислорода (ХПК), наличия в составе высоких концентраций тяжелых металлов и токсичных веществ, а также непостоянного объема.

Таблица 1. Примерный состав фильтратов полигонов ТКО

Компонент	Содержание, мг/л
Железо	200 – 1 700
Цинк	1 – 135
Фосфор	5 – 130
Сера	25 – 500
Хлор	100 – 2 400
Натрий	100 – 3 800
Азот	20 – 500
Никель	0,01 – 0,08
Медь	0,1 – 9
Жесткость	200 – 5 250
ХПК	100 – 51 000

Экспериментальная часть

Стандартная схема предочистки фильтрата ТКО перед подачей на доочистку на систему обратного осмоса включает в себя физико-химическую обработку (коагуляция/флокуляция) [8]. Для очистки фильтрата ТКО обычно применяют коагулянты на основе солей алюминия, так как соли железа могут образовывать комплексы с органическими

кислотами, полностью ингибируя процесс очистки, дополнительно увеличивая содержание железа в воде. Согласно данным научных работ [9, 10], коагулянты на основе соединений алюминия имеют высокую коагулирующую способность. В последние годы все чаще стала появляться информация о высокой эффективности титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [11-13].

Основной целью данной работы является оценка возможности реагентной очистки фильтрата ТКО с использованием инновационных комплексных титансодержащих коагулянтов.

Подбор и оптимизацию расхода реагентов проводили на лабораторной установке VЕLP JLT 4. Время быстрого смешения – 2 минуты, хлопьеобразование – 8 минут, седиментация – 20 минут. Определение содержания взвешенных веществ проводили фотометрическим методом.

На первом этапе исследований была определена эффективная доза оксихлорида алюминия, в качестве реагента использовался Аква-Аурат-30. Зависимость степени очистки фильтрата от взвешенных веществ от дозы коагулянта представлена в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость эффективности очистки фильтрата от дозы коагулянта

Доза коагулянта, мг/л	50	100	150	200	250	300	350	400
Эффективность, %	12,5	35,67	52,3	77,3	72,7	68,0	69,6	92,4

По результатам, приведенным в таблице 2, был сделан вывод, что оптимальная доза оксихлорида алюминия составляет 400 мг/л.

На следующем этапе экспериментов была проведена оценка влияния добавки соединений титана на эффективность очистки. К постоянной дозе оксихлорида алюминия (350 мг/л) вводили различные добавки $TiCl_4$. Полученные в результате экспериментов данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние добавки соединений титана на эффективность очистки фильтрата ТКО

Доза по TiO_2 , мг/л	0	4,2	8,3	12,6	16,8
Эффективность, %	69,6	70,6	71,1	73,4	73,6

Из данных таблицы 3 видно, что суммарная эффективность очистки по взвешенным веществам увеличилась примерно на 4 %, при этом доза оксихлорида была снижена приблизительно на 15 %. Кроме того, визуально было замечено, что образующиеся в случае использования добавки тетраоксида титана хлопья отличались высокой скоростью седиментации и фильтрации, а коагуляционный шлам был более плотным.

На втором этапе экспериментов были получены зависимости эффективности очистки фильтрата от взвешенных веществ в зависимости от типа и дозы применяемых флокулянтов. В качестве флокулянтов использовались Praestol 650BC (катионный), Magnafloc 155 (анионный) и Besfloc K4000

(неионогенный). Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

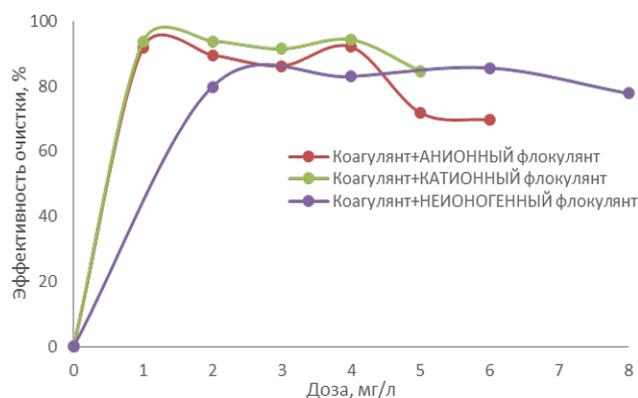


Рис. 1. Зависимость эффективности очистки фильтратов ТКО от дозы применяемых флокулянтов

Из данных на рисунке 1 видно, что вне зависимости от типа применяемого реагента добавка флокулянта не дает существенного увеличения эффективности очистки, однако в значительной мере интенсифицирует процесс седиментации осадка.

Заключение

В результате проведенного эксперимента получены данные об эффективности коагуляционной очистки фильтрата полигона ТКО с помощью оксихлорида алюминия, определена его эффективная доза (400 мг/л). Установлено, что добавление тетраоксида титана и флокулянтов различного типа

не оказывают существенного влияния на эффективность очистки, однако, позволяет значительно интенсифицировать процесс седиментации и фильтрации образующегося осадка.

Список литературы

1. Потапов, П.А. Методика локализации и обработки фильтрата захоронения твердых бытовых отходов/ П. А. Потапов, Е. И. Пупырев, А. Д. Потапов. - Москва: Ассоциации строительных вузов, 2004. -168 с.
2. СП 2.1.7.1038-01 Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов. – Взамен СанПиН 2.1.7.722-98; введ. с 30.05.2001. – Москва, 2001. – 12 с.
3. Вайсман Я. И., Коротаев В. Н., Глушанкова И. С., Максимова С. В. Управление отходами. Сточные воды и биогаз полигонов захоронения твердых бытовых отходов: монография/. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – 258 с.
4. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов для твердых бытовых отходов/ Министерство строительства РФ, академия коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова. – Введ. с 10.06.1996. – Москва, 1996.
5. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды/ А. И. Родионов, В. П. Клушин, Н. С. Торочешников. – Москва: Химия, 1989, - 512 с.
6. Методические указания по разработке нормативов предельно допустимых сбросов вредных веществ в поверхностные водные объекты. – Введ. с 26.02.1999. Москва, 1999. –14 с.
7. Экологическая биотехнология/ Под ред. К. Ф. Форстера и Д. А. Дж. Вейза. – Ленинград: Химия, 1990. – 383 с.
8. Милютина, Н. О. Анализ методов очистки фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов/ Н. О. Милютина, Н. А. Политаева, П. С. Зеленковский и др.// Вестник евразийской науки. 2020. - №3. Т. 12. С. 11.
9. Воробьева, А. С. Современные реагенты для очистки воды/ А. С. Воробьева, С. А. Колупаев// Поколение будущего: Взгляд молодых ученых. – Курск, 10 – 11 ноября, 2016. – С. 103 – 106.
10. Гандурина, Л. В. Будыкина Т. А. Сравнение эффективности алюмосодержащих коагулянтов для очистки воды от взвешенных и растворенных загрязнений// Вода: Химия и экология, 2011. №1. С. 39 – 43.
11. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Gromovykh P.S., TyaglovaYa. V. Coagulants in the Processes of Waste Water Treatment in Dairy Complex Industry // Chemistry for sustainable development. 2020. V. 28. P 388 -393. DOI: 10.15372/CSD2020244.
12. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2019. Т. 62. Вып. 10 С. 140 – 146.
13. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А. Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. - Москва, 2019. - №10. - С.91-96.

УДК 665.044.7

Нистратов А.В., Пискунова М.Ю., Федосеев Д.В.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ САНТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Пискунова Мария Юрьевна¹, бакалавр 4 курса кафедры промышленной экологии, e-mail: dowibejyoun@yandex.ru

Нистратов Алексей Викторович¹, к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии

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

Федосеев Дмитрий Владимирович², руководитель производства ООО «ПРОТОН»

²ООО «ПРОТОН», Московская область, Россия

Московская область, город Щелково, территория Жегаловская промышленная, строение 10, корпус 5

Статья посвящена проблеме утилизации отходов стеклопластиков, образующихся при производстве современных сантехнических изделий. Показано, что при температуре до 400 °С основная масса связующей полиэфирной смолы подвергается термодеструкции, протекающей по двум механизмам: окисление и разрыв связей с образованием олигомеров стирола, фталевого ангидрида, ацетона, аллилового спирта, ацетальдегида, диэтиленгликоля. Установлено, что твёрдый продукт превращения несмотря на преобладание инертных компонентов проявляет сравнительно высокую статическую ёмкость при поглощении паров бензола и стирола. Ключевые слова: термическая деструкция; отходы; композиционные материалы; адсорбенты

REGULARITIES OF PYROLYTIC PROCESSING OF WASTE FROM THE PRODUCTION OF COMPOSITE SANITARY WARE

Nistratov A.V.¹, Piskunova M. Yu.¹, Fedoseev D.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²JSC "PROTON", Moscow district, Russia

The article is devoted to the problem of recycling of fiberglass waste generated in the production of modern sanitary ware. It is shown that, the bulk of the binding polyester resin undergoes thermal degradation at temperatures up to 400 °C, which proceeds by two mechanisms: oxidation and breaking of bonds with the formation of oligomers of styrene, phthalic anhydride, acetone, allyl alcohol, acetaldehyde, and diethylene glycol. It is established that the solid product of transformation, despite the predominance of inert components, exhibits a relatively high static capacity when absorbing benzene and styrene vapors.

Keywords: thermal degradation; waste; composite materials; adsorbents

Введение

Полимерные композиционные материалы на основе стекловолокон находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Стекловолоконное волокно дешево по себестоимости, и вместе со связующим материалом из полимеров позволяет получать изделия, превосходящие по физическим свойствам общепринятые. Ожидается, что прирост объема производства ПКМ составит 6% к 2024 г. по сравнению с 2020. На долю ПКМ, армированных стекловолокном, приходится 87%, на долю полиэфирных композитов – 42–47% [1]. Но с ростом производства растет и объем сложно перерабатываемых отходов.

При производстве современной сантехники из композиционных материалов образуется сложный по составу отход «ламинат», содержащий стекловолокно, микрокальцит, диоксид титана и полиэфирную смолу. По данным производителя его основой служит полиэфирная смола типа ПН-1, состоящая из раствора полидиэтиленгликольмалеинатфталата в стироле [2]. При производстве акриловых ванн происходит армирование конструкции полиэфирными смолами и стекловолокнами методом напыления с последующим

уплотнением. После полимеризации армирующего слоя заготовка поступает на полуавтомат обрезки бортов [3], где образуется отход, который на данный момент не поддается утилизации.

Известно [3], что многие углеродсодержащие отходы после термической обработки могут служить адсорбентами, востребованными предприятием для решения собственных экологических задач, в частности для поглощения выбрасываемых паров стирола. Разработка пиролитического процесса требует рассмотрения механизмов и продуктов пиролиза органической составляющей «ламината».

Для понимания закономерностей термической деструкции ненасыщенных полиэфирных смол авторами [5–12] были проведены исследования пиролиза как смол, так и композитов на их основе. Было выявлено, что все смолы разлагаются в определенном интервале температур от 130 до 400 °С. Конкретные химические реакции и продукты деструкции изучаемых смол рассмотрены далее.

Целью работы является изучение механизмов термического разложения сложного композитного отхода и оценка адсорбционных свойств твердого продукта.

Экспериментальная часть

По данным предприятия-изготовителя данный отход – «ламинат» – состоит из ненасыщенной полиэфирной смолы, стекловолокна, микрокальцита и диоксида титана в соотношении, масс. %: 37,1, 13, 49,4, 0,5 соответственно. Однако при измельчении отхода в его состав попадают фрагменты акриловых ванн.

Термографический анализ отхода осуществляли на дериватографе Q-1500 (МОМ, Венгрия) в потоке азота при нагревании со скоростью ~ 9 °C/мин до температуры 900 °C. Карбонизацию «ламината» проводили в подобранных ранее условиях: измельченный отход помещали в тигель, закрытый крышкой, и ставили в муфельную печь со скоростью нагрева 10 °C/мин, конечной температурой 390 °C и временем выдержки 30 мин. Полученный твердый продукт охлаждали и взвешивали.

Для полученного карбонизата были определены показатели, оценивающие его сорбционные свойства. суммарный объем пор V_{Σ} (ГОСТ 17219-71). Объем сорбирующих пор по бензолу, тетрахлорметану и воде определяли, помещая навески материалов в эксикаторы с насыщенными парами H_2O , C_6H_6 , CCl_4 при комнатной температуре (20 ± 2 °C) и оставляя их на 7 суток до достижения постоянной массы. Объем сорбирующих пор по бензолу $V_{S(C_6H_6)}$ (cm^3/g) определяли, как

$$V_{S(C_6H_6)} = \frac{G - G_0}{G_0 \cdot \rho_{C_6H_6}},$$

где G_0 – масса навески, г; G – масса навески с бензолом, г; $\rho_{C_6H_6}$ – плотность жидкого бензола, $0,879$ г/ cm^3 (при 20 °C). Аналогично проводили определение объема сорбирующих пор по тетрахлорметану ($\rho_{CCl_4} = 1,595$ г/ cm^3) и воде ($\rho_{H_2O} = 1$ г/ cm^3).

Температурный режим разложения смолы в составе «ламината» обоснован данными термографии (рис. 1). Оптимальная температура равна 390 °C, поскольку при ней происходит частичное (примерно на 1/2) разложение смолы, остаток которой может сформировать первичные поры. При температуре более 400 °C органическая матрица разлагается с образованием менее 5% коксового остатка, как и указано в [9].

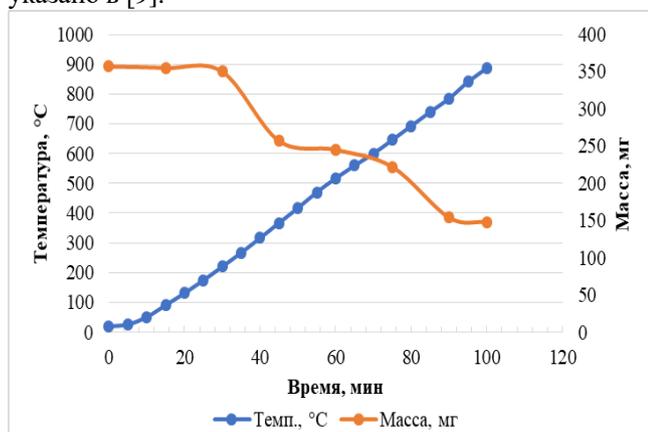


Рис. 1. Зависимости температуры и массы образца от времени при ТГА

Известно, что входящие в состав ламината микрокальцит и стекловолокно не разлагаются и не деформируются при выбранной температуре, являются непористыми материалами и не вносят вклад в пористую структуру карбонизата.

Из четырех компонентов «ламината» только полиэфирная смола может карбонизоваться. Для понимания процесса рассмотрим структуру смолы и ее поведение при пиролизе. Все ненасыщенные полиэфирные смолы представляют собой сложную трехмерную структуру (рис. 2), состоящую из связи гликоля – ненасыщенной кислоты – гликоля – ароматической кислоты. [2]

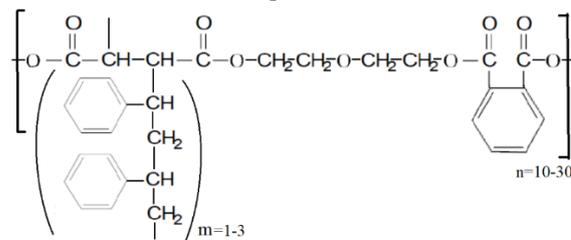


Рис. 2. Структура смолы ПН-1

Приведенные в статьях [5, 6, 12] механизмы показывают, как аналогичные смолы ведут себя при температурном разложении – пиролизе. Рассмотрим предложенные механизмы деструкции полиэфирных смол на примере ПН-1.

При загрузке навески образца в тигель он закрывается крышкой, но внутри остается воздух, поэтому можно в начале рассматривать механизм термоокисления (рис. 3) с образованием гидропероксидных групп. Также при термическом разложении статистически вероятными, параллельно с реакциями термоокисления, могут быть реакции разрыва трехмерной структуры смолы ПН-1 (рис. 4) с образованием циннаматов.

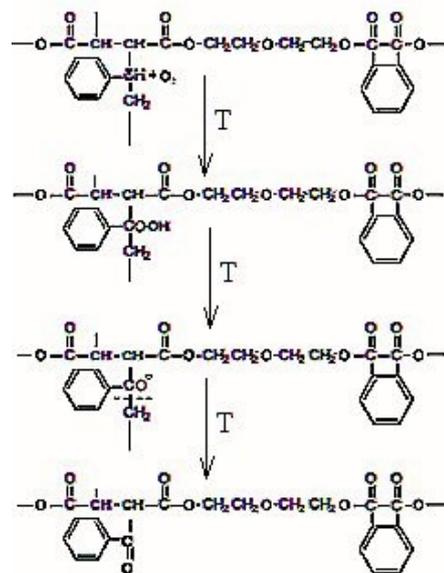


Рис. 3. Механизм термоокисления смолы ПН-1

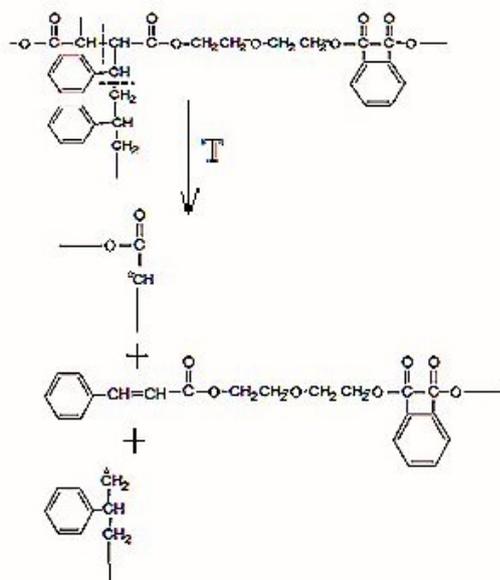


Рис. 4. Механизм терморазложения трехмерной цепочки смолы ПН-1 с образованием циннаматов (эфиров коричной кислоты)

Первой ступенью разложения являются реакции термоокисления, после которых второй ступенью протекают реакции разрыва цепи с образованием гидроксиэфирных полупродуктов: циннаматов (рис. 5) и фталатов (рис. 6), которые в дальнейшем распадаются на более простые вещества.

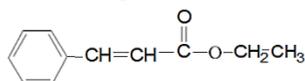


Рис. 5. Пример циннамата (полупродукта), образующегося при термическом разложении смолы ПН-1

Фталевый участок первым претерпевает изменения в механизмах деградации цепи. После его удаления из цепочки полученные концы рекомбинируют, образуя эфирную группу между гликолевыми фрагментами.

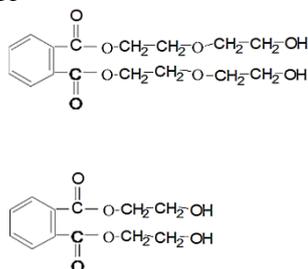


Рис. 6. Пример фталатов (полупродуктов), образующихся при термическом разложении смолы ПН-1

Параллельно с вышеизложенными реакциями происходит быстрая рекомбинация освободившихся мономеров стирола в димеры и тримеры.

При деструкции смолы ПН-1 соединения, представленные на рис.5 и 6, являются

полупродуктами распада. Свободные радикалы, образующиеся при расщеплении полимерной цепи или в ходе побочных реакций, могут взаимодействовать с любой другой частью молекулы. Опираясь на данные о продуктах пиролиза [5], можно предположить, что в дальнейшем происходит деструкция гидроксиэфиров до стирола и его димеров и тримеров, фталового ангидрида, ацетона, аллилового спирта, ацетальдегида, диэтиленгликоля.

Основными продуктами деструкции смолы при полном разложении являются стирол, конденсированный фталевый ангидрид, а также CO, CO₂ и низкомолекулярные соединения соответственно в жидкой, твердой и газообразной фазах [5]. Учитывая опытно найденную потерю массы «ламината» при 390 °С около 4 %, их содержание в летучих продуктах крайне мало. При пиролизе композита также происходит разрушение границы стекловолокно-матрица, что позволяет извлекать стекловолокно.

Для получения карбонизата с наиболее развитой пористой структурой был взят измельченный предприятием образец «ламината» с примесью пластика. Суммарный объем пор составил 0,317 см³/г; объем сорбирующих пор по бензолу, тетрахлорметану и воде составил 0,521, 0,182 и 0,016 см³/г соответственно. Такие значения свидетельствуют о формировании сорбирующих пор с размером от 0,6 нм. Бензол в большей степени выступал как растворитель (наблюдалось частичное намокание карбонизата в его парах), статическая емкость образца по нему составила 458 мг/г. Определенная в тех же условиях емкость карбонизата по стиролу составила 392 мг/г, что сравнимо с показателем промышленного активного угля AP-A.

Заключение

Таким образом, при низкотемпературном пиролизе сложного композитного отхода «ламината» происходит неполная деструкция трехмерной ненасыщенной полиэфирной цепочки, которая несмотря на это обладает сорбирующими свойствами, в том числе способностью поглощать пары стирола. Установленные механизмы термодеструкции способствуют комплексной переработке отходов композиционных материалов, а сорбционные свойства продукта могут быть использованы предприятием для сокращения выбросов токсичного стирола.

Список литературы:

1. Дориомедов М. С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор)//Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". – 2020. - № 6-7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1562.
2. Смолы полиэфирные ненасыщенные. Технические условия: ГОСТ 27952-88. – М., 1990. – 12 с.

3. Клушин В. Н., Родионов А. И., Кесельман И. Л. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов. М.: Биоларус, 1993. 141 с.
4. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3tn.ru/o-kompanii/proizvodstvo/>.
5. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A. Pyrolysis–gas-chromatographic study of a series of polyester thermosets// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2000. - № 55. – p. 13–28.
6. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A. The effects of structure on the thermal degradation of polyester resins// Thermochemica Acta. – 1996. - №278. – p. 77-89.
7. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A. The thermal degradation of polyester resins II. The effects of cure and of fillers on degradation//Thermochemica Acta. – 1997. - №291. – p. 43-49.
8. Laoubi K., Hamadi Z., Ahmed benyahia A. Thermal Behavior of E-Glass Fiber-Reinforced Unsaturated polyester Composites// Composites: Part B. – 2013. – 21 p.
9. Mouritz, A.P., Mathys, Z., Gibson, A.G. Heat release of polymer composites in fire// Composites: Part A (Applied science and manufacturing). – 2006. - №37. - 1040–1050.
10. Manfredi, L.B., Rodriguez, E. S., Przybylak, M. W. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibers// Polymer Degradation and Stability. – 2006. - №91. – p.255-261.
11. Anderson, D.A.; Freeman, E.S. The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrenated polyester, laminac 4116// J. Appl. Polym. Sci. – 1959. - №1.- p. 192–199.
12. Adrian M. Cunliffe, Paul T. Williams. Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis//Fuel. – 2003. - №82. – p. 2223-2230.

Попова А.А., Красноштанова А.А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КАРРАГИНАНА И ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРРАГИНАН-ХИТОЗАНОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ

Попова Анна Андреевна- бакалавр 3-го года обучения кафедры биорехнологии; popovstvo@gmail.com.
Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., доцент, профессор кафедры биотехнологии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Паниловцев, дом 20.

В статье рассмотрены методы определения оптимальных концентраций каррагинана и хлорида кальция для синтеза каррагинан-хитозановых микрочастиц.

Ключевые слова: каррагинан, хитозан, хлорид кальция, электролитный комплекс, микрочастицы.

DETERMINATION OF OPTIMAL CONCENTRATIONS OF CARRAGEENAN AND CALCIUM CHLORIDE FOR THE SYNTHESIS OF CARRAGEENAN-CHITOSAN MICROPARTICLES

Popova A.A.¹, Krasnoshtanova A. A.¹.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses methods for determining the optimal concentrations of carrageenan and calcium chloride for the synthesis of carrageenan-chitosan microparticles.

Key words: carrageenan, chitosan, calcium chloride, electrolyte complex, microparticles.

Введение

Введение в организм лекарственных средств пероральным способом является самым простым для пациента. Также он дает возможность принимать большие дозы лекарства. Однако, у этого способа имеются свои недостатки, такие как низкая биодоступность для ряда действующих веществ, воздействие агрессивных лекарственных препаратов на ЖКТ (в частности, это характерно для антибиотиков) [1], разрушение биологических веществ белковой природы под действием ферментов ЖКТ и его агрессивной среды [1,2], низкая проницаемость слизистой кишечника для высокомолекулярных соединений [2] и сравнительно медленное терапевтическое действие препарата при данном пути введения [1]. В рамках современной биотехнологии процесс промышленного производства препаратов на белковой основе и их широкое применение в терапевтической практике [3]. Благодаря новым изобретениям становятся доступны новые системы пероральной доставки лекарств.

Существуют различные подходы, применяющиеся в разработке систем для пероральной доставки лекарственных препаратов. В частности, для адресной доставки препаратов предлагают использовать нано- и микрокапсулы с мукоадгезивными свойствами [2,3]. Среди полимеров, использующихся для синтеза данных микрочастиц, предпочтительно применять рН-зависимые, способные к гелеобразованию биополимеры, меняющие свою структуру в зависимости от показателя кислотности среды. Микрокапсулы, полученные из соединений с вышеперечисленными свойствами, способны обеспечить защиту действующего вещества (или от действующего вещества) в среде желудка и обеспечить его высвобождение в кишечнике [3].

Данными свойствами обладают такие полисахариды, как альгинат, пектин, каррагинан, ксилан и др [4]. Перечисленные биополимеры нетоксичны, биосовместимы и биodeградируемы, что делает микрочастицы, в состав которых входят данные полисахариды, перспективными в качестве пероральных систем доставки лекарственных соединений [4]. Для придания наночастицам мукоадгезивных свойств используются комплексы перечисленных полимеров с хитозаном [4]. Хитозан – биоразлагаемый нетоксичный полисахарид, состоящий из случайно связанных β -(1-4) D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозаминов (с преобладанием остатков первого мономера в составе). Данный биополимер способен образовывать с вышеупомянутыми полисахаридами стабильные полиэлектролитные комплексы и за счет своих мукоадгезивных свойств способен увеличивать время пребывания и количество действующего вещества в месте адсорбции, создавая градиент концентрации, ведущий к быстрой абсорбции молекул белка через слизистую кишечника [3].

В данной работе в качестве структурного полимера был использован каррагинан – высокомолекулярный линейный гидрофильный полисахарид, состоящий из повторяющихся дисахаридных галактозо-3,6-ангидрогалактозных (3,6- AG) фрагментов (сульфатированных и несulfатированных), которые соединены чередующимися α -(1,3) и β -(1,4) гликозидными связями.

Целью данной работы является определение наилучшего соотношения концентраций исходных растворов каррагинана, хитозана и хлорида кальция для синтеза каррагинан-хитозановых микрочастиц, эффективных при включении в них терапевтических молекул.

Материалы и методы

Объектами данного исследования являлись: хитозан низкомолекулярный (200 кДа) со степенью диацетилирования 85%, производства компании Sigma-Aldrich; каррагинан Bengel MBF-2000 (производства компании Shemberg Филиппины), степень сульфатирования 25%; лиофилизат доксорубицина гидрохлорида для приготовления раствора для внутрисосудистого и внутривезикулярного введения, производства фармацевтического предприятия «Тева».

Для синтеза каррагинан-хитозановых микрокапсул к 58,8 мл раствора каррагинана 0,00925% (массовых) и pH 4,3 по каплям со скоростью 0,125 мл/мин с помощью перистальтического насоса добавляли 3,75 мл раствора хлорида кальция 22 мМ при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (скорость перемешивания 800 об/мин). Из-за низких концентраций структурообразующих компонентов в результате смешения данных растворов образуется прегель. К нему при постоянном перемешивании с помощью перистальтического насоса со скоростью 0,42 мл/мин по каплям добавляли 12,5 мл раствора хитозана 0,07% (массовых) и pH 4,6. После полного прокапывания растворов для стабилизации микрокапсул готовую суспензию микрокапсул перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут со скоростью 800 об/мин. Выделение микрокапсул из раствора проводили методом центрифугирования со скоростью 7000 об/мин в течении 40 минут. Для получения микрокапсул, нагруженных веществом (в данной работе в качестве активного соединения использовался доксорубицин), его добавляли в раствор каррагинана до прокапывания.

Размер и дзетта-потенциал полученных микрокапсул определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (JEOL, Япония; Oxford Instruments, Великобритания).

Полноту включения хитозана в полиэлектролитные комплексы определяли методом ИК-спектроскопии надосадка, осуществлявшимся на ИК-Фурье спектрометре с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) [5].

Емкость каррагинан-хитозановых микрокапсул по доксорубину определяли путем измерения остаточного количества доксорубина в надосадочной жидкости, полученной после центрифугирования суспензии. Концентрацию доксорубина устанавливали, определяя оптическую плотность пробы при длине волны 475 нм [6].

Результаты и обсуждения

Главными критериями, по которым проводилась первичная оценка полученных

каррагинан-хитозановых микрокапсул являлись их размер (разрешенные размеры препарата для перорального введения до 1000 мкм) [7], дзетта-потенциал, характеризующий их тенденцию к слипанию (порог слипания [30-33] мВ), а также полнота связывания хитозана с микрокапсулами.

На первом этапе необходимо было определить оптимальную концентрацию исходного раствора структурообразующего полисахарида (каррагинана) для синтеза микрокапсул. Для данной цели проводили серию приготовления каррагинан-хитозановых микрокапсул, варьируя исходные концентрации раствора каррагинана при постоянных значениях концентраций растворов хлорида кальция (18 мМ) и хитозана (0,07 % массовых). Измеряли размер полученных микрокапсул и их дзетта-потенциал. Результаты измерения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики каррагинан-хитозановых микрокапсул, синтезированных с использованием растворов каррагинана с различными концентрациями при постоянных концентрациях растворов хитозана (0,07 % массовых) и хлорида кальция (18 мМ)

Концентрация каррагинана, % массовые	Диаметр микрокапсул, нм	Дзетта-потенциал микрокапсул, мВ
0,046	500-600	-(37±4)
0,053	500-600	-(35±3)
0,072	600-700	-(32±2)
0,087	600-700	-(33±2)
0,098	1000-1100	-(28±2)

Из представленных данных видно, что максимально допустимых размеров микрокапсулы достигают при концентрации раствора каррагинана 0,087 % массовых, однако данные микрокапсулы обладают дзетта-потенциалом, близким к порогу слипания. Исходя из этого за оптимальную концентрацию раствора, при котором синтезированные полисахаридные микрокапсулы имеют максимально допустимые размеры и не обладают тенденцией к слипанию принимаем 0,072 %.

Следующим этапом стало определение оптимальной концентрации раствора связующего вещества (хлорида кальция) для синтеза микрокапсул. Для данной цели проводили серию приготовления каррагинан-хитозановых микрокапсул, варьируя исходные концентрации раствора хлорида кальция при постоянных значениях концентраций растворов каррагинана (0,072 % массовых) и хитозана (0,07 % массовых). Проводили измерения размера и дзетта-потенциала синтезированных микрокапсул. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики каррагинан-хитозановых микрочастиц, синтезированных с использованием растворов хлорида кальция с различными концентрациями при постоянных концентрациях растворов каррагинана (0,072 % массовых) и хитозана (0,07 % массовых)

Концентрация CaCl ₂ , мМ	Диаметр микрочастиц, нм	Дзетта-потенциал микрочастиц, мВ
18	500-600	-(28±3)
20	500-600	-(34±4)
22	600-700	-(35±4)
24	700-800	-(37±5)
26	800-900	-(31±3)

По представленным данным видно, что увеличение концентрации исходного раствора хлорида кальция ведет к увеличению дзетта-потенциала каррагинан-хитозановых микрочастиц, то есть снижается их тенденция к слипанию. Все синтезированные микрочастицы имеют допустимый диапазон значений дзетта-потенциала. Максимальный размер микрочастицы достигают при концентрациях растворов 24 и 26 мМ. Повышение концентрации связующего вещества приводит к увеличению их размера. Можно предположить, что это происходит вследствие того, что лишь небольшая часть хитозана смогла связаться в комплекс с микрочастицами.

Полнота включения хитозана в полиэлектролитный комплекс является одним из ключевых критериев оценки синтезируемых микрочастиц. Для его определения были сняты ИК-спектры супернатантов, полученных после отделения микрочастиц. Отдельно был снят ИК-спектр раствора, полученный в результате разбавления 25 мл хитозана 0,07 %. Результаты представлены на рис. 1-3.

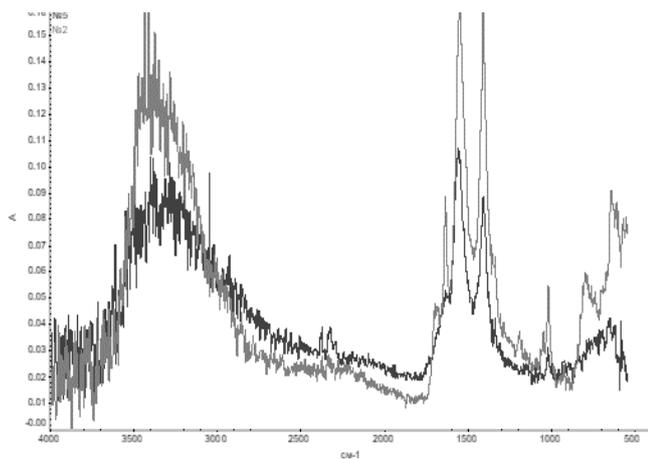


Рис. 1 – Спектр супернатанта после отделения микрочастиц в сравнении с раствором хитозана с исходной концентрацией; концентрации растворов для синтеза: каррагинана 0,072 % массовых, хитозана 0,07 % массовых, CaCl₂ 20 мМ

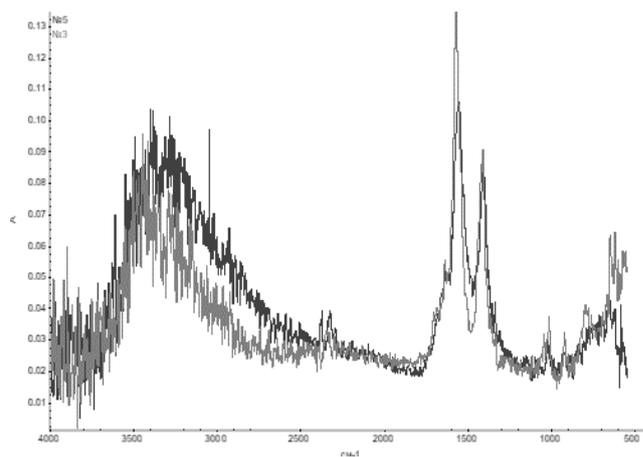


Рис. 2 – Спектр супернатанта после его отделения от микрочастиц в сравнении с раствором хитозана с исходной концентрацией; концентрации растворов для синтеза: каррагинана 0,072 % массовых, хитозана 0,07 % массовых, CaCl₂ 22 мМ

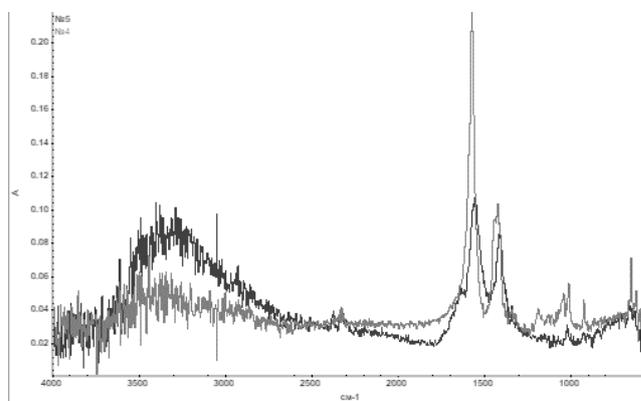


Рис. 3 – Спектр супернатанта после его отделения от микрочастиц в сравнении с раствором хитозана с исходной концентрацией; концентрации растворов для синтеза: каррагинана 0,072 % массовых, хитозана 0,07 % массовых, CaCl₂ 26 мМ

Из рисунков видно, что хитозан, действительно, не связался с микрочастицами и почти весь остался в надосадочной жидкости. Предположим, что это связано с особенностью строения молекулы каррагинана. Молекула имеет много реакционных групп, следовательно, идет связывание с кальцием и хитозаном (образование полиэлектролитного комплекса). Делаем вывод, что изменение концентрации CaCl₂ не влияет на связывание.

Таким образом по вышеустановленным критериям оптимальными условиями для синтеза микрочастиц являются следующие исходные растворы: 58,8 мл раствора каррагинана 0,072 % массовых, 17,5 мл раствора хитозана 0,07 % массовых и 3,75 мл раствора хлорида кальция 20 мМ. За оптимальную концентрацию CaCl₂ принимаем стандартную- 18 мМ.

Заключение:

1. Были получены каррагинан-хитозановые микрочастицы, диаметр которых составлял 600-700 нм. Был измерен дзетта-потенциал микрочастиц. Он составлял $-(33 \pm 2)$ мВ, что свидетельствует об отсутствии у микрочастиц тенденций к слипанию. Спектр надосадка микрочастиц свидетельствовал о включении большей части хитозана в полиэлектролитный комплекс.
2. Было подобрано оптимальное соотношение концентраций структурных компонентов в исходных растворах для синтеза микрочастиц: раствор каррагинана - 0,072% весовых; раствор хитозана - 0,07 % массовых; раствор CaCl_2 - 18 мМ. Установлено, что установленные первоначально критерии для оценки оптимальных условий синтеза микрочастиц не дают гарантии их эффективности и высокой емкости по терапевтическим препаратам.

Список литературы:

1. Кравченко И.А. Способы введения лекарственных препаратов в организм/ И.А. Кравченко: Астропринт, 2009. – 82 стр.
2. Michael Goldberg, Challenges for the oral delivery of macromolecules/ Michael Goldberg, Isabel

Gomez-Orellana// Nature Publishing Group – 2003. – Vol. 2. – p. 289 – 295

3. Kyeongsoon Park, Oral protein delivery: Current status and future prospect/ Kyeongsoon Park, Ick Chan Kwon, Kinam Park// Reactive & Functional Polymers. – 2011. – 71. – p. 280-287

4. Микро- и наночастицы из альгината и хитозана для трансмуказальной доставки белка/ Е.А. Киржанова, М.А. Печенкин, Н.Б. Демина*, Н.Г. Балабушевич// Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия – 2016. – Т. 57. – № 2. – стр. 103 – 111.

5. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щукин А. О. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. СПб.: СПбГЛТА, 2007. 29 с.

6. Транспортная форма противоопухолевых препаратов доксорубина и мелфалана на основе аполипопротеина А-I плазмы крови/ Р.А. Князев, Н.В. Трифонова, Л.М. Поляков// Журнал "Современные проблемы науки и образования". – 2016. – № 6.

7. Российская федерация. Министерство здравоохранения. Об утверждении правил изготовления и отпуска лекарственных препаратов для медицинского применения аптечными организациями, индивидуальными предпринимателями, имеющими лицензию на фармацевтическую деятельность N 751н от 26.10.2015 г.

УДК

Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

ЕДИНАЯ ИНФОРМАЦИОННО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ, ТОПЛИВНЫХ, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ, ЭКОНОМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Прутских Максим Сергеевич, студент 2 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: maxim.pruksikh@yandex.ru;

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Сформулирована задача разработки единой информационно-вычислительной системы на основе возобновляемых источников энергии для оценки электроэнергетического, теплоэнергетического, топливного, ресурсосберегающего и экологического потенциалов. Разработана структура системы и алгоритмы расчета потенциалов. Предусмотрена возможность оценки потенциалов для различного типа оборудования, различного вида традиционного топлива, различных временных интервалах, различных высот от уровня земли. Информационно-вычислительная система реализована на базе электронных таблиц Excel. Проведены расчеты потенциалов для ветроэнергетики, солнечной энергетики, отходов животноводства, растительных и древесных отходов, твёрдых коммунальных отходов.

Ключевые слова: информационно-вычислительная система, ветроэнергетика, потенциал, электроэнергетический, теплоэнергетический, топливный, ресурсосберегающий, экологический, экономический, эколого-экономический, солнце, твёрдые коммунальные отходы, биогаз, растительные и древесные отходы

UNIFIED INFORMATION AND COMPUTING SYSTEM BASED ON RENEWABLE ENERGY SOURCES FOR THE ASSESSMENT OF ENERGY, FUEL, RESOURCE-SAVING, ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL-ECONOMIC POTENTIALS

Prutskikh M.S., Ermolenko B.V.,

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

The task of developing a unified information and computing system based on renewable energy sources for the assessment of electric power, heat, fuel, resource-saving and environmental potentials is formulated. The system structure and algorithms for calculating potentials are developed. You can evaluate the potential for different types of equipment, different types of traditional fuels, different time intervals, different heights from ground level. The information and computing system is implemented on the basis of Excel spreadsheets. Potential calculations were made for wind energy, solar energy, animal waste, plant and wood waste, and solid household waste.

Keywords: information and computing system, wind power, potential, electric power, heat, fuel, resource-saving, environmental, economic, ecological and economic, solar, solid municipal waste, biogas, plant and wood waste

В настоящее время все развитые страны принимают политику для снижения выбросов углерода к 2050 году. Так как подавляющее большинство загрязнений происходит в результате производства энергии, то основные задачи по уменьшению негативного воздействия на окружающую среду решаются в этой области. Главный способ снижения выбросов – это использование вместо традиционных видов топлива возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Кроме экологической стороны, в данном вопросе играет немаловажную роль экономическая составляющая. Во-первых, освободившиеся виды традиционного топлива (нефть, уголь, природный газ, дизельное топливо) – с большей эффективностью могут применяться в других отраслях. Во-вторых, это экономия средств на импорте топлива из других стран. И, наконец, это полноценная энергетическая независимость.

В настоящее время в Российской Федерации существует программа развития возобновляемой энергетики до 2024 года, к сожалению, темпы развития значительно отстают от мировых. Один из возможных

вариантов решения проблем является задействование информационных продуктов при создании региональных программ развития, а также для принятия инвестиционных решений при строительстве станций на основе ВИЭ. Для принятия таких решений необходима информация о величине электроэнергетического или топливного потенциала на рассматриваемой территории. В силу размеров и неоднородности территории Российской Федерации целесообразным будет расчёт сразу для нескольких видов ВИЭ: ветроэнергетика, солнечная энергетика, энергия из отходов животноводства, твёрдых коммунальных отходов, а также растительных и древесных отходов. Для решения такой проблемы необходимо создание информационного продукта в виде единой информационно-вычислительной системы, которая позволит одновременно рассчитывать потенциалы всех видов ВИЭ, а при их достаточном, для удовлетворения нужд потребителей, количестве, перейти к расчёту остальных видов потенциалов: теплоэнергетический, ресурсосбережения, эколого-экономического.

В настоящий момент существует ряд локальных информационно-вычислительных систем, всего их 5 штук. У каждой системы свой подход к расчёту потенциалов, свои данные по используемому традиционному топливу и т.д. Такой подход крайне неудобен, так как не позволяет одновременно рассматривать несколько вариантов различных ВИЭ, а при попытке сравнения появляется проблема в подходе к оценке потенциалов из-за разного рода различий. С целью создания единой информационно-вычислительной системы было проанализировано содержимое всех локальных систем и выявлены следующие различия:

1. Масштаб расчётов. Для локальных систем ветра и солнца этот масштаб представляет собой весь земной шар с шагом в 1 градус. Российская Федерация содержит 3506 точек. Вся информация о потенциалах рассчитывается для каждой точки. Для локальных систем на основе твёрдых коммунальных отходов, отходов животноводства, растительных и древесных отходов характерен другой масштаб – административно-территориальные единицы РФ.

2. Первоначальный потенциал. Если набор данных у всех систем абсолютно разный, то первый потенциал, который рассчитывается в системах поддается классификации. В системах для вычислений потенциалов ветра и солнца первым рассматривается электроэнергетический потенциал, в то время как в остальных базах за отправную точку берётся топливный потенциал.

3. Изначальные данные. Ветер и солнце берут свои данные со спутниковых наблюдений NASA, которые содержат в себе многолетние исследования, а другие базы строятся на основе ежегодной отчётности и справочных данных о различных удельных показателях.

4. Эколого-экономический потенциал. Ещё одна отличительная способность состоит в учёте негативного воздействия на окружающую среду. При эксплуатации ветра и солнца негативное воздействие на окружающую среду, в случае с системой, на атмосферу, отсутствует, а сжигание отходов животноводства, растительных и древесных отходов, твёрдых коммунальных отходов сопровождается выбросами загрязняющих веществ. Исходя из этого условия расчёт ведётся по-разному. В первом случае учитывается только ущерб при использовании традиционной энергетики, а во втором случае в расчёте учитываются выбросы, которые образуются при сжигании отходов.

Таким образом, на основе имеющихся данных была создана классификация внутри единой информационно-вычислительной системы: «Топливный» блок (отходы животноводства, растительные и древесные отходы, ТКО) и «Не топливный» блок (солнечная и ветряная энергетика). В общем виде, все данные, которые содержатся в пяти локальных системах представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Структура данных локальных информационно-вычислительных систем

Построение единой системы происходило с помощью MS Excel. Для создания единой структуры было принято решение выделять разделы в информационные блоки. Данный подход позволяет в один блок группировать, в целом, разрозненные данные, но которые имеют единую идею для расчёта потенциалов. В итоге были созданы следующие блоки: «Подготовка данных», «Исходные данные», «Первичный потенциал», «Оборудование», «Технический потенциал», «Потенциал

ресурсосбережения», «Эколого-экономический потенциал».

Подготовка данных. Данный блок содержит абсолютно разную информацию: валовый сбор сельскохозяйственных культур, поголовье разных видов крупнорогатого скота, морфологический состав ТКО и население области, повторяемость скоростей ветра, среднемесячные данные по солнечной радиации. Однако, все эти данные являются одинаковыми по своей сути. Именно в этом блоке имеется возможность задать данные по тому сколько

видов животных буду участвовать в расчёте или выбрать повторяемость скоростей ветра из необходимого временного интервала. Стоит отметить, что математическая составляющая в блоке остаётся оригинально й, так расчёт коэффициентов функции Вейбулла-Гудрича проводится согласно разработанной ранее методике [1].

Исходные данные. Следующий блок содержит информацию, которая непосредственно влияет на расчёт потенциалов: объём биогаза, масса отходов ТКО (по компонентам и общая), масса растительных и древесных отходов, годовая сумма солнечной радиации, значения функции Вейбулла-Гудрича. Начиная с этого блока проявляется первая важная особенность системы, а именно, автоматическое обновление данных. Например, при изменении в первом блоке информации, вносить эти изменения в исходные данные не требуется, они обновятся автоматически. Расчёт всех объёмов и масс происходит с применением коэффициентов, которые находятся в этом же блоке и при необходимости могут быть заменены, что также изменит рассчитанные значения.

Первичный потенциал. Этот блок системы и является одним из ключевых различий для созданий классификации. Растительные и древесные отходы, отходы животноводства, твёрдые коммунальные отходы эти системы рассчитывают изначально топливный потенциал, а ветер и солнце электроэнергетический. Этот блок аналогичен предыдущему в плане автоматического обновления. В блоке также имеются новые справочные данные, такие как: энергосодержание, количество образованной энергии при сжигании ТКО. Но несмотря на всю разрозненность данных, они соединены с предыдущим разделом и выполняют единую функцию расчёта своего первичного потенциала.

Технический потенциал и оборудование. Эти два блока являются взаимосвязанными напрямую. Так как без информации о применяемом оборудовании расчёт технического потенциала невозможен. В технический потенциал входят: теплоэнергетический, топливный, электроэнергетический. В самом блоке для технического потенциала главным шагом к унификации процесса является применение одинаковых переводных коэффициентов. Но главная особенность заключается всё-таки в блоке «Оборудование». Данные блок взаимосвязан с «Первичным потенциалом», в нём содержится информация о КПД солнечных панелей, коллекторов, мини-ТЭЦ, кривых мощностей для различных высот. Для изменения информации достаточно лишь вставить необходимые данные по КПД установки или же другую кривую мощности ветроустановки и технические потенциалы будут пересчитаны без лишних усилий. Данный блок, как и предыдущие полностью связан ссылками и автоматически обновляется.

Потенциал ресурсосбережения. Единственный блок, который является одинаковым абсолютно для всех систем. Рассматриваются только 4 вида

традиционного топлива: природный газ, уголь, мазут, дизельное топливо. Потенциал рассчитывается в натуральном и стоимостном выражении. Его несомненным плюсом является вариативность видов топлива. При необходимости достаточно сменить коэффициенты на тот вид угля, газа или мазута, который используется в непосредственной местности и в итоге будут получены необходимые данные.

Эколого-экономический потенциал. Самый объёмный блок системы. Объём состоит из расчёта в натуральном и стоимостном выражении, а также в количестве компонентов выброса. Разделы в блоке построены следующим образом. Для «Не топливного» блока происходит только расчёт эколого-экономического потенциала при использовании природного газ, угля, мазута и дизельного топлива. А для «Топливного» блока все перечисленные выше разделы, но и ещё эколого-экономический ущерб при сжигании самого ВИЭ. Сам расчёт негативного воздействия производится по стандартной методике [2], а затем приведённые массы вычитаются и высчитывается сам эколого-экономический ущерб. Глобальное воздействие оценивается исходя из потенциальных ставок платы за выбросы парниковых газов в т CO₂-экв. Взяв во внимание проводимые изменения в законодательстве по установлению платы за выбросы CO₂, расчёт этого показателя проводится по средневропейской ставке платы за выбросы - 30 EUR/т CO₂-экв. [3].

Таким образом, впервые была разработана единая информационно-вычислительная система для эколого-экономического обоснования программы развития региональной энергетики на базе ВИЭ и инвестирования средств в строительство станций на основе ВИЭ. Система содержит информацию о пяти видах ВИЭ, имеет возможность добавления различного оборудования, изменения коэффициентов, расчёт для различных временных интервалов, различных высот. Система имеет возможность автоматического обновления при изменении данных в том или ином разделе. Разработанная ИВС реализована на основе электронных таблиц Excel. Планируется переход к использованию метеорологических баз данных с более мелким шагом, создание многослойной карты с помощью ГИС-технологий.

Список литературы

1. Фетисова Ю.А., Ермоленко Б.В., Ермоленко Г.В., Киселева С.В. Определение параметров функции Вейбулла для оценки ветроэнергетического потенциала в условиях ограниченных исходных метеорологических данных // Теплоэнергетика. - 2017. - №4. - С. 13-20.
2. Н.П. Тарасова, Б.В. Ермоленко, В.А. Зайцев, С.В. Макаров. Оценка воздействия промышленных предприятий на окружающую среду. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 230 с.
3. Институт комплексных стратегических исследований. Плата за выбросы парниковых газов по странам мира // События и комментарии. - 2016. - №10. - С. 1-2.

УДК

Рудомазин В.В., Телегина Е.А., Цветкова Е.А.

КОНТРОЛЬ ОБОРОТА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПОТРЕБНОСТЬ В ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

Рудомазин Виктор Викторович¹ – заместитель начальника отдела «Инжиниринговый центр»

Телегина Екатерина Алексеевна¹ – научный сотрудник отдела «Инжиниринговый центр»

Цветкова Екатерина Александровна¹ – научный сотрудник отдела «Инжиниринговый центр»

¹ ФГАУ «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики» (ФГАУ «НИИ «ЦЭПП»);

141006 Московская область, г. Мытищи, Олимпийский проспект, д. 42;

e-mail: e.tsvetkova@eipc.center; e.telegina@eipc.center.

На территории Российской Федерации оборот промышленных взрывчатых материалов регулируется путем ведения баланса, что закреплено на законодательном уровне. Оборот промышленных взрывчатых материалов тесно связан с одной из наиболее развитых отраслей промышленности – горнодобывающей. Главными потребителями промышленных взрывчатых материалов являются предприятия по добыче полезных ископаемых. Ведение баланса позволяет определить ключевых производителей и потребителей взрывчатых материалов, востребованные виды используемых веществ, провести анализ рынка и изменения в номенклатуре производимых взрывчатых материалов. Таким образом, баланс выполняет роль важного инструмента регулирования и контроля оборота промышленных взрывчатых материалов.

Ключевые слова: обеспечение безопасности, промышленные взрывчатые материалы, баланс промышленных взрывчатых материалов, номенклатура, горнодобывающая промышленность, взрывные работы, классификация, контроль, статистика.

CONTROL OF THE TURNOVER OF INDUSTRIAL EXPLOSIVE MATERIALS AND THEIR NEED FOR THE MINING INDUSTRY

Rudomazin V.V., Telegina E.A., Tsvetkova E.A.

Federal State Autonomous Institute Research Institute 'Environmental Industrial Policy Center' (EIPC)

The turnover of industrial explosives of Russian Federation is regulated by the balance sheet of industrial explosives, which is enshrined at the legislative level. The turnover of industrial explosives is closely related to one of the most developed industries - mining. The main consumers of industrial explosives are mining companies. Keeping a balance allows to identify key producers and consumers of explosives, the types of substances used, conduct market analysis and changes in the nomenclature of explosives produced. In conclusion, the balance plays the role of an important instrument for regulating and controlling the turnover of industrial explosives.

Key words: security, industrial explosives, balance sheet of industrial explosives, nomenclature, mining, blasting, classification, control, statistics.

Ключевую роль в формировании экономики России играет горнодобывающая промышленность, обеспечивающая многие отрасли исходным сырьем. Доля добывающей промышленности в ВВП в 2019 году составила 11,3 % [1]. Страна входит в число мировых лидеров по количеству запасов углеводородного сырья, угля, железных руд, никеля, меди, цинка, вольфрама, алмазов, благородных металлов, важнейших неметаллических видов сырья.

Среди крупнейших производителей железорудного сырья в мире Россия занимает пятое место по объемам добычи и обработки. По данным Минприроды России, в 2019 году в мире было получено 2,5 млрд т железной руды из них в России – 102,4 млн. т. [2]. География мест залегания запасов железной руды обширна. В нашей стране расположена богатейшая железорудная провинция в мире – Курская магнитная аномалия (КМА). Залежи КМА разрабатывает один из крупнейших горно-

металлургических холдингов России «Металлоинвест», в состав которого входят Лебединский и Михайловский горно-обогатительные комбинаты (ГОК), Группа НЛМК (Стойленский ГОК), ПАО «Северсталь» (Коробковском месторождении) и АО «Комбинат КМАруда» (Яковлевский ГОК).

В Мурманской области расположены Оленегорский ГОК и Ковдорский ГОК. В Карелии ключевым железорудным месторождением является Костомукша, разработкой занимается АО «Карельский окатыш». Часть железной руды залегает на месторождениях Урала. Один из наиболее значимых предприятий в регионе – АО «ЕВРАЗ Качканарский горно-обогатительный комбинат». Комбинат добывает железную руду на Гусевогорском и Собственно-Качканарском месторождениях.

Самые крупные компании по добыче угля – это АО «СУЭК», АО «УК «Кузбассразрезуголь», ООО «Компания «Востсибуголь», АО «Воркутауголь».

Наиболее крупные нефтяные и газовые добывающие организации России представлены 5 холдингами: ПАО «Лукойл», ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Газпром нефть», ПАО «Газпром», ПАО «Сургутнефтегаз», ПАО «Татнефть».

Крупнейшим производителем золота является холдинг ПАО «Полюс» (АО «Полюс Красноярск», АО «Полюс Магадан»).

В России основным урановорудным регионом является Забайкалье. На месторождении в Читинской области добычу осуществляет шахтным способом ПАО «Приаргунское производственное горно-химическое объединение» (ППГХО), входящее в состав АО «Атомредметзолото» (Урановый холдинг).

Основной объем добычи алмазов обеспечивает мировой алмазный гигант – «Алроса».

Российская Федерация является крупным экспортером природного сырья и помимо того предоставляет для других отраслей промышленности внутри страны исходное сырье для получения продукции.

Разведку месторождений и добычу полезных ископаемых проводят взрывными работами с помощью промышленных взрывчатых материалов (ПВМ). Взрывной способ наиболее универсален – около 90 % минерального сырья с помощью взрывных работ. В зависимости от агрегатного состояния и глубины залегания ископаемых веществ используют открытый (карьеры, котлованы) и подземный (шахты) способы добычи, но также применим комбинированный способ, в котором сначала карьером добывается сырье из верхних слоев, а затем уже шахтным методом дорабатывают оставшиеся запасы металлических руд, залегающие на достаточно большой глубине.

В целях обеспечения безопасности производства распространение ПВМ на территории России регулируется Постановлением Правительства РФ от 12 июля 2000 г. № 513 [3]. Незаконный оборот ПВМ влечет за собой ответственность по статье 222.1. УК РФ «Незаконные приобретение, передача, сбыт, хранение, перевозка или ношение взрывчатых веществ или взрывных устройств» [4]. Для обеспечения контроля за распространением взрывчатых материалов промышленного назначения и для упорядочения оборота ПВМ на территории Российской Федерации Министерство промышленности и торговли Российской Федерации предоставляет государственную услугу ведения баланса ПВМ, оказываемую согласно Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 30 декабря 2013 г. № 2176 «Об утверждении административного регламента министерства промышленности и торговли Российской Федерации по предоставлению государственной услуги ведения баланса производства, распространения и применения взрывчатых материалов промышленного назначения» [5].

В соответствии с Правилами составления и ведения баланса ПВМ, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 12 июля 2000 г.

№ 513, с целью исключения встречных и необоснованно дальних перевозок Министерство промышленности и торговли Российской Федерации на основании полученных от потребителей заявок (с указанием необходимых объемов и номенклатуры взрывчатых материалов промышленного назначения), а также на основании данных о мощностях по производству указанных материалов в организациях-производителях составляет схемы направлений грузопотоков опасных грузов класса 1 по видам транспорта, рассчитывает суммарную потребность во взрывчатых материалах промышленного назначения, составляет, утверждает и ведет баланс производства, распространения и применения взрывчатых материалов промышленного назначения.

В балансе ПВМ участвуют предприятия, осуществляющие производство, распространение и применение взрывчатых материалов промышленного назначения. В основном это горнорудные, нефтедобывающие и строительные компании, организации по добыче нерудных материалов (гранит, щебень), артели старателей по добыче драгметаллов, драгоценных и полудрагоценных камней, сейсмо- и геологоразведочные экспедиции, спасательные подразделения МЧС и научно-исследовательские институты.

Порядок ведения баланса ПВМ и предоставления услуги регламентируется приказом Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 30 декабря 2013 г. № 2176 - годовой баланс составляется 1 раз в год, срок утверждения баланса – не позднее 30 ноября года, предшествующего планируемому году, с направлением выписок из баланса всем включенным заявителям, в течение года, при возникновении у заявителей необходимости изменить объем или номенклатуру потребляемых (поставляемых) взрывчатых материалов промышленного назначения, в баланс вносятся соответствующие изменения путем разработки 1 раз в месяц дополнений.

Для осуществления контроля реализации выданных выписок и анализа фактического оборота ПВМ согласно приказа Росстата от 31.08.2009 г. №189 «Об утверждении статистического инструментария для организации Минпромторгом России федерального статистического наблюдения за деятельностью организаций промышленного и оборонно-промышленного комплексов» [6] проводится обработка статистической отчетности по обращению с ПВМ (формы 1-ПС и 1-ВМ), а также формируются полугодовой и годовой аналитические отчеты для Минпромторга России.

Для ведения баланса ПВМ необходимо составление и наполнение соответствующей информацией базы данных о предприятиях, осуществляющих производство, распространение и применение ПВМ, актуализация лицензий учтенных там организаций. В этих целях создана номенклатура ПВМ, допущенных для постоянного (временного) применения или испытания. Баланс с выдачей выписок организациям формируется на основании годовых и

дополнительных ежемесячных заявок потребности в ВМ потребителей и производственных возможностей поставщиков.

Номенклатура ПВМ представляет собой обширный список веществ, каждому из которых присвоен пятизначный код, разделенный на группы, согласно назначения и вида. В номенклатуру включаются вещества, имеющие сертификат соответствия техническому регламенту Таможенного союза и Разрешение на применение взрывчатых веществ, компоненты (взрывчатые вещества, непосредственно не применяемые для использования энергии взрыва в промышленных целях, а используемые для производства взрывчатых материалов), продукты утилизации, готовые эмульсии или матрицы.

В то же время номенклатура баланса ПВМ не учитывает многообразие условий применения и технические требования к промышленным взрывчатым материалам. Они играют роль при выборе ПВМ для конкретных буровзрывных работ, по этой причине взрывчатые материалы имеют собственную классификацию и для определенных работ их подбирают инженеры предприятий. Известно большое число химических соединений и смесей, которые способны под действием внешнего импульса взрываться. Практическое применение в качестве промышленных взрывчатых веществ имеют:

- твердые однокомпонентные химические соединения (гексоген, тэн, тротил) или смеси (аммиачная селитра + тротил и т. д.);

- смеси жидких и твердых веществ (нитроэфир + аммиачная селитра; соляровое масло + аммиачная селитра).

Наиболее распространенными являются взрывчатые смеси из твердых веществ. Для взрывного бурения применяются вещества из смеси жидких компонентов.

Существует несколько классификаций ПВМ для практического использования. По условиям применения их принято делить на восемь классов [7]:

1 класс - непредохранительные ПВМ для взрывания только на земной поверхности и не имеющие ограничений по обращению, кроме общих требований по безопасности;

2 класс – предохранительные ПВМ подходят для открытых и подземных работ, кроме шахт при наличии взрывоопасной среды. Такие вещества не должны выделять при взрыве токсичных газов больше допущенной нормы.

3-6 классы – предохранительные ПВМ допущены в шахты, опасные по газу и пыли. Чем выше класс, тем выше предохранительные свойства вещества.

7-8 классы – специальные ПВМ.

Взрывчатые вещества для подземных работ обладают большей детонационной способностью, чем для открытых и образуют при взрыве меньше ядовитых газообразных продуктов — окислов азота и окиси углерода. Основную массу ПВМ составляют аммониты и гранулиты. В меньших количествах используют динамиты, тротил, преимущественно

гранулированный (гранулол), иногда с добавкой алюминия (алюмотол), водонаполненные взрывчатые вещества.

Среди промышленных взрывчатых материалов другого назначения можно выделить наиболее используемые группы для обработки металлов взрывом (сварки, штамповки, резки и др.), термостойкие вещества для взрывания в глубоких нефтяных и газовых скважинах, для сейсморазведки, для борьбы с лесными пожарами.

По физическому состоянию ПВМ могут быть следующими: порошкообразными, шнекованными, прессованными, литыми, гранулированными (чешуйчатыми), водонаполненными, льющимися, горячельющимися, пластичными. Компоненты гранулированных веществ имеют гранулы или чешуйки размером 1-3 мм. Водонаполненные ПВМ за счет добавок воды с загустителем имеют слаботекучую консистенцию, а льющиеся ПВМ имеют легкоподвижную консистенцию, допускающую их транспортирование по шлангам. Горячельющиеся водонаполненные ПВМ легкоподвижной консистенции в горячем состоянии твердеют при нормальной температуре. Пластичные ПВМ и смеси твердых компонентов с жидкой желатинизированной массой сохраняют приданную им форму длительное время.

Промышленные взрывчатые материалы выпускаются в патронированном и непатронированном виде. Патроны имеют цилиндрическую форму, размер диаметра и масса которых зависит от диаметра шпуров и скважин. Льющиеся ПВМ наполняют в ампулы, прессованные и литые изготавливаются в виде шашек.

По степени опасности при хранении и перевозке применяемые в промышленности взрывчатые материалы делятся на следующие группы:

I - ПВМ с содержанием жидких нитроэфиров более 15 %, нефлегматизированный гексоген, тетрил.

II - ПВМ на основе аммиачной селитры, тротил и его сплавы с другими нитросоединениями. ПВМ с содержанием жидких нитроэфиров до 15 %, флегматизированный гексоген.

III - Пороха дымные и бездымные.

IV - Все детонаторы и пиротехнические замедлители.

V - Перфораторные заряды и снаряды с установленными в них взрывателями для работы в глубоких скважинах.

По химическому составу ПВМ разделяют на аммиачно-селитренные, нитроглицериновые, нитропроизводные ароматического ряда, хлоратные, оксидквиты и пороха. Основное практическое применение имеют ПВМ трех первых групп.

По своим свойствам взрывчатые материалы разделяют на инициирующие (первичные) и бризантные (вторичные). Первые предназначены для возбуждения взрыва. Они обладают высокой чувствительностью и взрываются от незначительного внешнего механического или теплового воздействия. Эти вещества всегда детонируют и вызывают

детонацию других взрывчатых веществ. Иницирующие ПВМ применяются в небольших количествах для снаряжения капсулей, создающих первоначальный импульс взрыва. Бризантные при взрыве производят дробление горных пород и менее чувствительны к внешним воздействиям, чем иницирующие взрывчатые вещества. Они детонируют обычно под воздействием взрыва другого взрывчатого вещества – детонатора.

Промышленные взрывчатые материалы могут быть индивидуальными (однокомпонентными) и смесевыми. К индивидуальным относятся химически однородные вещества, в молекулах которых содержатся горючие элементы и окислитель. Большинство таких веществ представляют собой нитросоединения. Индивидуальные ПВМ используют преимущественно как компоненты смесевых и для изготовления средств инициирования (капсулей-детонаторов, электродетонаторов, детонирующего шнура). Смесевые вещества представляют собой механическую смесь, сплав или раствор двух или нескольких компонентов.

Широкое практическое применение получили смесевые взрывчатые материалы на основе аммиачной селитры, выступающей в роли окислителя. Такие вещества безопасны в обращении и имеют низкую стоимость из-за доступности исходного сырья. Промышленные взрывчатые материалы на основе аммиачной селитры делятся на несколько групп: аммоналы, граммоналы, аммониты, граммониты, гранулиты, динамоны, игданиты, водонаполненные, содержание в составе до 20% воды. Наиболее распространенным ПВМ является аммонит БЖВ, который часто принимают за эталон при сравнительной оценке взрывчатых свойств.

Наиболее востребованный тип водосодержащих ПВМ основан на эмульсиях типа «вода в масле». Все эмульсионные ПВМ состоят в основном из водного раствора аммиачной селитры (иногда с добавкой нитрата натрия или кальция) и жидкого нефтепродукта (минеральные масла, дизельное топливо). Одним из последних достижений в области разработки промышленных взрывчатых материалов для открытых работ является создание взрывчатых смесей, состоящих из эмульсии типа «вода в масле», смешанной с пористой гранулированной аммиачной селитрой и горючими добавками таким образом, чтобы эмульсия заполняла межгранульное пространство [8].

В горнодобывающей промышленности взрывные работы проводят в два этапа: первичные взрывные работы – отделение основной массы породы (негабарит) и вторичные взрывные работы для измельчения полученного негабарита для дальнейшей переработки и реализации. Для проведения вторичных работ применяют кумулятивные заряды (заряд кумулятивный плоский – ЗКП). ЗКП представляет собой шашку прессованного или литого тротила с металлической облицовкой торца и кумулятивной выемки, где металлические детали отсутствуют. Для инициирования такого заряда используют промежуточный детонатор с зажимом для

детонирующего шнура из медной проволоки.

Для добычи угля и пород в опасных шахтах по газу и пыли применяют беспламенное взрывание ПВМ. При данном способе порода и уголь разрушаются и перемещаются за счет газов высокого давления, образующихся в металлических цилиндрах (патронах, гильзах), которые срезают специально установленные диски, диафрагмы или открывают клапаны и выбрасываются через выхлопные отверстия разрядных головок.

Для производства взрывных работ могут применяться ПВМ, поставляемые предприятиям специализированными заводами-изготовителями, или ПВМ собственного изготовления, если на предприятии существуют такие заводы.

Основными производителями промышленных взрывчатых веществ в Российской Федерации являются: ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», «Бийский олеумный завод» – филиал ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», АО «Промсинтез», АО «Калиновский химический завод», АО «ДВПО «Восход», АО «Новосибирский механический завод «Искра», АО «ВНИПИВзрывгеофизика», «Чапаевский механический завод» филиал федерального казенного предприятия «Научно-производственное объединение «Казанский завод точного машиностроения», АО «Нитро Сибирь – Кузбасс».

Упаковка и расфасовка взрывчатых веществ заводского изготовления зависят от свойств вещества, их назначения, срока и условий хранения, перевозки и применения. Гранулированные, чувствительные, а также предохранительные ПВМ выпускаются только в россыпном виде, порошкообразные – как в россыпном, так и в патронированном виде. Гранулированные и непатронированные порошкообразные ПВМ упаковывают в 4-слойные бумажные битумированные мешки или мешки с полиэтиленовым покрытием. Патронированные ПВМ выпускаются по типоразмерам с определенными величинами диаметра патронов и их массы [9].

Работа добывающей отрасли тесно связана с использованием промышленных взрывчатых веществ. Эффективность проведения взрывных работ по добычи полезных ископаемых в значительной степени зависит от правильного выбора взрывчатых веществ в зависимости от типа ископаемого сырья и параметров скважины и шпуров. Необходимо учитывать различные производственные, геологические и экономические факторы, а также возможности безопасного применения ПВМ. Так, в шахтах опасных по газу и пыли используют только предохранительные ПВМ, исключая возможность воспламенить метановоздушную смесь, а для взрывания в обводненных условиях используют водоустойчивые ПВМ.

В условиях конкретного применения ВВ выбирают с учетом этих соображений, а также практического опыта горного предприятия и технологичности ВВ в соответствии с принятой схемой механизации взрывных работ.

С ростом потребности в ископаемых ресурсах, возрастает темп развития добывающей отрасли в России, что влияет на объемы использования и производства промышленных взрывчатых веществ. Так в 2019 году количество применяемых ПВМ организациями, ведущими взрывные работы в России, составило 2 млн. тонн, из них 90 % было изготовлено на местах применения [10].

Производители ПВМ ориентируются на рынок горнодобывающей промышленности, реагируя на изменение запросов потребителей. В последнее время имеется тенденция на увеличение доли эмульсионных взрывчатых материалов. По данным Федеральной службы по экологическому, техническому и атомному надзору в 2019 году доля использования эмульсионных ПВМ от общего числа составила 55 % [10]. Производство эмульсионных ПВМ проще и дешевле, компоненты по отдельности не являются взрывоопасными и их можно готовить непосредственно на местах взрывных работ.

Исполнение баланса ПВМ позволяет вести контроль и статистический учет объема производства взрывчатых веществ и используемую номенклатуру, что позволяет проследить динамику рынка сбыта и соотношение доли производства различных видов взрывчатых материалов. Ведение баланса ПВМ позволяет Минпромторгу РФ на основании данных закупке потребителями взрывчатых материалов в организациях-производителях составлять схемы направлений грузопотоков опасных грузов класса 1 по видам транспорта. Реализация ПВМ по выпискам исключает незаконный оборот взрывчатых материалов и гарантирует прозрачность и законность их приобретения. Ведение базы данных о предприятиях (производителях и потребителях), участвующих в балансе и ее регулярное обновление показывает состояние не только добывающей промышленности, но и смежных отраслей. Баланс является инструментом, позволяющим строить прогнозы развития рынка ПВМ и осуществлять его статистический контроль.

Список литературы:

1. Динамика и структура ВВП России // Бюллетень о текущих тенденциях Российской экономики. – Июнь 2020 год – Вып. 62. URL: https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/BRE_62.pdf (дата обращения: 25.05.2021). – Текст: электронный.
2. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов

Российской Федерации в 2019 году. – Москва 2020 URL:

https://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/gos_udarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/ (дата обращения: 25.05.2021). – Текст: электронный.

3. Постановление Правительства РФ от 12.07.2000 N 513 (ред. от 18.10.2011) «О мерах по усилению государственного контроля за производством, распространением и применением взрывчатых веществ и отходов их производства, а также средств взрывания, порохов промышленного назначения и пиротехнических изделий в Российской Федерации» // Собрание законодательства РФ. – 2000. - № 29. – ст. 3099

4. «Уголовный кодекс Российской Федерации» от 13.06.1996 N 63-ФЗ (ред. от 05.04.2021, с изм. от 08.04.2021) // Собрание законодательства РФ. – 1996. - № 25. – ст. 2954

5. Приказ Минпромторга России от 30 декабря 2013 г. № 2176 (ред. от 19.09.2017) «Об утверждении административного регламента министерства промышленности и торговли Российской Федерации по предоставлению государственной услуги ведения баланса производства, распространения и применения взрывчатых материалов промышленного назначения» // Бюллетень нормативных актов федеральных органов исполнительной власти. – 2014 – № 16

6. Приказ Росстата от 31.08.2009 г. №189 (ред. от 28.10.2011) «Об утверждении статистического инструментария для организации Минпромторгом России федерального статистического наблюдения за деятельностью организаций промышленного и оборонно-промышленного комплексов» // Вопросы статистики. – 2009 – № 12

7. Взрывные работы / В.Г. Лукьянов, В.И. Комащенко, В.А. Шмурыгин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2008.

8. Жученко Е.Н., Елизов О.Н. Современные взрывчатые вещества и технологии их применения // Записки горного института. – Санкт-Петербург, 2005. – Т.164.

9. Кутузов Б.Н. Методы ведения взрывных работ. В 2-х ч. Ч. 1. Разрушение горных пород взрывом. – М.: Издательство «Горная книга». – 2007.

10. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, техническому и атомному надзору в 2019 году. – Москва, 2020. URL: https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/BRE_62.pdf (дата обращения: 25.05.2021). – Текст: электронный.

УДК 579.64

Салтыкова С.С., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕТИЛОТРОФНЫХ МИКРОБНЫХ СООБЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОЙ БЕЛКОМ БИОМАССЫ

Салтыкова Софья Сергеевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; **Побережный Даниил Юрьевич**, аспирант кафедры биотехнологии, *e-mail: d.poberezhniy1@gmail.com; **Калёнов Сергей Владимирович**, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

*В настоящем исследовании произведена характеристика чистой культуры метилотрофной бактерии *M. extorquens* и смешанной культуры на ее основе как продуцентов биомассы, обогащенной белком. Проведены работы по поиску оптимальных условий культивирования. Установлено, что исследуемое бактериальное сообщество демонстрирует более высокие биотехнологические показатели в сравнении с чистой культурой *M. extorquens*.*

Ключевые слова: метилотрофы, бактериальное сообщество, смешанная культура, *Methylobacterium extorquens*, одноклеточный белок

INVESTIGATION OF THE POTENTIAL OF METHYLOTROPHIC MICROBIAL COMMUNITIES FOR PRODUCING PROTEIN-ENRICHED BIOMASS

Saltykova S.S., Poberezhniy D.Y.*, Kalenov S.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
*e-mail: d.poberezhniy1@gmail.com

*In this article a pure culture of the methylotrophic bacterium *M. extorquens* and a mixed culture based on it as producers of protein-enriched biomass were characterized. Work to find the optimal cultivation conditions was carried out. It was found that the studied bacterial community demonstrates higher biotechnological parameters in comparison with the pure culture of *M. extorquens*.*

Keywords: methylotrophs, bacterial consortia, mixed culture, *Methylobacterium extorquens*, single-cell protein

Введение

Высокоэффективное производство белковых продуктов, широко востребованных в пищевой промышленности и сельском хозяйстве, - одна из наиболее актуальных проблем современной биотехнологии. Различные белковые продукты, получаемые из обогащенной протеином биомассы различных микроорганизмов, являются одним из потенциальных решений данной проблемы. На сегодняшний день известно большое число продуцентов одноклеточного белка, принадлежащих к различным таксономическим группам (бактерии, дрожжи, низшие грибы, одноклеточные водоросли, простейшие), реализующим различные метаболические стратегии (автотрофы, гетеротрофы, миксотрофы) [1-2].

Интригующей группой продуцентов одноклеточного белка являются метилотрофы – гетеротрофные организмы, способные использовать различные C₁-соединения (метан, метанол, различные метиламины и т. д.) в качестве источника углерода и энергии. Подавляющее большинство биотехнологических процессов в качестве основного углеродного сырья использует сахара и другие полиуглеродные соединения, не отличающиеся дешевизной. Метанол и другие C₁-соединения, благодаря низкой стоимости и простоте производства, уже относятся к важнейшим сырьевым ресурсам химической промышленности и получают

все большее распространение в современной биотехнологии [3].

Возможность использования C₁-соединений в качестве основного ростового субстрата для промышленного производства одноклеточного белка уже более полувека является предметом живого интереса биотехнологов [4]. На сегодняшний день известно большое количество метилотрофов-продуцентов одноклеточного белка. Однако низкие скорости роста и экономические коэффициенты процессов культивирования, потребность некоторых продуцентов в интенсивной аэрации, витаминах или иных ростовых факторах оставляют актуальной задачу поиска новых перспективных продуцентов [3]. Искусственные и природные сообщества метилотрофных микроорганизмов могут стать одним из решений данной задачи [5-6].

Экспериментальная часть

Объектом данного исследования являлся метилотрофный консорциум, сформированный искусственным путем в лабораторных условиях и включающий пять различных бактериальных культур. Доминантная культура сообщества, идентифицированная как *Methylobacterium extorquens* – розовый пигментированный факультативный метилотроф (PPFM, pink pigmented facultative methylotrophe), встречающийся повсеместно в почве, пыли, пресноводных средах и фило- и ризосфере растений, известный промышленный продуцент

одноклеточного белка и ряда других продуктов, была выделена как бактериальный контаминант прочих метилотрофных культур. Четыре минорные бактериальные культуры сообщества были изолированы из образцов воды и ила, отобранных в пойме реки Яуза на территории Национального парка

«Лосинный остров» (коорд. места отбора: 55.90574592104182, 37.7729452772112). Видовая принадлежность минорных компонентов сообщества не определялась. Подробное описание колоний и клеток культур, входящих в состав исследуемого сообщества, приведено в Табл. 1.

Таблица 1. Характеристика колоний и клеток бактериальных культур в составе консорциума

Культура	Колонии					Клетки	
	Форма	Цвет	Профиль	Край колонии	Структура	Форма	Окраска по Граму
<i>M. extorquens</i> (доминантная культура)	круглая	розовый	плоский	гладкий	однородная	палочки	-
Минорная культура 1	круглая с фестончатым краем	жёлтый	плоский	гладкий	мелкозерн.	палочки	-
Минорная культура 2	круглая	бежевый	плоский	гладкий	однородная	кокки	-
Минорная культура 3	круглая	бледно-жёлтый	плоский	гладкий	однородная	палочки	-
Минорная культура 4	круглая с фестончатым краем	жёлто-оранжевый	плоский	гладкий	мелкозерн.	палочки	-

Для характеристики чистой культуры *M. extorquens* и консорциума на его основе как продуцентов биомассы, обогащённой белком, был поставлен ряд экспериментов по оценке динамики роста культур, определению оптимальных pH и температуры культивирования.

Выращивание культур производилось на среде следующего состава (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 3; KNO_3 – 0,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,7; NaCl – 0,5; CaCl_2 – 0,22; KCl – 0,15; Na_2HPO_4 – 0,92; KH_2PO_4 – 0,7; дрожжевой экстракт – 0,2; раствор микроэлементов – 10 мл/л; метанол – 6 мл/л. Раствор микроэлементов (г/л) [7]: нитрилукусная к-та – 1,5; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 3; $\text{MnSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; NaCl – 1; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1; CoCl_2 – 0,1; CaCl_2 – 0,1; ZnSO_4 – 0,1; $\text{CuSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,01; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ – 0,01; H_3BO_3 – 0,01; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,01.

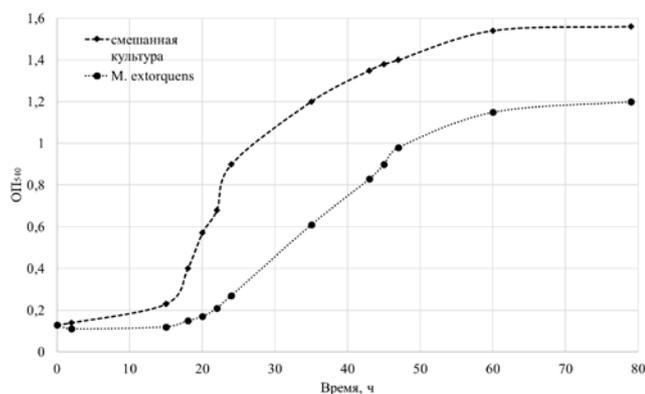


Рис. 1. Кривые роста бактериального консорциума и чистой культуры *M. extorquens*

Оценка динамики накопления биомассы культурами в режиме периодического культивирования производилась путем построения кривых роста (Рис. 1). В рамках данного эксперимента выращивание культур проводилось в конических колбах объемом 250 мл (объем ростовой среды составил 100 мл) на термостатируемом шейкере при перемешивании 150 об/мин и температуре 28°C, начальной pH среды – 6,7. Исходя из полученных данных, можно заключить, что исследуемая смешанная бактериальная культура характеризуется более высокими удельной скоростью роста ($0,083 \text{ ч}^{-1}$) и конечной концентрацией биомассы в ростовой среде (1,05 г/л АСБ), а также более короткой лаг-фазой (15 ч). Удельная скорость роста и конечная концентрация биомассы чистой культуры *M. extorquens* составили $0,065 \text{ ч}^{-1}$ и 0,81 г/л АСБ соответственно, лаг-фаза длилась 20 ч.

Для определения оптимальной температуры культивирования чистая и смешанная культуры выращивались при 25, 31 и 37°C на протяжении 72 ч. Полученные зависимости конечной концентрации АСБ от температуры культивирования приведены на Рис. 2. Температура, оптимальная для роста смешанной культуры, лежит в диапазоне от 29 до 31°C. Максимальное накопление биомассы чистой культуры *M. extorquens* наблюдалось при 25°C.

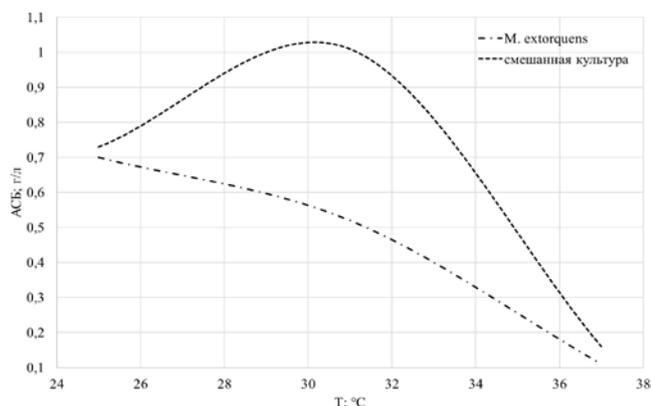


Рис. 2. Зависимости накопления биомассы исследуемых культур от температуры культивирования.

В результате оценки влияния начального рН среды на накопления биомассы было установлено, что для обеих культур оптимальным является рН, близкий к нейтральному (6,8 – 7,4), однако на всем исследуемом диапазоне значений рН конечные концентрации биомасс смешанной культуры превышают таковые для чистой культуры *M. extorquens* (Рис. 3).

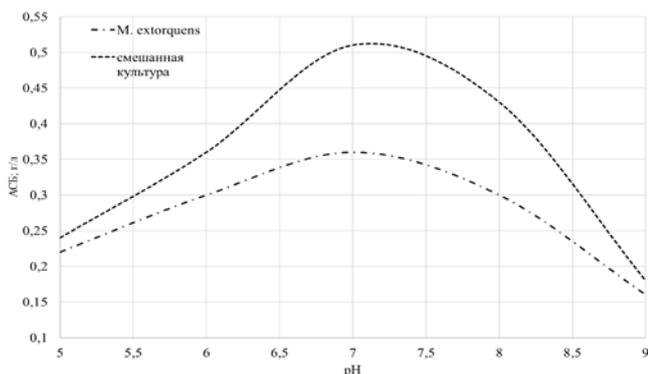


Рис. 3. Зависимости накопления биомассы исследуемых культур от начального рН среды.

Анализ содержания сырого протеина в биомассе чистой и смешанной культур, выращенных в оптимальных условиях, производился по методу Кьельдаля [8]. Содержание сырого протеина в биомассе чистой культуры составило 38–42% для

разных биологических повторностей, в то время как содержание сырого протеина в биомассе бактериального консорциума достигало 55–62%.

Заключение

Была произведена сравнительная характеристика чистой культуры факультативной метилотрофной бактерии *M. extorquens* и бактериального консорциума на основе данной культуры как потенциальных продуцентов обогащенной белком биомассы. Исследуемый бактериальный консорциум демонстрировал лучшие биотехнологические показатели (продолжительность лаг-фазы, удельная скорость роста, максимальное накопление биомассы, содержание сырого протеина в биомассе) в сравнении с чистой культурой *M. extorquens*.

Список литературы

- [1] Ritala A. et al. Single cell protein—state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001–2016 //Frontiers in microbiology. – 2017. – Т. 8. – С. 2009.
- [2] Jones S. W. et al. Recent advances in single cell protein use as a feed ingredient in aquaculture //Current opinion in biotechnology. – 2020. – Т. 61. – С. 189-197.
- [3] Schrader J. et al. Methanol-based industrial biotechnology: current status and future perspectives of methylotrophic bacteria //Trends in biotechnology. – 2009. – Т. 27. – №. 2. – С. 107-115.
- [4] Wagner F., Sahn H. Process for producing single-cell protein from methanol using methylomonas sp. DSM 580 : пат. 4048013 США. – 1977.
- [5] Abu-Ruwaida A. S., Banat I. M., Hamdan I. Y. Large-scale production of bacterial biomass from methanol for use as milk-replacer //Biotechnology letters. – 1990. – Т. 12. – №. 2. – С. 139-144.
- [6] Nunes J. J. et al. Enhanced production of single cell protein from *M. capsulatus* (Bath) growing in mixed culture //Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences. – 2021. – Т. 2021. – С. 894-899.
- [7] Balch W. E. et al. Methanogens: reevaluation of a unique biological group //Microbiological reviews. – 1979. – Т. 43. – №. 2. – С. 260.
- [8] ГОСТ 32044.1-2012 «Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли азота и вычисление массовой доли сырого протеина. Часть 1. Метод Кьельдаля».

УДК 661.183.2:631.561.72.544.723

Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н.

ПОГЛОТИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОЖУРЫ ПЛОДОВ ТАМАРИНДА И СКОРЛУПЫ КОКОСОВЫХ ОРЕХОВ МЬЯНМЫ, ПРИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Со Вин Мьинт, к.т.н., докторант; Нистратов Алексей Викторович, к.т.н., доцент; Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор; Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Аннотация: Охарактеризованы тамаринд, опад его деревьев, компонент опада в виде плодов, условия получения из их кожуры углеродных адсорбентов и материальные балансы стадий пиролиза и активации водяным паром этого сырья. Структурно-адсорбционные свойства полученных адсорбентов сопоставлены со свойствами целевых продуктов аналогичной переработки скорлупы кокосовых орехов (СКО). На примере n-бутанола изучены кинетика и равновесие адсорбции при 20 °С его паров полученным из кожуры плодов тамаринда активным углем. Приведены равновесные показатели данного поглощения для углей СКО и БАУ.

Ключевые слова: кожура плодов тамаринда; углеродные адсорбенты; поглощение паров растворителей

ABSORPTION PROPERTIES OF ACTIVE CARBONS OBTAINED FROM THE PEEL OF TAMARIND FRUITS AND SHELLS OF MYANMAR COCONUT NUTS IN THE ADSORPTION OF VAPORS OF VOLATILE SOLVENTS

Saw Win Myint, Nistratov A.V., Klushin V.N.

Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, Russia, 125047, Moscow, Miusskaya square, 9.

Abstract: Tamarind, the litter of its trees, the litter component in the form of fruits, the conditions for obtaining carbon adsorbents from their peel, and the material balances of the stages of pyrolysis and activation by water vapor of this raw material are characterized. The structural and adsorption properties of the obtained adsorbents are compared with the properties of the target products of a similar processing of coconut shells (RMS). On the example of n-butanol, the kinetics and equilibrium of adsorption at 20 °C of its vapor obtained from the peel of tamarind fruit with active carbon were studied. The equilibrium indicators of this absorption are given for the SKO and BAU coals.

Key words: peel of tamarind fruit; carbon adsorbents; absorption of solvent vapors

Введение

Одной из насущных проблем настоящего времени является эффективная утилизация всевозможных отходов, образующихся в различных хозяйственных отраслях. К числу таких отходов, особенно в крупных городах центральных районов Республики Союз Мьянма, где низкая влажность, температура окружающей среды составляет от 29 до 40 °С и преобладает сухая ветреная погода, принадлежит опад плодов тамаринда (*Tamarindus indica*) – широко культивируемого с декоративными и иными целями долгоживущего вечнозеленого дерева семейства бобовых, высота которого достигает 20 м, а диаметр его раскидистой кроны – 9 м. Плоды азиатского тамаринда (рис. 1) представляют собой относительно длинные стручки (содержащие от шести до 12 семян), тогда как африканские и западно-индийские сорта имеют более короткие стручки (содержащие от одного до шести семян) [1, 2].

Семена стручков несколько сплюснуты, имеют поверхность с глянцевым блеском и коричневый цвет. Плоды характеризует высокое содержание винной кислоты, витаминов группы В, сахара и, что необычно для фруктов, кальция, а также оригинальный кисло-сладкий вкус. Зрелое дерево может приносить до 175 кг плодов в год. Плоды

тамаринда широко используют в различных кухнях мира [1, 2].

Организованный уход за деревьями тамаринда и переработку их урожая сопровождается образованием ряда видов отходов, представленных в основном опавшими и срезанными ветвями и их фрагментами, листвой, стволовой древесиной (обрезки, щепы, опилки), зрелыми, некондиционными и испорченными плодами, стручковыми оболочками и косточками. Опад плодов, часто не утилизируемый, при выделении из массы названных отходов может представлять собой весьма масштабный сырьевой источник для целесообразного производства технической ориентации в связи с тем, в частности, что согласно имеющимся литературным данным из отдельных компонентов таких и им подобных растительных отходов можно получать активные угли достаточно хорошего качества [3-8].

В доступных источниках научно-технической информации подобных данных относительно опада плодов тамаринда авторами не найдено, хотя родственность природы древесины, косточек плодов тамаринда и названного опада этих плодов представляет собой достаточно убедительное основание для организации и выполнения его изучения в качестве возможного сырья для получения углеродных адсорбентов типа активных углей.



Рис. 1. Плоды тамаринда

Экспериментальная часть

Данные термографического анализа отдельных составляющих представительных образцов плодов тамаринда, отобранных из опада этих деревьев на территории города Мопува округа Sagaing Мьянмы и высушенных при 105 °С, в виде фрагментов цельных плодов, их кожуры, мякоти и семян, выполненного в

атмосфере баллонного азота [9, 10], наряду с имеющейся литературной информацией и адсорбционно-техническими свойствами целевых продуктов их термической переработки путем пиролиза каждого вида сырья и активации водяным паром его науглероженных остатков позволили заключить наибольшую рациональность использования с указанной целью оболочек (кожуры) этих плодов.

Выполненными на установках лабораторного масштаба исследованиями установлены рациональные условия реализации обеих операций термической переработки кожуры плодов тамаринда, представляющие совокупность (числитель – пиролиз, знаменатель – активация) интенсивности нагревания 10/5 °С/мин, предельной температуры 350/750 °С, длительности изотермической выдержки при ней 60/0 мин и непрерывной подачи водяного пара с удельным расходом 0/5 г на 1 г целевого продукта. Материальные балансы обоих процессов отражают данные таблицы 1.

Таблица 1. Материальные балансы процессов пиролиза и активации

Статьи прихода, % масс.	Статьи расхода, % масс.
Пиролиз	
Сырьё - 100	Карбонизат – 48,63 Конденсат – 36,20 Неконденсирующиеся газы – 15,17*
Активация	
Карбонизат – 16,67 Водяной пар – 83,33	Активный уголь – 5,72 Конденсат – 73,12 Неконденсирующиеся газы – 21,16*

* по разности

Согласно данным таблицы 1 целевые продукты в обеих стадиях характеризуются меньшей долей в общей массе продуктов переработки, их выход сокращается при переходе от пиролиза к активации, а его итоговое значение по отношению к сырью близко 34 %.

Величины поглощения йода (J) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов, а также суммарного объема пор по воде (V_{Σ}) и объемов сорбирующих пор (V_s) по парам бензола, четыреххлористого углерода и воды, выражающие адсорбционно-структурные свойства полученных из кожуры плодов тамаринда (КПТ) углеродных адсорбентов, в сопоставлении с таковыми поглотителей на базе скорлупы кокосовых орехов Мьянмы (СКО) [11-15] характеризуют данные таблицы 2, указывающие на вероятную возможность их эффективного использования в решении природоохранных задач очистки и обезвреживания

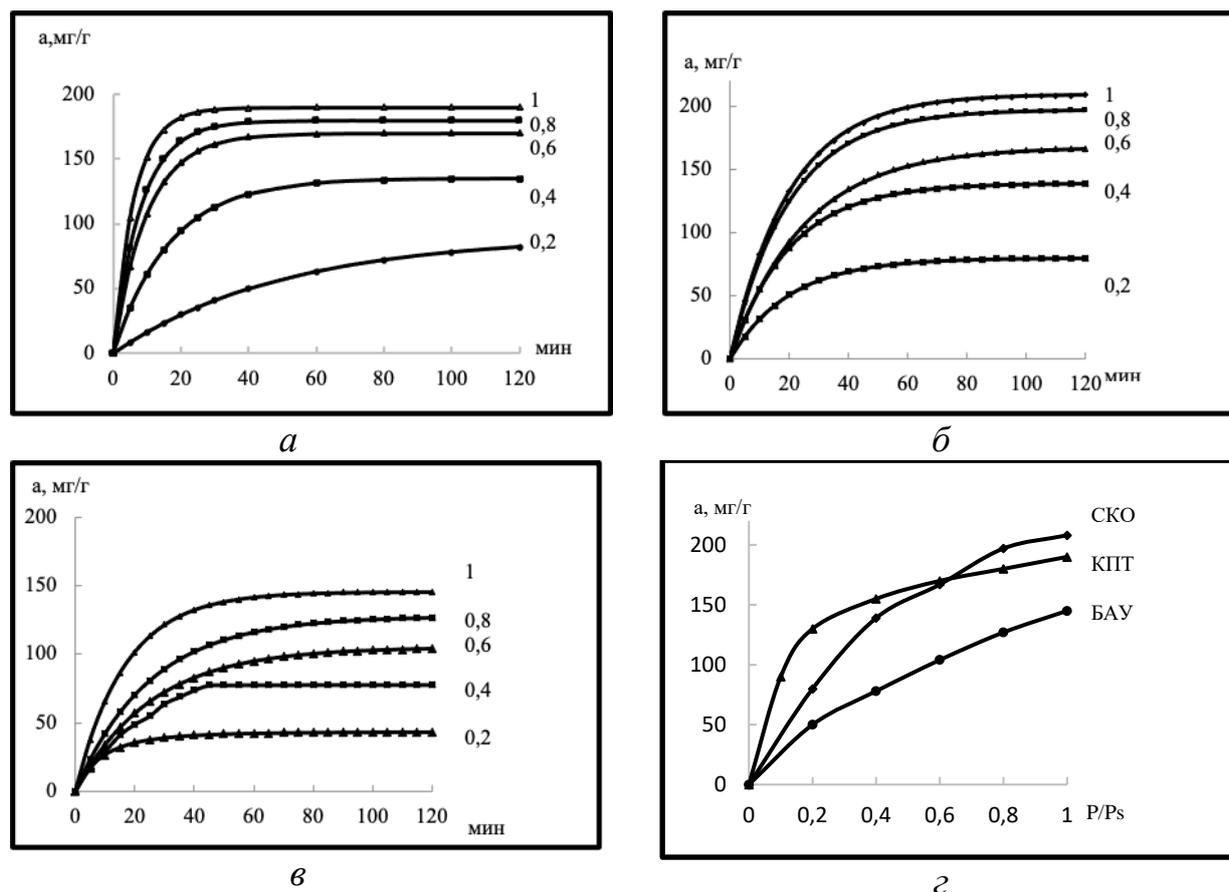
производственных выбросов и сбросов от загрязняющих органических примесей.

С целью оценки названной возможности применительно к извлечению паров летучих органических растворителей (ЛОР) из их паровоздушных смесей (ПВС) изучены кинетика и равновесие их адсорбции при 20 °С полученным из кожуры плодов тамаринда активным углем на примере н-бутанола.

На рис. 2 кинетические кривые фиксации паров н-бутанола при 22 °С из его ПВС активным углем, полученным из кожуры плодов тамаринда (а), сопоставлены с аналогичными для угля на основе скорлупы орехов кокоса, выращенных в Мьянме (б) [16], и угля на древесной основе марки БАУ-А российского производства (в) [17], а ансамбль кривых (г) выражает равновесие адсорбции в характеризуемых системах.

Таблица 2. Поглощительные свойства полученных в рациональных условиях карбонизатов (К) и активных углей (АУ), оцененные при 25 °С

Адсорбент	J, мг/г (%)	MГ, мг/г	V _Σ , см ³ /г	V _s , см ³ /г		
				C ₆ H ₆	CCL ₄	H ₂ O
К КПТ	390,5	320,2	0,7	0,04	0,08	0,23
АУ КПТ	558,8	340,7	1,1	0,26	0,24	0,28
К СКО	(40,3)	5,3	0,16	0,16	0,03	0,15
АУ СКО	(62,0)	280,7	0,38	0,32	0,14	0,37

Рис. 2. Кинетика (а – в) и равновесие (г) адсорбции паров *n*-бутанола из их ПВС активными углями на базе кожуры плодов тамаринда (а), скорлупы кокосовых орехов (б) и древесины березы (в): числа у кривых – значения r/p_s , удельный расход ПВС 2,5 л/(см²·мин), размер зерен 2,5-3,0 мм

Сопоставление данных рис. 2 (а-в) свидетельствует о лучшей кинетике, демонстрируемой углем КПТ в области r/p_s до ~0,6 и его поглощительной способности в этих условиях, превышающей этот показатель угля на кокосовой основе, хотя выше указанного значения r/p_s величины поглощения несколько уступают углю СКО. Для угля марки БАУ на основе древесины березы (рис. 2 в и г) эти величины существенно уступают таковым углей КПТ и СКО.

Таким образом, результаты выполненного исследования указывают на весьма удовлетворительные поглощительные свойства полученного угля КПТ в характеризуемом процессе,

свидетельствуя о его конкурентоспособности по сравнению с углем СКО, полученным из сырья Мьянмы.

Список литературы

1. Тамаринд [Электронный ресурс] – URL: wikipedia.org/wiki/ (дата обращения 23.01.2020).
2. Healthline Journal. Tamarind [Электронный ресурс] – URL: <https://www.healthline.com/nutrition/tamarind> (дата обращения 20.07.2016).
3. Hasan Saygılı, Fuat Güzel. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption //

Journal of Cleaner Production, 2016, Volume 113, 1 February, pp. 995-1004.

4. Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby, Mohamed H. El-Gammal, El-Shaimaa A. Rawash. Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation // New Carbon Materials, 2016, Volume 31, Issue 5, October, pp. 492-500.

5. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, Volume 490, 5 February, pp. 74-83.

6. Roozbeh Hoseinzadeh Hesas, Arash Arami-Niya, Wan Mohd Ashri, Wan Daud, Sahu J.N. [Электронный ресурс] // Получение и характеристика активированного угля из яблочных отходов активацией фосфорной кислотой при помощи СВЧ: применение в адсорбции метиленового синего – URL: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/BioRes/08/BioRes_08_2_2950_Hesas_AWS_Prep_Charac_Carbon_Apple_Methylene_Blue_3852.pdf (дата обращения: 18.10.2019).

7. Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe III Adsorption from Aqueous Solution [Электронный ресурс] – URL: <https://www.researchgate.net/publication/284797259> (дата обращения 09.09.2015).

8. Sahu J.N., Acharya Jyotikusum, Sahoo B.K., Meikap B.C. Optimization of lead (II) sorption potential using developed activated carbon from tamarind wood with chemical activation by zinc chloride // Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, Issue 5, pp. 2006-2017.

9. Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оптимизация условий пиролиза оболочек плодов тамаринда / Труды 8-й Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Чебоксары, 16-17.04.2020, с. 70-71.

10. Со Вин Мьинт, Жуков А.В., Клушин В.Н. Термографическое исследование компонентов плодов тамаринда. / Междунар. н/пр. конф-я «Экологическая, промышленная и энергетическая

безопасность – 2020», 21-24.09.20, г. Севастополь, СГУ, с. 523-527.

11. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. К оценке рациональных условий переработки на углеродные адсорбенты шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма / Труды X международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии, М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, т. XXVIII, № 5, с. 8-10.

12. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Растительные отходы республики Союз Мьянма как сырье для получения наноструктурированных адсорбентов / Труды всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов», М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, т. 29, № 9, с. 97-99.

13. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Технические характеристики углеродных адсорбентов, получаемых переработкой методом парогазовой активации шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // Успехи в химии и химии-ческой технологии, 2015, том XXIX, № 8 (167), с. 77-78.

14. Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике Мьянма как сырья для производства активных углей // Химическая промышленность сегодня, 2016, № 2, с. 20-25.

15. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Нистратов А.В., Клушин В.Н., Киреев С.Г., Мухин В.М. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016, т. 16, № 5, с. 280-284.

16. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинт, Мин Тху, Мьят Мин Тху, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Углеродные адсорбенты на базе растительных отходов Мьянмы как средства очистки производственных выбросов и сбросов // Сорбционные и хроматографические процессы, 2019, т. 19, № 5, с. 574-581.

17. Зенькова Е.В., Осипова А.В., Клушин В.Н. Равновесие сорбции н-бутанола из его паровоздушных смесей активными углями различных марок // Успехи в химии и химии-ческой технологии, 2016, том XXX, № 9 (178), с. 62-63.

УДК 661.124

Соколова Е.А., Мохова Е.К., Гордиенко М.Г.

НОВЫЕ ТРАНСДЕРМАЛЬНЫЕ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ХИТОЗАНА С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Соколова Екатерина Алексеевна – студентка 3 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; ekaterinasokolova27630@gmail.com.

Мохова Елизавета Константиновна – магистрант 1-го года обучения факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Гордиенко Мария Геннадьевна – доктор технических наук, доцент кафедры кибернетики химико-технологических процессов;

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

Полученные материалы, представляют собой полимерные пленки, состоящие из хитозана и поливинилового спирта с внедренными наночастицами селена. В ходе исследования установлено, что полученные образцы не растворимы в воде и имеют поры в диапазоне от 500 нм до 1 мкм, также с помощью ИК-спектроскопии подтверждено наличие химических связей между используемыми полимерами. Это позволяет использовать их в качестве биомедицинских материалов и трансдермальных терапевтических систем.

Ключевые слова: трансдермальные терапевтические системы, селен, наночастицы селена, биополимеры, биодоступность.

NEW TRANSDERMAL THERAPEUTIC SYSTEMS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL AND CHITOSAN WITH INTEGRATED SELENIUM NANOPARTICLES

Sokolova E.A., Mokhova E.K., Gordienko M.G.

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

The materials obtained are polymer films consisting of chitosan and polyvinyl alcohol with embedded selenium nanoparticles. In the course of the study, it was found that the obtained samples are insoluble in water and have pores in the range from 500 nm to 1 μm; also, using IR spectroscopy, the presence of chemical bonds between the polymers used was confirmed. This allows them to be used as biomedical materials and transdermal therapeutic systems.

Keywords: transdermal therapeutic systems, selenium, selenium nanoparticles, biopolymers, bioavailability.

Введение

Пленки на основе полимеров нашли широкое применение в различных областях медицины, в качестве мембран, протезов, перевязочных материалов, матричных систем адресной доставки лекарств, а также в противоожоговой терапии. Для разработки новых материалов медико-биологического назначения весьма перспективными являются как природные, так и синтетические биосовместимые полимеры.

Особый интерес среди природных биополимеров вызывает хитозан, который обладает гидрофильностью, низкой токсичностью, биологической активностью, выраженными антимикробными и биоадгезивными свойствами, а также хорошей пленкообразующей способностью, что облегчает его переработку в полимерные изделия [1].

Среди синтетических полимеров значительный интерес представляет поливиниловый спирт, который обладает эластичностью, химической стабильностью, термопластичностью и хорошей растворимостью в воде. Гели поливинилового спирта, полученные химическим сшиванием, привлекают внимание исследователей за счет низкой токсичности и хорошей биосовместимости, что делает возможным их применение в различных областях медицины. Стоит отметить, что поливиниловый спирт, обработанный различными сшивающими агентами, может также

выступать в качестве носителя для доставки активных веществ [2].

В настоящее время создание лекарственных средств с использованием наночастиц селена, серебра и золота является перспективным направлением в биотехнологии и регенеративной медицине. Селен представляет исключительный интерес как химический элемент с антиоксидантной, противовоспалительной, антиканцерогенной, антимуtagenной и детоксицирующей активностью [3]. Немало важными особенностями красного наноселена являются его высокая биодоступность и минимальная токсичность в сравнении с другими неорганическими и органическими формами селена. Наночастицы селена представляют интерес как активные ингредиенты лекарств, транспортные системы, адсорбционные матрицы для биологически активных веществ, а также используются с целью улучшения свойств полимерных материалов биомедицинского назначения [4].

В данной работе были получены пленки на основе низкомолекулярного хитозана и поливинилового спирта с внедренными наночастицами селена, которые обеспечивают антиоксидантные, противовоспалительные и детоксицирующие свойства пленок. Полученный материал может найти широкое применение в таких областях, как: офтальмология и стоматология в качестве трансдермальной

терапевтической системы (ТТС) доставки лекарственных средств, а также в области противоожоговой терапии, как перевязочный материал.

Материалы и методы

Для приготовления пленок использовали такие реактивы, как: низкомолекулярный хитозан, «Sigma-Aldrich»; селенистая кислота (H_2SeO_3); аскорбиновая кислота; поливиниловый спирт (ПВС); глутаровый альдегид (ГА); гидроксид натрия (NaOH), «РусХим»; уксусная кислота, «Sigma-Aldrich».

Наночастицы селена (NPSe) были синтезированы в растворе с хитозаном, который использовался в качестве стабилизатора. Раствор хитозана 2% с pH=1 добавляли по каплям в 1 мл 125 mM раствора H_2SeO_3 при перемешивании, а затем к полученной смеси добавляли 5 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты. Синтез наночастиц шел с изменением окраски с желтого на красный, что свидетельствовало о присутствии нуль-валентного селена в растворе (рис. 1).

Затем было приготовлено 100 мл 4% раствора ПВС путем его растворения в дистиллированной воде в течение 4 часов при $T=80^\circ C$. После чего 50 мл приготовленного раствора ПВС смешивали с 50 мл раствора хитозана, содержащего NPSe, в течение 2 часов при $T=60^\circ C$, затем охлаждали до комнатной температуры. Далее на подложки из полипропилена («А», «А*», «Б», «В», «В*») тонким слоем наносили соответствующие растворы ПВС+Хитозан+NPSe и вводили сшивающий агент ГА различной концентрации. Для деактивации непрореагировавших альдегидных групп полученные пленки выдерживали в течение часа в растворе 12% NaOH, промывали дистиллированной водой, затем замораживали и лиофильно сушили.

Результаты и обсуждения

Были наработаны пленки «А», «А*», «Б», «В», «В*», сшитые разным количеством ГА (Таблица 1). Для образцов «Б» и «В» ГА разбавляли водой в следующих соотношениях соответственно: 1:2 и 1:4.



Рис. 1. Изменение окраски раствора, содержащего наночастицы селена

Таблица 1. Спецификация образцов

Образец	ПВС	Хитозан	NPSe	Объем раствора ПВС+Хитозан+NPSe на подложке	ГА
А	4%	2%	+	3 мл	0,05
А*	4%	2%	+	4 мл	0,05
Б	4%	2%	+	5 мл	0,025
В	4%	2%	+	5 мл	0,05
В*	4%	2%	+	4 мл	0,05

После того, как все образцы были получены, проводился тест на растворимость. Для этого пленки заливали водой (10 мл) в чашке Петри и оставляли их на 5 суток при комнатной температуре. Данное исследование показало, что образцы «А», «А*» и «В*» по истечении времени не растворились и не утратили своей структурной целостности, однако у образцов «Б» и «В» наблюдалась потеря формы. Можно предположить, что данные результаты связаны с добавлением недостаточного количества сшивающего агента ГА.

Кроме того, образцы были исследованы методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Используемый метод основан на положении, что в инфракрасной области электромагнитного спектра большое количество молекул поглощает свет и превращает его в вибрацию молекул. Поглощение описывает структуру химических связей,

образовавшихся между ПВС и хитозаном в полученных пленках. При помощи спектрометра можно измерить данное поглощение как длину волны, после чего получается ИК-спектр, часто используемый для идентификации органических и неорганических образцов.

Регистрация полученных ИК-спектров исследуемых соединений осуществляется в диапазоне единиц волновых чисел, величин обратных длинам волн, представленных в формуле (1):

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

где ν – волновое число, $см^{-1}$; λ – длина волны, мкм.

По результатам исследований образцов методом ИК-спектроскопии была получена диаграмма общего вида, представленная на рисунке 2.

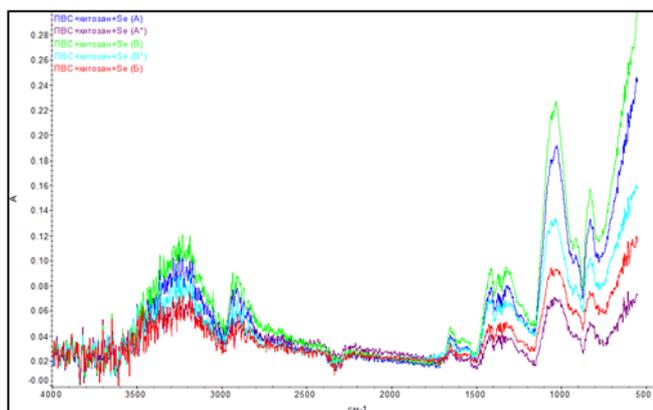


Рис. 2. ИК-спектроскопия

На рисунке 3 отображены результаты сканирующей электронной микроскопии. Размер пор для образцов лежал в диапазоне от 500 нм до 1 мкм.

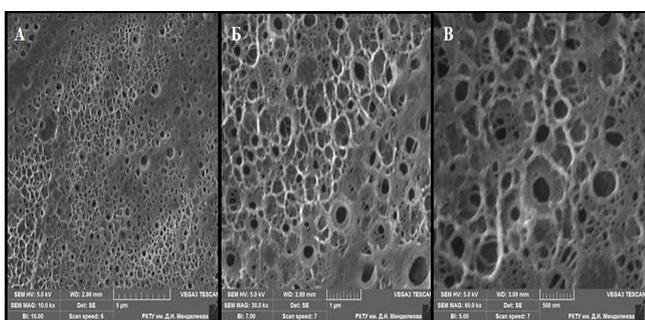


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия

Заключение

Разработанные нами материалы биомедицинского назначения на основе поливинилового спирта и хитозана обладают структурной целостностью, гибкостью, эластичностью, биоцидными и фунгицидными свойствами.

Пленки были модифицированы наночастицами селена с целью улучшения их антиоксидантных, противовоспалительных и детоксицирующих свойств. По результатам проведенных исследований, можно сделать вывод, что пленки могут использоваться в качестве ТТС как иммобилизованные препараты местного применения, которые преимущественно отличаются длительностью действия в организме от традиционных лекарственных форм.

Список литературы

1. Абилова Г.К., Әбілқәрім Ә.М., Ирмухаметова Г.С. Получение и характеристика термически сшитых пленок на основе хитозана и поли(2-этил-2-оксазолина) // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2019. – №3(94). – С. 20-27.
2. Колпинская Н.А., Юдаев П.А., Чистяков Е.М. Синтез гранулированного геля поливинилового спирта // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXIII. – 2019. – № 6. – С. 42-44.
3. С.А. Староверов, Л.А. Дыкман, П.В. Меженный, А.С. Фомин, С.В. Козлов, А.А. Волков, А.О. Рыбин, А.Б. Голова, В.А. Ханадеев, А.А. Курилова, С.Ю. Щеголев Получение наночастиц селена с использованием силимарина и изучение их цитотоксичности по отношению к опухолевым клеткам // Сельскохозяйственная биология. – 2017. – Том 52. – С. 1206-1213.
4. И.А. Шурыгина, М.Г. Шурыгин Нанокomпозиты селена – перспективы применения в онкологии (обзор литературы) // Вестник новых медицинских технологий. – 2020. – Том 27. – №1. – С. 81–86.

УДК 615.454

Спирина В.О., Юдина А.Н. Красноштанова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМ ИЗ СОЕВОГО И ЯИЧНОГО ЛЕЦИТИНА

Спирина Виталия Олеговна – бакалавр 3-го года обучения кафедры биотехнологии;
Юдина Алеся Николаевна – магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;
Красноштанова Алла Альбертовна - доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии;
e-mail: aak28@yandex.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

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

В статье подробно рассмотрен тепловой способ получения липосом на основе соевого и яичного лецитина. Установлены размеры везикул. Методом микроскопии доказано неоднородность формообразования липосом ввиду их нестабильности.

Ключевые слова: липосомы, фосфолипиды, яичный лецитин, соевый лецитин, микроскопия

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF OBTAINING LIPOSOMES FROM SOY AND EGG LECITHIN

Spirina V.O., Yudina A.N., Krasnoshtanova A.A.

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

The article proposes the thermal method of producing liposomes based on soy and egg lecithin. The size of the vesicles was determined. It was proved the heterogeneity of liposome formation due to their instability using method of microscopy.

Keywords: liposomes, phospholipids, egg lecithin, soy lecithin, microscopy

Введение

Большинство современных исследований в области создания наноконтейнеров, обеспечивающих контролируемый и направленный транспорт биологически активных веществ (БАВ), ориентированы на создание липосомальных форм. Липосомы, как системы доставки, обладают рядом преимуществ, главными из которых являются отсутствие проявления антигенных свойств, биодеструктивность, снижение общетоксического действия включенного препарата, направленность формы лекарственной доставки, а также способность предотвращения от разрушающего действия ферментов желудочно-кишечного тракта индивидуальных соединений белковой природы [1]. Именно поэтому липосомальные везикулы широко применяются для создания противоопухолевых препаратов в качестве убедительной альтернативы против привычных методов химиотерапии при введении цитостатиков, осложняющих самочувствие пациента угнетением пролиферации клеток кроветворных и иммунокомпетентных органов человека [2]. Для геной инженерии по сей день остается актуальным создание адресной доставки липосомальных форм препаратов, избирательно воздействующих на гены, ответственные за развитие патологических заболеваний, путем конструирования искусственных комплексов, в составе которых присутствуют фрагменты нуклеиновых кислот [3]. Широкое применение данная форма приобрела в области создания лечебных косметических средств

[4]. Таким образом, липосомы представляют собой перспективную форму инкапсулирования биологически активных соединений разной природы.

Липосомы – это нановезикулы сферической формы, самопроизвольно формирующиеся из фосфолипид-содержащих суспензий и представляющие собой замкнутые пузырьки или полые капсулы. То есть основным компонентом липосом являются сложные липиды, содержащие остаток фосфорной кислоты – фосфолипиды (ФЛ). Данная структурная единица (ФЛ) может быть производным как растительного сырья, к примеру, сои, так и животного – выделенного из яичного желтка. Сходство структурной организации таковых с фосфолипидами человека обуславливает их способность встраиваться в клеточные мембраны и предупреждать процессы нарушения их целостности [1]. Согласно литературным данным современные методы по изготовлению липосом варьируются в области звукового и конвекционного воздействий; применяются методы растворения и удаления детергента, испарения с обращением фаз [5]. Таким образом, цель данной работы заключается в исследовании процессов получения липосомальных форм из фосфолипидов растительного и животного происхождения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования для получения липосом применяли соевый лецитин МОСЛЕЦИТИН (гранулированный порошок) ТУ 10.89.19-001-17545703-2020 производства фирмы

ООО «ВИТАПРОМ» по заказу ООО «Экобио плюс», содержащий 95% фосфолипидов и яичный лецитин ГОСТ 32052-2013 производства «Nature's Plus».

Идентификацию липосом проводили с помощью метода микроскопии препарата «раздавленная капля» при общем увеличении микроскопа 40×10 [6].

Измерение размеров липосом осуществляли методом оптической микроскопии. Готовили препарат «раздавленная капля», при увеличении 40×10 с помощью оптического микроскопа получали изображение. Для получения цифровых изображений использовали программный пакет «Top View», модель камеры – UCMOS3100KPA. Обработку изображений производили с использованием программы «Image Tool». В качестве параметра, характеризующего размер частиц, использовали наибольшую длину хорды в заданном направлении. В расчёты принимали только те частицы, которые находились на одной из половинок границ прямоугольного поля (находящиеся внутри него, на верхней вертикальной и на верхней горизонтальной сторонах, на пересечении этих сторон и на другом конце одной из них). Частицы, находящиеся на остальных сторонах и в углах, не учитывали [7].

В соответствии с простотой проведения процедуры получения липосом был выбран тепловой метод.

Первоначально проводили эксперименты с использованием соевого лецитина. Навеску исходного лецитина гомогенизировали в таком объеме дистиллированной воды, чтобы содержание липида в среде составляло 0.5, 0.75, 1.0, 2.0 и 3.0 масс%, после чего гомогенат подвергли гидратированию в течение двух часов. Далее к полученной суспензии добавляли 3.0 об% глицерина и термостатировали 30 мин при 65-70°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. По истечению времени термостатирования смесь выдерживали один час при указанной температуре [8].

Приготовленные растворы анализировали на образование липосом с помощью микроскопии через 1 неделю. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

По представленным данным можно судить о визуальной неоднородности формы везикул.

Методом оптической микроскопии были измерены размеры липосом. Полученные результаты представлены в таблице 1.

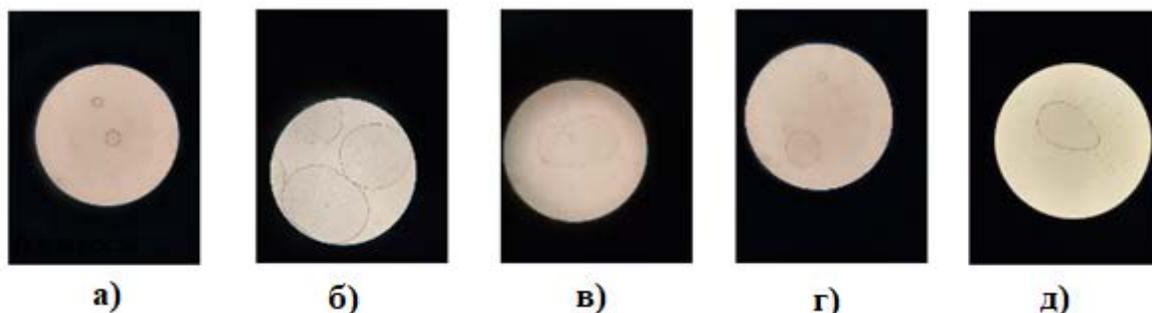


Рисунок 1. – Результаты микроскопии липосом на основе соевого лецитина, полученных после инкубации в течение 1 недели. Концентрация вносимого лецитина: а) 0.5% масс. б) 0.75% масс., в) 1.0 % масс., г) 2.0 % масс., д) 3.0 % масс.

Таблица 1. – Результаты измерения липосом на основе соевого лецитина

Номер фракции	Концентрация, масс%	Средний диаметр частиц, мкм	Подсчитанное число частиц	Максимальный диаметр частиц, мкм	Минимальный диаметр частиц, мкм
1	0.50	15.49	12	23.36	5.63
2	0.75	18.86	14	36.87	8.22
3	1.00	44.86	8	87.41	24.6
4	2.00	17.04	5	22.65	2.27
5	3.00	2.88	21	6.36	1.29

При проведении повторной процедуры микроскопирования через 2 и 3 недели были обнаружены липосомы более крупного размера, что может быть объяснено процессом коагуляции из-за нестабильного состояния везикул.

Для того, чтобы предотвратить процесс слипания липосом, было решено провести дезинтегрирование эмульсий представленных концентраций. Таким образом, исходные растворы подвергли гомогенизации с помощью дезинтегратора в течение 1 минуты со скоростью 1000 об/мин. Однако данный метод не позволил получить

сохраняющие стабильность в течение длительного времени липосомы сферической формы.

Далее был подробно исследован яичный лецитин. Навеску исходного субстрата гомогенизировали в таком объеме дистиллированной воды, чтобы содержание липида в среде составляло 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 5.0 масс%, после чего подвергли гидратированию в течение двух часов. Далее к полученной суспензии добавляли 3.0 об% глицерина и термостатировали 30 мин при 65-70°C при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. По истечению времени термостатирования

смесь выдерживали один час при указанной температуре [8].

Приготовленные растворы анализировали на образование липосом с помощью микроскопии через 1 неделю. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

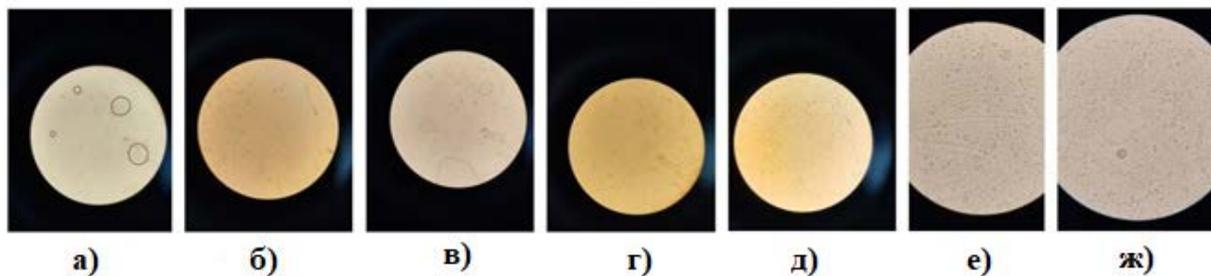


Рисунок 2. – Рисунок 1. – Результаты микроскопии липосом на основе яичного лецитина, полученных после инкубации в течение 1 недели. Концентрация вносимого яичного лецитина: а) 0.5% масс. б) 0.75% масс., в) 1.0 % масс., г) 2.0 % масс., д) 3.0 % масс, е) 4.0 % масс., ж) 5.0 % масс.

Таблица 2. – Результаты измерения липосом на основе яичного лецитина

Номер фракции	Концентрация, масс%	Средний диаметр частиц, мкм	Подсчитанное число частиц	Максимальный диаметр частиц, мкм	Минимальный диаметр частиц, мкм
1	0.50	10.87	2	10.87	10.87
2	0.75	2.38	3	2.45	2.32
3	1.00	2.22	17	3.41	0.54
4	2.00	34.48	6	72.57	8.62
5	3.00	31.04	11	64.13	13.83
6	4.00	6.46	36	44.23	2.83
7	5.00	9.71	44	42.81	3.41

Также, как с соевым лецитином, при проведении повторной процедуры микроскопирования через 2 и 3 недели были обнаружены липосомы более крупного размера, что также может быть объяснено процессом коагуляции из-за нестабильного состояния везикул.

Для того, чтобы предотвратить процесс слипания липосом, было проведено дезинтегрирование эмульсий представленных концентраций. Исходные растворы подвергли гомогенизации с помощью дезинтегратора в течение 1 минуты со скоростью 1000 об/мин. Данный метод не позволил получить сохраняющие стабильность в течение длительного времени липосомы сферической формы.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что предложенный способ не позволяет получить стабильные в течение длительного времени липосомы, как на основе соевого, так и на основе яичного лецитина. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на поиск путей стабилизации липосом, а также исследованию процессов включения в них различных биологически активных веществ.

Список литературы

- Шанская А.И., Пучкова С.М., Яковлева Т.Е. Липосомы - перспективная форма лекарственных препаратов // Медицина экстремальных ситуаций. - 2011. - №3 (37).
- Райков А. О., Матюшин А.А., Краснюк И.И. Оптимизация метода получения липосомальной

По представленным данным можно судить о визуальной неоднородности формы везикул.

Методом оптической микроскопии были измерены размеры липосом. Полученные результаты представлены в таблице 2.

- формы митоксантрона // Российский биотерапевтический журнал. - 2014. - №4.
- Сушишвили С. А., Интерполиэлектролитные комплексы, содержащие ДНК: взаимодействие с липосомами /С. А. Сушишвили, О. Л. Обольский, И. В. Астафьева, А. В. Кабанов, А. А. Ярославов // ВМС. Серия А. - 1993. - №11.
- Кожанова К.К., Жетерова С.К., Великая Т.В. Липосомы – системы направленной доставки БАВ // Вестник КазНМУ. - 2014. - №5.
- Новикова А.А., Кезимана П., Станишевский Я.М. Методы получения липосом, используемых в качестве носителей лекарственных средств (обзор) // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2017 – с. 134-138.
- Кусакина М.Г., Суворов В.И., Чудинова Л.А. Большой практикум «Биохимия». Лабораторные работы: учеб. Пособие – Перм. гос. нац. исслед. ун-т.-Перм. – 2012. - с. 5-11.
- Коллоидная химия. Практикум и задачник: Учебное пособие / Под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. — СПб: Издательство «Лань», 2019. — 436 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). ISBN 978-5-8114-3430-5
- Забодалова Л.А, Чернявский В.А, Ищенко Т.Н, Скворцова Н.Н. Получение липосом из соевого лецитина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». - 2011. - №2.

УДК 661.666

Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В.

СВЕТОПРОЗРАЧНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Трешкина Юлия Игоревна, магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; derynsiii@gmail.com

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

В настоящей работе были получены светопрозрачные электропроводящие покрытия для нагревательных элементов на основе функционализированных малослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что при подаче напряжения от медных токоподводов к электропроводящему покрытию через электроды, напыленные из углеродных нанотрубок, максимальная температура нагревательного элемента достигает значения выше 200 °С. Продемонстрировано, что в случае нанесения на поверхность термостойкого стекла 4 электродов происходит уменьшение значения поверхностного сопротивления собранного нагревательного элемента и повышается максимальная рабочая температура.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, прозрачные проводящие покрытия, нагревательные элементы

TRANSPARENT HEATING ELEMENTS BASED ON CARBON NANOTUBES

Treshkina Yu.I., Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

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

In the present work, transparent conductive coatings for heating elements based on functionalized low-layer carbon nanotubes were obtained. It was found that when voltage is applied from copper current leads to the conductive coating through electrodes sprayed from carbon nanotubes, the maximum temperature of the heating element reaches a value above 200 °C. It is demonstrated that in the case of applying 4 electrodes to the surface of heat-resistant glass, the value of the surface resistance of the assembled heating element decreases and the maximum operating temperature increases.
Keywords: carbon nanotubes, transparent conductive coatings, heating elements

Введение

Прозрачные нагревательные элементы в последние годы вызывают все больший интерес в различных областях науки и техники: от обогреваемых стекол в автотранспорте [1] до электрогрилей, работающих при температурах выше 200°С [2]. Углеродные нанотрубки широко рассматриваются в качестве альтернативы ИТО для электропроводящих покрытий [3], благодаря возможности использования жидкофазных методов нанесения, особенно на большие поверхности. Кроме этого, такие покрытия более экологичны, т.к. полностью состоят из углерода. Одной из возможных проблем при использовании УНТ в качестве электропроводящих покрытий является сложность подведения напряжения из-за их более низкой механической прочности по сравнению с ИТО. В настоящей работе для повышения равномерности распределения тока напряжение подавалось от медных токоподводов к электропроводящему покрытию через напыленные электроды из углеродных нанотрубок.

Экспериментальная часть

Светопрозрачные электропроводящие покрытия и углеродные электроды наносили методом напыления из устойчивых водно-спиртовых дисперсий функционализированных малослойных углеродных

нанотрубок производства ООО «Глобал СО» с концентрацией 1 г/л (для электродов) и 0,2 г/л (для электропроводящих покрытий). Дисперсии из углеродных нанотрубок готовили из пасты, содержащей 3,5-3,7% сухого материала (остальное - вода). К рассчитанному количеству пасты добавляли небольшое количество дистиллированной воды и подвергали УЗ обработке в течение 30 минут. Затем добавляли порциями изопропиловый спирт, повторяя УЗ обработку после каждого добавления спирта в течение 1 часа.

Перед нанесением углеродных электродов и электропроводящего покрытия термостойкое стекло размером 20x25 см для удаления механических и органических загрязнений последовательно промывали раствором соды, дистиллированной водой, ацетоном и сушили при температуре 120-130°С в течение 30 минут.

Электроды наносили на предварительно нагретое до 150-160 °С (для быстрого удаления растворителя) термостойкое стекло с помощью аэрографа. Границы электродов на поверхности стекла обозначали с помощью клейкой ленты. Для исключения разложения клеевой основы ленты электроды размечались и наносились поочередно, с промежуточным охлаждением стекла до комнатной температуры. Ширина каждого электрода составила

1,5 см. Равномерность нанесения электродов контролировалась путем измерения поверхностного сопротивления каждого напыляемого электрода (не более 5% от среднего значения по 3-4 точкам). Поверхностное сопротивление каждого электрода из УНТ составило ~ 100 Ом/кв. Были изготовлены образцы с 2, 3 и 4 электродами.

Электропроводящее покрытие наносилось после нанесения всех электродов из дисперсии УНТ с концентрацией 0,2 г/л с помощью аэрографа одновременно на всю поверхность стекла. Равномерность нанесения покрытия контролировалась путем измерения поверхностного сопротивления на разных участках стекла (разброс не более 5% от среднего значения по 10-12 точкам).

Нагревательный элемент представляет собой систему из двух стекол, на одно из которых нанесены угольные электроды и электропроводящее покрытие. В качестве токоподводов использовали полоски из медной фольги (толщина 30 мкм) шириной 1,5 см, прижатые к углеродным электродам между двумя стеклами. Два стекла относительно друг друга фиксировались с помощью канцелярских зажимов, которые дополнительно обеспечивали прижимание медных токоподводов к электродам. Внешний вид изготовленных нагревательных элементов представлен на рис. 1.

Характеристики электропроводящих покрытий и собранных из них нагревательных элементов представлены в таблице 1.

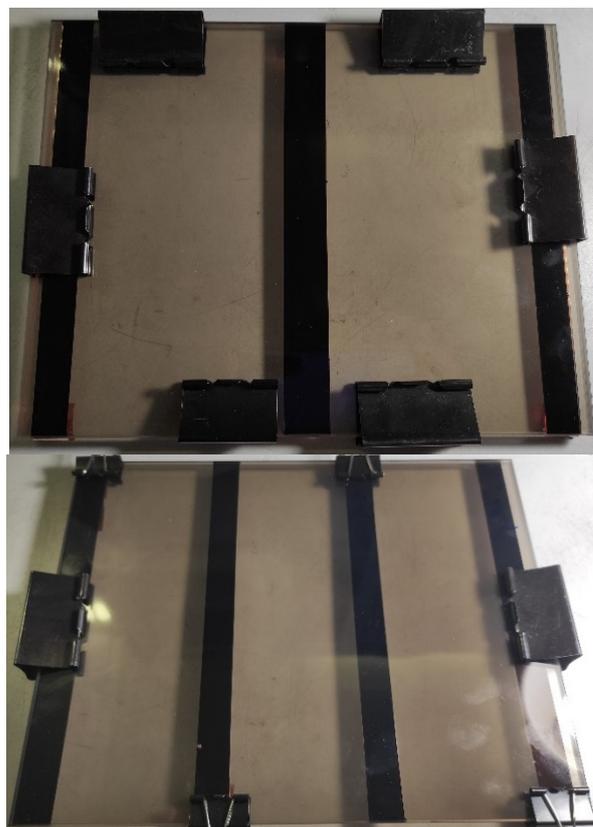


Рис. 1. Внешний вид нагревательных элементов

Таблица 1. Характеристики электропроводящих покрытий и нагревательных элементов.

Образец	Поверхностное сопротивление, Ом·см		
	Нагревательный элемент с 2 электродами	Нагревательный элемент с 3 электродами	Нагревательный элемент с 4 электродами
Углеродный электрод	100-110	95-110	95-100
Электропроводящее покрытие	650-750	600-700	550-650
Нагревательный элемент	610	315	207

Как видно из Таблицы 1 использование нескольких параллельно подключенных электродов позволило снизить общее сопротивление нагревательного элемента.

Напряжение на контакты нагревательного элемента («+» и «-») подключались с разных сторон нагревательного элемента через один электрод) подавали через ЛАТР, температуру регистрировали на поверхности с помощью термодатчика АКТАКОМ АТЕ-9380. Величину тока, протекающего через нагревательный элемент, определяли по падению напряжения на резисторе, подключенном последовательно в цепь. Нагревательные элементы испытывали при напряжении 110 (для нагревательных элементов с 3 и 4 электродами) и 220 В (для всех нагревательных элементов) в течение 90 минут.

Результаты и обсуждение.

Нагревательный элемент с 2 электродами испытывали только при напряжении 220 В (Рис. 2).

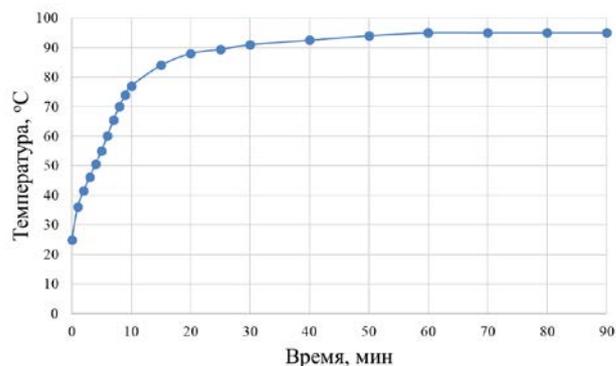


Рис. 2. Результаты испытаний нагревательного элемента с 2 электродами при напряжении 220В

Как видно из рисунка 2 температура увеличилась до максимального значения 95 °С за 35 минут и далее не изменялась до конца проведения эксперимента (90 минут). Сопротивление нагревательного элемента после испытаний почти не изменилось по сравнению с исходным и составило 615 Ом, видимых

повреждений электропроводящего покрытия обнаружено не было.

Результаты испытаний нагревательного элемента с 3 электродами представлены на рис. 3.

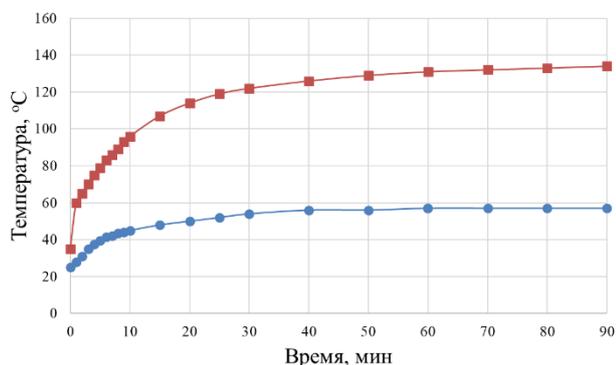


Рис. 3. Результаты испытаний нагревательного элемента с 3 электродами при напряжении:

● – 110В, ■ – 220В

При напряжении 110 В за 40 минут температура увеличилась от 25 °С до 54 °С и далее незначительно увеличилась к 90 минуте (до 60°С). Сила тока, протекающая через нагревательный элемент, составила 0,32-0,37 А. При напряжении 220 В сила тока составила 0,69 А в начальный момент и снизилась до 0,65 А к концу эксперимента. Максимально достигнутая температура составила 134°С. Как и в случае нагревательного элемента с 2 электродами видимой деградации электропроводящего покрытия не наблюдалось, сопротивление после испытаний (после охлаждения) увеличилось на 3% и составило 323 Ом.

Результаты эксперимента для нагревательного элемента с четырьмя электродами при различных напряжениях представлены на рис. 4.

При 110 В нагревательный элемент нагрелся до 92°С при силе тока 0,61-0,62 А, а при увеличении подаваемого напряжения до 220 В за 22 минуты была достигнута температура 200°С, к 50 минуте температура стабилизировалась на уровне 230°С и

далее не поднималась. Сила тока в начальный момент опыта при напряжении 220 В составила 1,21 А, к концу эксперимента уменьшилась до 1,1 А. После охлаждения до комнатной температуры сопротивление увеличилось на 5% до 212 Ом, видимых повреждений электропроводящего покрытия также не наблюдалось.

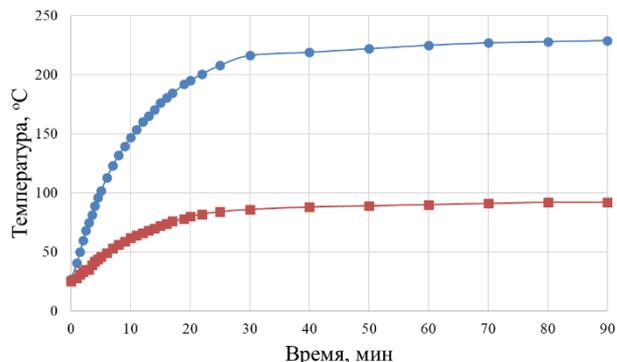


Рис. 4. Результаты испытаний нагревательного элемента с 4 электродами при напряжении:

● – 110В, ■ – 220В

Таким образом, в работе показано, что покрытия из углеродных нанотрубок могут рассматриваться в качестве рабочих покрытий в светопрозрачных нагревательных элементах, они выдерживают токи более 1А и могут работать при температурах более 200°С.

Список литературы

1. Loganathan S. K. Windshield Defrost and Deice Using Carbon Nanotube Composite. 2016.
2. Lee Y. et al. Versatile, High-Power, Flexible, Stretchable Carbon Nanotube Sheet Heating Elements Tolerant to Mechanical Damage and Severe Deformation // Advanced Functional Materials. 2018. V. 28. №. 8. P. 1706007.
3. Woo Y. S. Transparent conductive electrodes based on graphene-related materials // Micromachines. 2019. V. 10. №. 1. P. 13.

УДК 577.11

Шведова А.В., Красноштанова А.А.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БИОСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК МЕТАНОКИСЛЯЮЩИХ БАКТЕРИЙ

Шведова Анастасия Викторовна – студентка 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; Красноштанова Алла Альбертовна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, дом 20; aak28@yandex.ru.

В статье изучены сорбционные свойства клеточных стенок в отношении катионов двухвалентной меди из растворов ее солей. Определен оптимум концентрации катионов меди (II) по емкости. Проведены исследования в области модификации клеточных стенок под сверхвысокочастотным излучением с целью увеличения сорбционной емкости биосорбента.

Ключевые слова: метанооксиляющие бактерии, клеточная стенка, сорбция, тяжелые металлы.

STUDY OF THE SORPTION CAPACITY OF A BIOSORBENT BASED ON THE CELL WALLS OF METHANE-OXIDIZING BACTERIA

Shvedova A.V., Krasnoshtanova A.A.

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

The article studies the sorption properties of cell walls in relation to divalent copper cations from solutions of its salts. The optimum concentration of copper (II) cations in terms of capacity is determined. Studies have been carried out in the field of cell wall modification under ultrahigh-frequency radiation in order to increase the sorption capacity of the biosorbent.

Key words: methane-oxidizing bacteria, cell wall, sorption, heavy metals.

Введение

В настоящее время остро стоит проблема очистки сточных вод различных промышленных предприятий от ионов тяжелых металлов. Широко используемые методы очистки не обеспечивают полноту их очистки до требуемых параметров [1]. Целью разработчиков является нахождение метода, который бы обладал большей эффективностью и обеспечивал минимальные затраты. На сегодняшний день все большее внимание уделяется биосорбционным технологиям с использованием в качестве сорбентов – биомассы микроорганизмов, иммобилизованных клеток [2]. Применение биомассы микроорганизмов как отхода производства биологически активных веществ позволяет существенно снизить затраты, поэтому биосорбция экономически оправдана.

Не менее эффективными сорбентами выступают клеточные стенки микроорганизмов. В работе [3] содержатся сведения о способности клеточных стенок *Saccharomyces cerevisiae* сорбировать ионы тяжелых металлов, микотоксины, витамины.

Клеточная стенка данного штамма относительно толстая и твердая. В состав клеточных стенок (КС) дрожжей входят маннопротеины, хитин и глюканы, являющиеся важными компонентами стенки и придающие прочность всей клетке [4]. Главная функция клеточной стенки состоит в роли экзоскелета клетки. В клеточной стенке располагаются рецепторы и она играет важную роль в иммунологических реакциях, и, кроме того, участвует в осуществлении контроля метаболических процессов факторами внешней среды.

Авторами работы [5] доказана особая роль карбоксильных групп пептидоглюкановой цепи биополимеров клеточной стенки дрожжей в

увеличении эффективности биосорбции. Блокируя активные группы, можно нивелировать характеристики сорбции.

Как показывает практика, все больший интерес среди объектов биотехнологии получили метанооксиляющие бактерии. Метанотрофы – особая группа бактерий, использующая метан в качестве единственного источника углерода [6]. Несмотря на многочисленные исследования в области метанотрофной биотехнологии, установить точный состав, локализацию компонентов клеточных стенок метанотрофов представляется далекой от своего разрешения задачей.

Метанотрофы относятся к грамотрицательным бактериям, имеющие в составе КС большие количества липопротеинов, липополисахаридов и других липидов. Они связаны ковалентно и составляют до 80% сухой массы клеточной стенки [7].

Целью данной работы явилось изучение сорбционных характеристик клеточных стенок метанооксиляющих бактерий по отношению к ионам тяжелых металлов, а также исследование способа повышения сорбционной емкости за счет модификации клеточных стенок под действием электромагнитного микроволнового излучения.

В качестве объекта исследования в работе был использован лабораторный препарат клеточных стенок, полученный из биомассы метанооксиляющих бактерий с содержанием сухого вещества (СВ) – 23%.

Содержание сырого протеина определяли методом Къельдаля, белка – методом Лоури. Определение содержания катионов меди проводили колориметрическим методом, основанным на измерении оптической плотности водных растворов ее солей в присутствии гидроксида аммония,

имеющих синюю окраску. Определение содержания «сырой» клетчатки осуществляли методом по Геннесбергу и Штоману. Определение содержания редуцирующих полисахаридов осуществляли методом Бертрана–Шорля.

Экспериментальная часть

Для получения лабораторного препарата клеточных стенок сначала осуществляли денуклеинизацию бактериальной биомассы методом экстракции при pH 8.5 – 9.0, температуре 85°C в течение 1.5 часов. Экстракт нуклеиновых компонентов отделили центрифугированием при 6000 об/мин в течение 20 минут. Затем из денуклеинизированной биомассы извлекали белковые вещества путем кислотной экстракции при pH 1.5 – 2.0, температуре 85°C в течение 4 часов. Для получения целевого продукта экстракт белков отделили центрифугированием при 6500 об/мин в течение 20 минут. Далее препарат клеточных стенок был высушен на воздухе, после чего определили в нем содержание сырого протеина, которое составило – 56%, содержание полисахаридов – 1,7%, «сырая» клетчатка – практически отсутствовала.

На первом этапе исследования была оценена возможность применения клеточных стенок в качестве сорбентов тяжелых металлов. В качестве адсорбата выступал медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), отличающийся относительно низкой стоимостью и простотой количественного определения. Для проведения эксперимента приготовлен стандартный раствор с концентрацией ионов меди – 20 г/л, методом разведений получены рабочие растворы – 11.0; 10.0; 5; 2.5; 2.0; 1.0; 0.5 г/л. К образцам клеточных стенок метанотрофов массой 0.5 г добавляли 10 мл адсорбента соответствующего разведения. Процесс адсорбции в полученной суспензии проводили при комнатной температуре в течение 30 минут при перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 600 об/мин, затем биомассу клеточных стенок отделяли центрифугированием при 6000 об/мин в течение 15 минут. В супернатантах определяли содержание катионов меди (II) колориметрическим методом, предварительно добавляя аммиачную воду для усиления окраски растворов. По полученным данным была построена зависимость степени адсорбции катионов меди (II) от концентрации, приведенная на рис. 1.

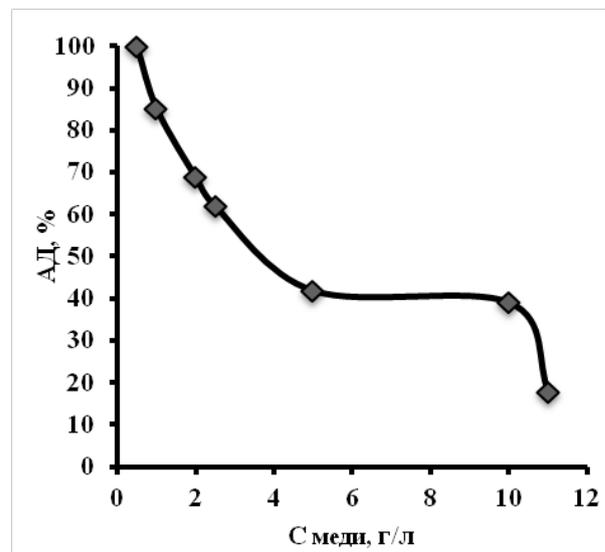


Рис. 1. Адсорбционная способность препарата клеточных стенок метанооксиляющих бактерий по отношению к катионам меди (II).

Таким образом, из полученных данных следует, что наибольшая степень адсорбции катионов меди (II) наблюдается при минимальной концентрации рабочего раствора, равной 0.5 г/л. С увеличением концентрации наблюдается снижение степени адсорбции за счет уменьшения вакантных мест в адсорбционном слое. Тем не менее, клеточные стенки можно рассматривать в качестве эффективных сорбентов тяжелых металлов.

С целью повышения эффективности сорбционных свойств была исследована возможность модификации клеточных стенок физическими методами, в частности воздействием микроволнового излучения. При проведении эксперимента навески образца клеточных стенок 0.5 г помещали в микроволновую печь на 1, 3, 5, 10 минут, после чего к ним добавляли по 10 мл дистиллированной воды и осуществляли непрерывное перемешивание при комнатной температуре на магнитной мешалке в течение 30 минут со скоростью 600 об/мин. Пребывание образцов под СВЧ – излучением за 10 секунд соответствует 0,7 кДж/г полученной энергии. Отделение клеточных стенок проводили центрифугированием при 6500 об/мин в течение 15 минут. В супернатантах определяли содержание белковых веществ методом Лоури. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание белковых веществ

№	Количество переданной энергии, кДж/г	Выход высокомолекулярной фракции белка, %	Выход низкомолекулярной фракции белка, %
1	4,20	22,36	43,07
2	126	13,86	44,14
3	210	9,75	46,71
4	420	6,14	55,43

Из представленных данных можно сделать вывод, что с увеличением времени воздействия микроволнового излучения на препарат клеточных стенок происходит к высвобождению большего количества белковых веществ, причем содержание низкомолекулярной фракции преобладает над высокомолекулярной фракцией белка, что обусловлено частичной деградацией белков.

На следующем этапе исследований проведена оценка сорбционных характеристик образцов клеточных стенок, подвергнутых СВЧ – обработке, по отношению к катионам двухвалентной меди. В начале эксперимента приготовлен стандартный раствор с концентрацией ионов меди – 5 г/л, степень адсорбции в котором составляла 42% при проведении опыта с необработанными клеточными стенками. К образцам модифицированных клеточных стенок массой 0.5 г добавляли 10 мл адсорбента. Дальнейший эксперимент проводили аналогично исследованию сорбционных характеристик необработанных клеточных стенок метанотрофов.

Зависимость степени адсорбции катионов меди (II) от времени облучения клеточных стенок приведена на рис. 2.

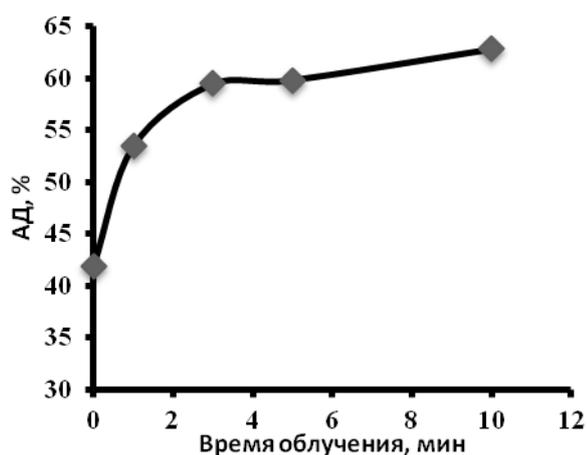


Рис. 2. Адсорбционная способность препарата модифицированных клеточных стенок метаноксиляющих бактерий по отношению к катионам меди (II).

Сравнивая данные адсорбции катионов двухвалентной меди образцами необработанных и модифицированных клеточных стенок, можно сделать вывод, что СВЧ – обработка позволяет увеличить сорбционную емкость, следовательно, обработка целесообразна.

Заключение

В результате проведенных исследований доказана возможность применения клеточных стенок в качестве сорбентов в отношении катионов меди (II). Изучение адсорбционной способности полученных образцов клеточных стенок метаноксиляющих бактерий показало, что образцы обладают удовлетворительной емкостью.

С целью увеличения сорбционной емкости образцы клеточных стенок подвергали воздействию микроволнового излучения, что также способствует извлечению белковых веществ. Установлено, что длительное воздействие СВЧ – излучения на образцы клеточных стенок позволяет повысить степень адсорбции более чем на 20%.

Исследование сорбционных характеристик модифицированных клеточных стенок по отношению к веществам различной природы будет предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Лыков И. Н., Логинов А. А., Кулишов С. А. Использование процессов биосорбции для повышения эффективности очистки сточных вод и предотвращения экологического ущерба //Вестник калужского университета. – 2014. – №. 3. – С. 5.
2. Аронбаев С. Д. Изучение сорбции ионов тяжелых металлов биосорбентом на основе клеточных стенок дрожжей, иммобилизованных в Са-альгинатный гель в статическом и динамическом режимах //Universum: химия и биология. – 2016. – №. 6 (24).
3. Ахмадышин Р. А., Канарский А. В., Канарская З. А. Оценка адсорбции витаминов и микроэлементов клеточной стенкой дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* //Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – №. 5.
4. Калёбина Т. С., Кулаев И. С. Роль белков в формировании молекулярной структуры клеточной стенки дрожжей //Успехи биологической химии. – 2001. – Т. 41. – С. 105-130.
5. Аронбаев С. Д., Насимов А. М., Аронбаев Д. М. Биосорбция урана (VI) из водных растворов клеточными оболочками пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* //Вода: химия и экология. – 2011. – №. 12. – С. 51-55.
6. Гальченко В. Ф. Метанотрофные бактерии //М.: ГЕОС. – 2001. – С. 500.
7. Шлегель Г. Общая микробиология. – Рипол Классик, 1972.

УДК 579.64

Шистерова Д. Р., Королева Е.Д., Панкова А.А., Побережный Д.Ю.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОДУЦЕНТОВ КАРОТИНОИДОВ ИЗ ГИПЕРСОЛЕННОГО ОЗЕРА

Шистерова Дарья Руслановна, студентка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Королева Екатерина Дмитриевна, студентка 2 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Панкова Анна Андреевна, магистрант 1 года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Побережный Даниил Юрьевич, аспирант кафедры биотехнологии, *e-mail: d.poberezhniy1@gmail.com;
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20.

В настоящей работе произведено выделение экстремально галофильных микроорганизмов из природных образцов. Проведены исследования по поиску оптимальных условий, необходимых для роста изолированных культур и оценке содержания каротиноидов в биомассе. Выявлены три перспективных продуцента каротиноидов, накапливающих значимые количества бактериоруберина в процессе периодического культивирования.

Ключевые слова: каротиноиды, C₅₀-каротиноиды, бактериоруберин, галофильные микроорганизмы, экстремальные галофилы

ISOLATION OF PERSPECTIVE CAROTENOIDS PRODUCING MICROORGANISMS FROM HYPERSALINE LAKE

Shisterova D.R., Koroleva E.D., Pankova A.A., Poberezhniy D.Y.*

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

*e-mail: d.poberezhniy1@gmail.com

In this article isolation of extremely halophilic microorganisms from natural samples have been made. The research was conducted to find optimal conditions for the growth of the selected microorganism cultures and the determination of the carotenoids. Two promising producers of carotenoids that accumulate significant amounts of bacterioruberin during periodic cultivation have been identified.

Keywords: carotenoids, C₅₀-carotenoids, bacterioruberin, halophilic microorganisms, extreme halophiles

Введение

Каротиноиды – природные органические пигменты, широко востребованные в пищевой, фармацевтической и косметической отраслях промышленности [1-2]. Каротиноиды являются второй по распространенности группой пигментов в живой природе и представлены в основном C₄₀-изопреноидами, продуцируемыми многими растениями, водорослями, цианобактериями, дрожжами и грибами [3]. Однако особый интерес для биотехнологической промышленности представляют каротиноиды, синтезируемые различными экстремально галофильными организмами [4].

Экстремальные галофилы, в большинстве своем принадлежащие к царствам Бактерий и Архей и обитающие в гиперсоленых средах, концентрации минеральных солей в которых варьируются в диапазоне 150 – 250 г/л, в процессе эволюции выработали ряд не имеющих аналогов клеточных приспособлений и метаболических систем, позволяющих существовать в столь экстремальных условиях [5-6]. Одной из подобных метаболических систем является система адаптации к перманентному оксидативному стрессу, важную роль в функционировании которой играют уникальные C₄₀- и C₅₀-каротиноиды, такие как фитоин, ликопин, бактериоруберин и его производные, салиниксантин, β-каротин и др [5, 7-8].

Экстремально галофильные микроорганизмы являются перспективными промышленными продуцентами каротиноидов: биомасса многих экстремальных галофилов характеризуется высоким содержанием каротиноидов; эффективность биосинтеза и содержание каротиноидов в биомассе могут быть в значительной мере увеличены посредством оптимизации состава ростовых сред и некоторых параметров процесса культивирования; выделение каротиноидов из биомассы галофильных микроорганизмов является технологически простым, быстрым и дешевым процессом [4, 7]. Однако поиск новых перспективных продуцентов каротиноидов по-прежнему является одной из актуальных задач биотехнологии галофильных микроорганизмов.

Экспериментальная часть

Объектом данного исследования являлись культуры, выделенные из образцов соли и воды, отобранных из озера Лагуна Салада де Торревьеха (Испания) - талассового (имеет морское происхождение) гиперсолёного водоёма.

Выделение штаммов-продуцентов каротиноидов производилось по методу накопительных культур на жидкой среде следующего состава (г/л): NaCl - 250; MgSO₄×7H₂O - 20; KCl - 3; Na₂C₆H₅O₇ - 3; триптон микробиологический - 5; дрожжевой экстракт - 2; глицерин – 1 мл/л. В качестве инокулята использовались образцы воды, ила и береговых и

донных солевых отложений. Культивирование проводилось на термостатируемом шейкере при интенсивном перемешивании (150 об/мин), освещении и температурах 25-28°C и 37-38,5°C в течение 7 суток. Полученные накопительные культуры высевались на агаризованную среду аналогичного состава (1,7% агара) по методу Коха с целью получения отдельных колоний микроорганизмов (Рис.1, а, б). Отобранные колонии продуцентов каротиноидов, имеющие характерную красную или красно-оранжевую окраску, высевались

методом истончающего штриха. В результате проделанной работы из исходных природных образцов были изолированы четыре перспективных экстремально галофильных продуцента каротиноидов (Рис.1, в – е).

Для морфологической характеристики клеток изолятов производилась оптическая микроскопия препаратов, приготовленных по методу раздавленной капли. Было установлено, что микроорганизмы всех выделенных штаммов имеют палочковидные клетки длиной 2–4 мкм (Рис.2).

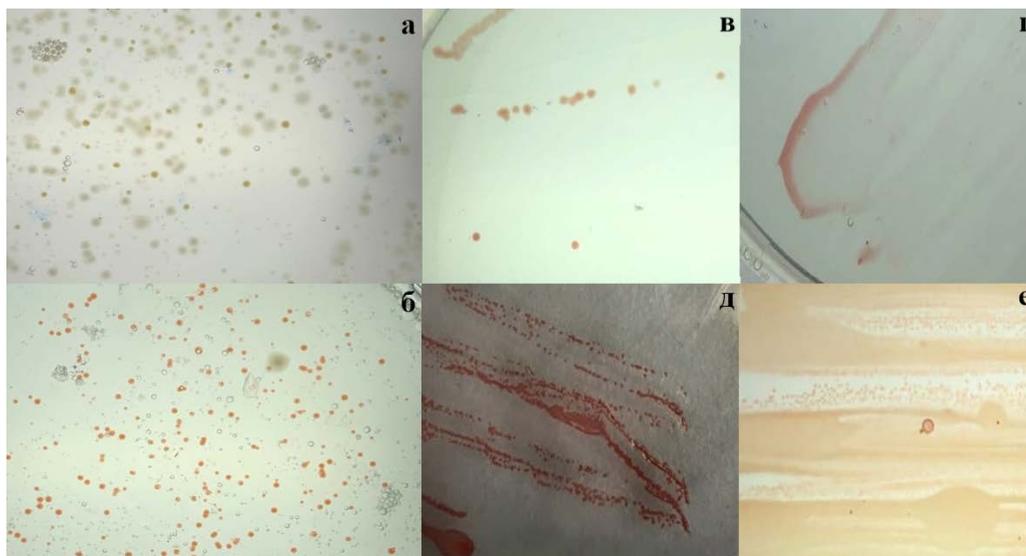


Рис.1. Колонии галофильных микроорганизмов на агаризованных средах. а, б – высев накопительных культур по методу Коха; в, г, д, е – высев штрихом изолятов Д2, Д3, К1 и К3 соответственно.

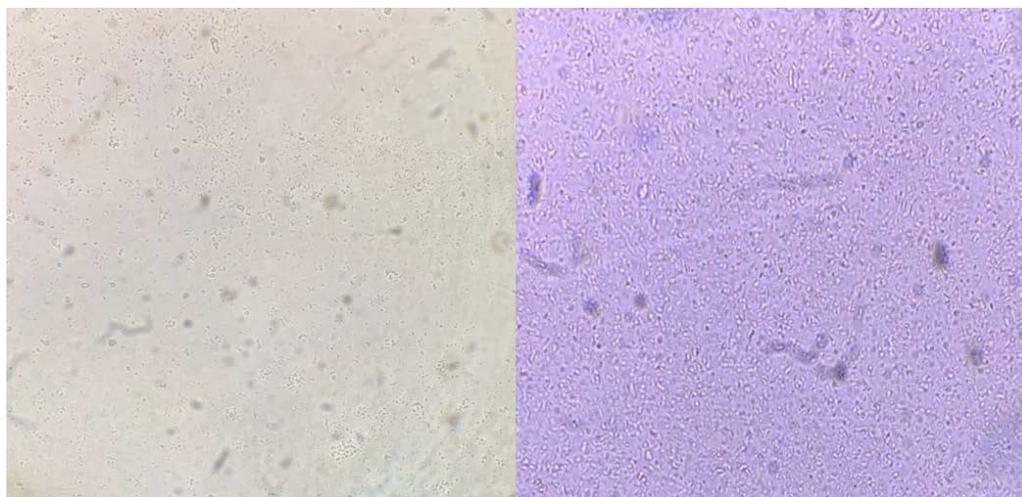


Рис.2. Микроскопия препаратов суспензий клеток изолятов Д3 (слева) и К3 (справа).

Для характеристики динамики роста и определения содержания каротиноидов в биомассе изолятов производилось их глубинное культивирование. Предварительно была установлена оптимальная температура культивирования. Для этого суспензионные культуры изолятов выращивались при разных температурах: 23-25°C, 28-30°C и 37-38,5°C. В результате данного эксперимента было установлено, что температуры в диапазоне 23-

25°C являются оптимальными для накопления биомассы всеми четырьмя изолятами.

Оценка динамики накопления биомассы и каротиноидов отобранными продуцентами в режиме периодического культивирования производилась путем построения кривых роста (Рис. 3). Глубинные культуры изолятов на протяжении 7 суток выращивались в колбах Эрленмейера объемом 500 мл (объем ростовой среды составлял 200 мл) при температуре 23-25°C, 150 об/мин и интенсивном

освещении. Замер оптической плотности суспензии клеток производился раз в сутки при длине волны 540 нм (толщина кюветы 3 мм). Для изолятов К1, Д2 и Д3 максимальное накопление каротиноидов в биомассе наблюдалось в предстационарной фазе роста на 6–7 сутки культивирования. Несмотря на то, что изолят К3 демонстрировал хорошие ростовые показатели, значительного накопления каротиноидов в его биомассе не наблюдалось, что, вероятно, связано с неоптимальностью выбранных условий культивирования для выработки каротиноидов данным штаммом микроорганизмов.

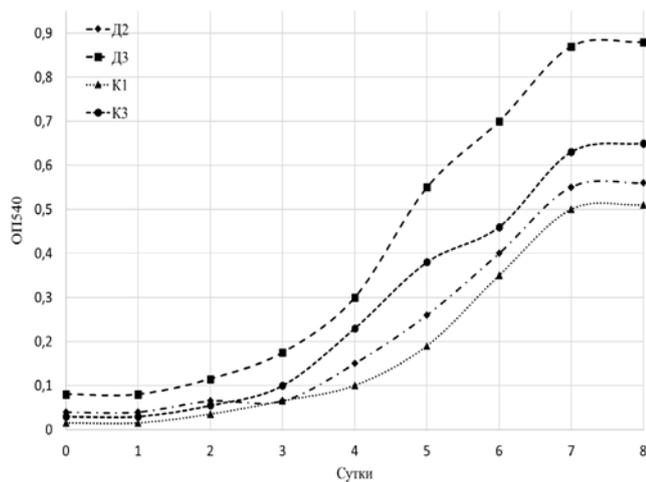


Рис. 3. Кривые роста изолятов.

Содержание каротиноидов в биомассе оценивалось путем спектрофотометрического анализа ацетоновых экстрактов. Для этого биомасса из 10 мл клеточной суспензии осаждалась в центрифуге Eppendorf 5810R при 7000 об/мин в течение 13 минут. Полученная влажная паста ресуспендировалась в 10 мл ацетона. Экстракция каротиноидов производилась путем энергичного встряхивания до полного обесцвечивания биомассы. Полученные экстракты отделялись от остатков биомассы фильтрованием и анализировались на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 при заданном диапазоне длин волн 350–600 нм (Рис. 4). В опытах использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см. Концентрация каротиноидов определялась по высоте пика при 494 нм – длина волны, поглощаемая бактериоруберином, C_{50} каротиноидом галоархей [9]. Изоляты Д2 и Д3 характеризовались наибольшим содержанием бактериоруберина в биомассе, которое составило 82,3 и 75,9 мг на 100 г биомассы соответственно. Содержание бактериоруберина в биомассе изолята К1 составило 68,9 мг на 100 г биомассы.

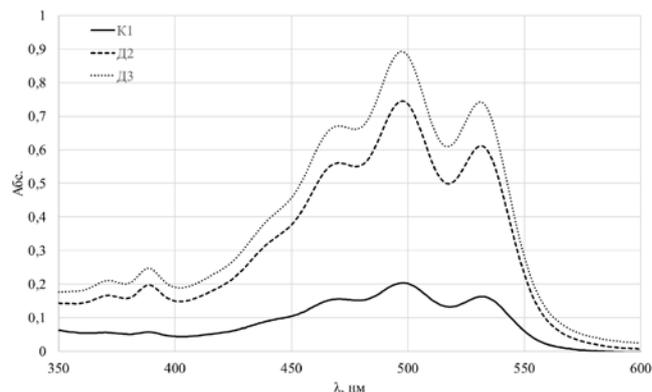


Рис. 4. Спектр поглощения ацетоновых экстрактов каротиноидов, полученных из биомассы изолятов Д2, Д3 и К1.

Заключение

Из природных источников были выделены и описаны четыре штамма экстремально галофильных микроорганизмов. Изоляты Д2, Д3 и К1 были охарактеризованы как перспективные продуценты каротиноидов, способные накапливать значимые концентрации бактериоруберина в процессе периодического культивирования.

Список литературы

- [1] Zhang J. et al. Microalgal carotenoids: beneficial effects and potential in human health //Food & function. – 2014. – Т. 5. – №. 3. – С. 413-425.
- [2] Galasso C., Corinaldesi C., Sansone C. Carotenoids from marine organisms: Biological functions and industrial applications //Antioxidants. – 2017. – Т. 6. – №. 4. – С. 96.
- [3] Nisar N. et al. Carotenoid metabolism in plants //Molecular plant. – 2015. – Т. 8. – №. 1. – С. 68-82.
- [4] Rodrigo-Baños M. et al. Carotenoids from Haloarchaea and their potential in biotechnology //Marine drugs. – 2015. – Т. 13. – №. 9. – С. 5508-5532.
- [5] Oren A. Halophilic microorganisms and their environments. – Springer Science & Business Media, 2003.
- [6] Kushner D. J. Microbial life in extreme environments. – Academic Press, 1978.
- [7] Giani M. et al. Haloarchaeal carotenoids: healthy novel compounds from extreme environments //Marine drugs. – 2019. – Т. 17. – №. 9. – С. 524.
- [8] Fiedor J., Burda K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease //Nutrients. – 2014. – Т. 6. – №. 2. – С. 466-488.
- [9] Мурзина Е. Д. и др. Экспресс-методика анализа C_{50} -каротиноидов галофильных микроорганизмов //Химическая промышленность сегодня. – 2017. – №. 7. – С. 10-17.

УДК 577.15.08+606.61

Шокодько М.И., Побережный Д.Ю., Каленов С.В., Белов А.А.

ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ СЕРЕБРА НА ФЕРМЕНТАТИВНУЮ АКТИВНОСТЬ ПРОТЕАЗ

Шокодько Мария Игоревна, студент 2-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Побережный Даниил Юрьевич, аспирант кафедры биотехнологии;

Каленов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор 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 взаимодействие ионов серебра (азотнокислый раствор), а также неорганических и биогенных наночастиц серебра, обладающих биоцидной активностью, с растворами применяемых в медицине протеаз. Показано отсутствие инактивирующего действия наночастиц серебра на исследованные ферменты при совместной инкубации (комнатная температура, pH 6,3) наночастиц и растворов ферментов до 7 дней.

Ключевые слова: протеазы, соединения серебра, инактивация, биогенные наночастицы, неорганические наночастицы.

EFFECT OF SILVER PREPARATIONS ON THE ENZYMATIVE ACTIVITY OF PROTEASES

Shokodko M. I., Poberezhny D. Yu., Kalenov S. V., Belov A. A.*

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

*e-mail: abelov2004@yandex.ru

The interaction of silver ions (nitric acid solution), as well as inorganic and biogenic silver nanoparticles with biocidal activity, with solutions of proteases used in medicine has been studied. The absence of the inactivating effect of silver nanoparticles on the studied enzymes was shown during joint incubation (room temperature, pH 6.3) of nanoparticles and enzyme solutions for up to 7 days.

Keywords: proteases, silver compounds, inactivation, biogenic nanoparticles, inorganic nanoparticles..

Введение

Современный комплексный препарат для лечения гнойно-некротических ран должен обладать рядом свойств: хемосорбция гнойного отделяемого, ферментативная, антимикробная, антиоксидантная активности [1]. Обсемененность раны, является распространенной проблемой лечения гнойных поражений. Риск микробного заражения возрастает при наложении и смене перевязочных материалов, в случаях длительных операбельных вмешательств, при лечении ослабленных пациентов. В настоящее время существует широкий спектр антимикробных препаратов – антисептиков и антибиотиков. При повреждении кожного покрова для транзитной (непостоянной) микрофлоры становятся доступны ткани эпидермиса, проникая в них бактерии способны вызвать сильные осложнения процесса заживления. Для достижения антибактериальной активности возможно использование различные терапевтические агенты (ТА). В литературе было показано, что соединения серебра являются хорошими антимикробными препаратами и давно применяются в медицине [2,3]. Для наружного применения чаще всего используют растворы азотнокислого серебра (Ag p) в концентрации 0,25-5 масс.%. Ферменты являются наиболее лабильными компонентами разрабатываемых изделий для лечения гнойно-некротических ран. Ионы тяжелых металлов, и в частности серебра являются сильными ингибиторами ферментов [4]. Наночастицы серебра в настоящее

время находят все большее применение в качестве антимикробного агента [2].

Экспериментальная часть

В работе были использованы: протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба (ПК), трипсин (Тр) КРС; бромелаин (Брм); химопсин (Хмп) КРС и папаин (Пап). Ферментативные активности по синтетическим субстратам ВАРNa и ВосAlaONp определяли как описано в [1], в 0,2М ацетатном буферном растворе (0,2М АцБ) pH-6,2 с некоторыми изменениями.

Изменение ферментативной активности (ФА) протеаз в присутствии различных препаратов серебра препаратов проводили следующим образом. К раствору фермента (в 0,2М АцБ) добавляли препараты серебра и 0,2М АцБ до необходимого объема. Выдерживали при комнатной температуре 15 минут и по нижеприведенным методикам определяли ФА.

Определения амидазной активности по паранитроанилиду N-бензоил-D,L-аргинина (ВАрNA). К раствору фермента (суммарный объем фермента, 0,2М АцБ и раствора серебра 2,0 мл), помещают в водяной термостат при 37°C на 10 минут, затем быстро добавляют 2,5 мл раствора субстрата. Через 30 минут (точное время отмечают по секундомеру) останавливают реакцию добавлением в каждую пробирку по 0,5 мл раствора ледяной уксусной кислоты. Содержимое пробирок тщательно перемешивают и измеряют оптические плотности растворов на спектрофотометре при 410 нм.

Спектрофотометр настраивают по раствору, содержащему 0,2М АцБ и раствор ледяной уксусной кислоты в соотношении 9:1. В качестве контроля используют раствор субстрата содержащий и не содержащий препараты серебра, проведенный по методике аналогично опытным образцам.

Активность рассчитывают по формуле *:

$$A = \frac{(D_{оп} - D_{к}) \times \Sigma V \times V_{к}}{g \times K_{п} \times V_{ф} \times t}, \quad \text{мкМоль рНА/мг} \quad (1)$$

где $D_{оп}$ - оптическая плотность опытной пробы при 410 нм;

$D_{к}$ - оптическая плотность контрольной пробы при 410 нм;

$\Sigma V = (V_{ф} + V_{б} + V_{BzArgNA} + V_{HCL})$ - сумма объемов растворов фермента, буфера, ($V_{ф} + V_{б} = 2,0$ мл), раствора субстрата, уксусной кислоты, для нашего случая оно равно $5 = 2, 0 + 2, 5 + 0,5$, мл;

$V_{к}$ - объем колбы, мл, в которой растворяли навеску фермента массой g , мг;

t - время инкубации в минутах; $K_{п} = 7,00$ опт.

E_{d410nm}^* мл/мкМ паранитроанилина, (коэффициент пересчета от оптической плотности раствора к мкМ паранитроанилина (рНА) в мл раствора).

Определения эластолитической активности препаратов по ВосAlaONp. Кинетику ферментативного расщепления ВосAlaONp изучают с помощью регистрирующего спектрофотометра

фирмы Shimadzu UV-2600 при длине волны 347,5 нм [1]. В опытах используют кварцевые кюветы толщиной 1 см и объемом 3,5 мл. Во всех случаях определения оптической плотности растворов в кювете сравнения находится соответствующий раствор субстрата ВосAlaONp (в случае необходимости содержащий препараты серебра). Раствор субстрата готовят непосредственно перед кинетическим экспериментом. Кинетические эксперименты проводят в 0,2М АцБ (рН 6,2) при 25°C.

Типичный кинетический эксперимент состоит в следующем: в кювете спектрофотометра фирмы Shimadzu UV-2600 при 25°C в термостатируемой ячейке (ТСС-240А) смешивают раствор фермента, серебра и 0,2М АцБ, до суммарного объема 2,9 мл выдерживают в течении 15 минут, в контрольную кювету к раствору АцБ добавляли раствор, в котором растворяют фермент и при необходимости препараты серебра. Затем в кюветы вводят по 0,1 мл раствора субстрата и содержимое кювет тщательно перемешивают в течение 2-5 с. Регистрацию оптической плотности проводят при 347,5 нм.

Начальную скорость (V_0) гидролиза находят как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в начальный период времени и выражают как изменение поглощения ($\Delta D_{347,5}$) за минуту. Активность рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{V_0}{g} \times 546; \quad \text{нМ} \frac{\text{ВосAlaONp}}{\text{мг}} * \text{мин} \quad (2)$$

где 546 – коэффициент пересчета $\Delta D_{347,5}$ в нмоль гидролизованного ВосAlaONp

V_0 - начальная скорость гидролиза ВосAlaONp, линейный прирост оптической плотности за 1 минуту;

g - количество фермента в пробе, мг.

За 100% (за 1) принимали значение ФА без препаратов серебра. На рисунке 1 приведены полученные данные о взаимодействии Ag p с раствором ПК. Из литературы [1, 5-7] известно, что молекулярная масса ферментов входящих в ПК составляет 23÷30 кДа, причем для них не отмечалось наличие углеводородной части. Существенным признаком, объединяющим молекулярные свойства этих ферментов, служит их необычайно низкая изоэлектрическая точка, приводимые обычно значения рI ниже 3,5. Это связано с тем, что коллагенолитические протеазы ракообразных характеризуются повышенным содержанием отрицательно заряженных аминокислот при низком содержании положительно заряженных. Как было установлено в работах [5-7], ПК содержит в своем составе помимо истинной коллагеназы, различные протеиназы, что и объясняет его широкую субстратную специфичность и уникальные терапевтические свойства. Растворы серебра оказывают наиболее сильное ингибирующее действие из изученных протеаз на ферменты ПК. И это мы связываем с его аминокислотным составом. Потенциальные центры координации в белках, способные связывать ионы металлов – способные к ионизации боковые цепи аминокислот (СО – из пептидной связи, СООН, NH, NH₂, N), гетероатомы боковых цепей серина, треонина, цистеина, метионина. Центров координации, таким образом, очень и очень много, и то, с какими донорными атомами будет происходить связывание, будет определяться конформацией белка, сродством металла к гетероатому и кислотностью среды рН. Металл может распределяться между несколькими связывающими центрами с различными величинами кислотности [8]. Средняя молекулярная масса одного аминокислотного остатка обычно принимается за 120. Используемые нами ферменты [9] имеют молекулярную массу 20-30 кДа т.е. порядка 200-250 аминокислотных остатков содержится в этих ферментах, с ионами металла могут взаимодействовать только доступные аминокислотные остатки. В работах [4,10,11] показано, что с ионами серебра из аминокислот наиболее сильно взаимодействует цистеин. Осуществляется координация по аминогруппе, а карбоксильные остатки принимают слабое участие. В последнее время наночастицы серебра находят применение в качестве биоцидного агента в медицине. Они обладают меньшей токсичностью (особенно биогенные наночастицы) и меньшим повреждающим действием на компоненты организма [2,12,13,15]. Концентрацию ионов серебра в наночастицах рассчитывали с использованием литературных данных о коэффициентах молярной экстинкции [14].

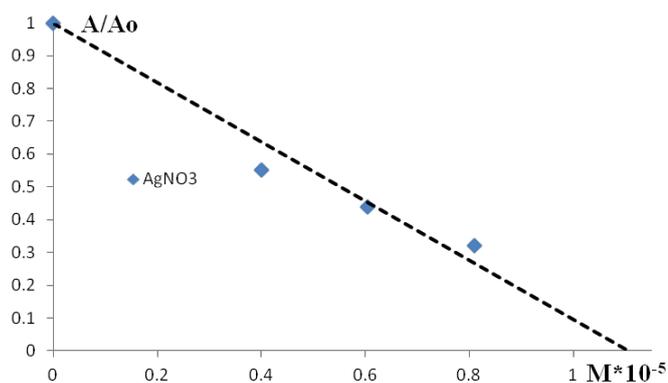


Рис 1. Потеря ФА (A/A_0) ПК в присутствии Ag р (субстрат $ВосAlaONp$)

На рис.2 приведены полученные спектры использованных препаратов серебра.

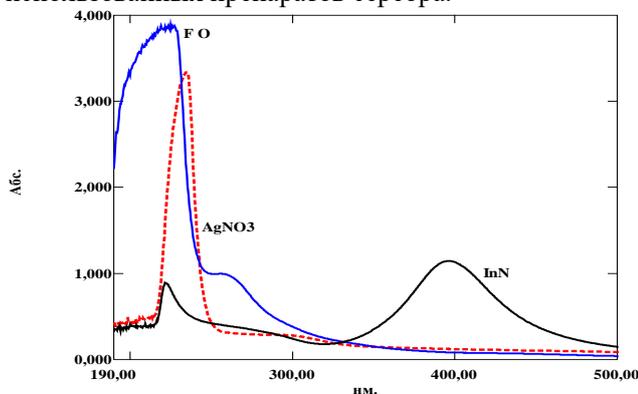


Рис. 2. УФ-Вид спектры различных препаративных форм серебра (F O – биогенные наночастицы полученные с помощью гриба; $AgNO_3$ – раствор соли; In N – неорганические наночастицы

Как было установлено в предыдущих работах [15] используемые нами наночастицы серебра обладают антимикробными свойствами по отношению ко многим патогенным микроорганизмам которые могут присутствовать в гнойной ране. Нами было исследовано взаимодействие наночастиц серебра (F O и In N) с раствором ПК в 0,2М АцБ (рН 6,2 – модель гнойной раны) при комнатной температуре в течении 168 ч (в качестве контроля использовали раствор ПК в той же концентрации и условиях). Было установлено отсутствие инактивирующего действия использованных наночастиц на ферментативную активность ПК. Что говорит о возможном совместном использовании данных наночастиц и фермента.

Заключение

Установлено, что использованные наночастицы серебра не оказывают инактивирующего действия на исследованные ферменты в отличии от раствора серебра. Возможно совместное использование наночастиц серебра без потери ферментативных свойств, полученные растворы обладают антимикробными свойствами.

Список литературы

[1] Белов А.А. Разработка промышленных технологий получения новых медицинских материалов

на основе модифицированных волокнообразующих полимеров, содержащих биологически активные белковые вещества // Дисс. на соис. уч. степ. докт. техн. наук М., РХТУ, 2009. 385 с.

[2] Щербаков А.Б., Корчак Г.И., Сурмашева Е.В. и др., Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра Фармацевтический журнал. – 2006. – №5. – С. 45-57.

[3] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна. 15-е изд. 2006. - 1206 с

[4] RUSSELL A.D., Path F.R.C., Pharm.S. F.R. and HUGO W.B., 7 Antimicrobial Activity and Action of Silver// Progress in Medicinal Chemistry – 1994.-Vol. 31- P.351-370.

[5] Литвин Ф.Е. Коллагенолитические протеазы из гепатопанкреаса камчатского краба; выделение и свойства // Дисс. ... канд. биол. наук. М., 1993.- 136 с.

[6] Климова О.А., Ведищева Ю.В., Стронгин А.Я. Выделение и характеристика коллагенолитических ферментов из гепатопанкреаса краба-стригуна Chionoecetes Opilio // Доклады Акад. Наук СССР.- 1991. №2.- Том 317.- С. 482-484.

[7] 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.

[8] Клячко Н. Л., Казанков Г. М. Механизмы ферментативного катализа/Конспект лекций , Фонд Вольное Дело, Хим.Фак. МГУ , С 89-91.

[9] Мосолов В.В. Протеолитические ферменты. - М.: Наука, 1971.- 404 с.

[10] Liao S.Y., Read D.C., Russel A.D. et al Interaction of silver nitrate with readily identifiable groups: relationship to the antibacterial action of silver ions // Lett. in Apl.Microb.- 1997.-25.-P.279-283.

[11] Chambers J.L., Christoph G.O., Krieger M. et al Silver ion inhibition of serine proteases: crystallographic study of silver--trypsin // Biochemical and biophysical research communications 1974-Vol. 59,- No. 1, -P.70-74.

[12] A.M. Abdel-Mohsena, Radim Hrdinaa, Ladislav Burgerters et al Antibacterial activity and cell viability of hyaluronan fiber with silver nanoparticles // Carb. Polym.- 2013-92- P. 1177– 1187.

[13] Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Марахова А.И., Станишевский Я.М. Наночастицы серебра: получение и применение в медицинских целях // Разработка и регистрация лекарственных средств.- 2016 №1 (14), С. 66-69.

[14] Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 3с20-30

[15] Mariia G. Gordienko , Vera V. Palchikova , Sergei V. Kalenov , Evgeniy A. Lebedev , Alexei A. Belov & Natalia V. Menshutina //The alginate–chitosan composite sponges with biogenic Ag nanoparticles produced by combining of cryostructuration, ionotropic gelation and ion replacement methods, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, (2020):

УДК 579.64+632.4

Писаревская В.А., Журавлёва А.С., Бехбудзаде Н.Б., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

ПОВЕРХНОСТНОЕ КУЛЬТИВИРОВАНИЕ ГРИБОВ РОДА *TRICHODERMA* НА СРЕДАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ЭКССУДАТЫ *CUCUMIS SATIVUS*

Писаревская Виолетта Алексеевна, бакалавр 3-го года обучения кафедры биотехнологии; pisarevskaya viola@mail.ru.

Журавлёва Александра Сергеевна, магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович, аспирант 3-го года обучения кафедры биотехнологии;

Бехбудзаде Нурлан Башир Оглы, аспирант 4-го года обучения кафедры биотехнологии;

Марквичёв Николай Семёнович, кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье была исследована скорость роста Trichoderma viride F2001, Trichoderma longibrachiatum F2124, Trichoderma harzianum F2009 при поверхностном культивировании на средах, моделирующих экссудаты растения Cucumis sativus. Проведено сравнение скорости роста различных штаммов Trichoderma spp. Показано различие в скоростях роста различных штаммов Trichoderma spp. при росте на питательной среде, моделирующей экссудаты.

Ключевые слова: скорость роста; Trichoderma; экссудаты.

SURFACE CULTIVATION OF A FUNGUS OF THE *TRICHODERMA* SPECIES ON A MEDIUM MODELING EXUDATE OF *CUCUMIS SATIVUS*

Pisarevskaya V.A., Zhuravleva A.S., Behbudzade N.B., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

The article investigated growth rate of Trichoderma viride F2001, Trichoderma longibrachiatum F2124, Trichoderma harzianum F2009 during surface cultivation on a medium simulating exudates of the Cucumis sativus plant. Comparison of growth rates of different Trichoderma strains was carried out. The difference in the growth rates of different strains of Trichoderma spp. was shown while growing on a nutrient medium that simulates exudates.

Key words: growth rate; Trichoderma; exudates.

Введение

В данный момент существует большое количество параметров, по которым можно оценивать эффективность действия *Trichoderma spp.* в качестве агента биологического контроля. Одним из важных параметров является скорость роста. Скорость роста микроорганизмов зависит от многих факторов, среди которых можно выделить источник углерода, pH, температуру, при которой развиваются микроорганизмы, влажность и т.д. [1]. Однако оценка данного параметра затруднена вследствие того, что состав питательных веществ в прикорневой зоне растений значительно отличается от состава богатых питательных сред, которые используются в лабораторных экспериментах.

Грибы рода *Trichoderma* широко применяются во многих отраслях биотехнологической промышленности. Из *Trichoderma spp.* можно получать сырье для производства ферментов, разрушающих целлюлозу, пектин, лигнин, хитин. Наличие целлюлазной активности позволяет роду *Trichoderma* развиваться на труднодоступных субстратах, содержащих целлюлозу [2]. Помимо

этого, грибы рода *Trichoderma* используют в производстве фунгицидных антибиотиков и токсинов [3]. Благодаря способности разлагать органические ксенобиотики (например, пестициды) и повышенной толерантности к высоким концентрациям тяжелых металлов, *Trichoderma spp.* может применяться в биоремедиации почв [4]. Также грибы рода *Trichoderma* в процессе роста в ризосфере выделяют фитогормоны, оказывающие стимулирующее воздействие на рост растений [5]. Многие из перечисленных свойств послужили обоснованием для использования *Trichoderma spp.* в качестве агента биологического контроля.

Грибы рода *Trichoderma* считаются эффективными агентами биологического контроля вследствие их способности активно колонизировать прикорневую зону растения, низкой фитотоксичности в отношении растений и антагонистического воздействия на фитопатогенные микроорганизмы [6]. В естественных условиях *Trichoderma spp.* развивается в прикорневой зоне в верхнем слое почвы, так как являясь аэробным микроорганизмом нуждается в кислороде [7].

В прикорневую зону растения выделяют экссудаты, которые служат субстратом для роста различных микроорганизмов. Как правило, экссудаты представляют собой смесь органических кислот, ферментов, белков, сахаров, аминокислот и т.д. Экссудаты, выделяемые растениями, могут стимулировать развитие одних микроорганизмов и подавлять рост других, тем самым выступая в качестве механизма защиты растения от фитопатогенов. Было доказано [8], что при избыточном стрессе (например, при повреждении корня, повышенной концентрации соли или в присутствии фитопатогенных микроорганизмов) стимулируется рост *Trichoderma spp.* в прикорневой зоне. Поскольку в прикорневой зоне существует градиент концентраций, и по мере удаления от корня концентрация экссудатов падает, важна зависимость скорости роста *Trichoderma spp.* от концентрации экссудатов. Эта зависимость была исследована на среде, содержащей экссудаты *Cucumis sativus* [9]. Результаты показали, что при повышении концентрации экссудатов скорость роста *Trichoderma spp.* возрастает и при определенной концентрации превышает скорость роста в данных условиях фитопатогенного гриба *Fusarium oxysporum*. Следовательно, оценку эффективности *Trichoderma spp.* в качестве агента биологического контроля следует проводить при поверхностном культивировании на модельных средах, в состав которых входят экссудаты растений.

При подборе штамма в качестве агента биологического контроля, как правило, учитывают множество факторов: скорость роста, способность развиваться при различных температурах и pH, накопление метаболитов и влияние, которое они оказывают на растение, антагонистическую активность по отношению к фитопатогенным микроорганизмам и т.д. Определяют интервалы температуры, pH и иных нефиксированных параметров, естественно изменяющихся в течение суток, при которых происходит активное развитие микроорганизма.

Существует несколько методов оценки эффективности применения грибов *Trichoderma spp.* в качестве агента биологического контроля. Многие включают в себя оценку скорости роста *Trichoderma spp.* при выращивании на различных питательных средах. Однако, как показывают исследования [10], скорость роста различных штаммов *Trichoderma spp.* может значительно меняться в зависимости от состава среды и количества доступного источника углерода в ней. Экссудаты, выделяемые растениями, значительно отличаются по составу от стандартных лабораторных сред для культивирования грибов. Поэтому пока не представляется возможным говорить об оценке скорости роста на основе лабораторных исследований вследствие различного состава питательных сред, используемых в экспериментах, и экссудатов, выделяемых растениями в ризосферу.

Экспериментальная часть

Для изучения скорости роста проводили поверхностное культивирование штаммов *Trichoderma spp.*, принадлежащих коллекции лаборатории и не являющихся фитопатогенными. Штаммы *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma longibrachiatum* F2124, *Trichoderma harzianum* F2009 культивировали поверхностно в стерильных условиях на чашках Петри на поверхности агаризованной среды, моделирующей состав экссудатов *Cucumis sativus* [9]. Для этого в пробирках подготавливали по 20 мл среды следующего состава (г/л): Янтарная кислота - 0,1, Яблочная кислота - 0,1, Лимонная кислота - 0,1, Фруктоза - 0,1, Дрожжевой экстракт - 0,1, Агар - 17,5. Далее пробирки со средой автоклавировали в течение 30 минут при 1 атм и в стерильных условиях переносили среду заданного объема на чашки Петри. После в условиях стерильности производили посев штаммов *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma longibrachiatum* F2124, *Trichoderma harzianum* F2009 уколом в центр чашки и помещали в термостат при постоянной температуре 28°C. В течение трех дней наблюдали скорость роста штаммов *Trichoderma spp.* и измеряли диаметр колоний в миллиметрах (через 16, 39 и 67 часов после посева). Полученные результаты представлены на рисунке 1.

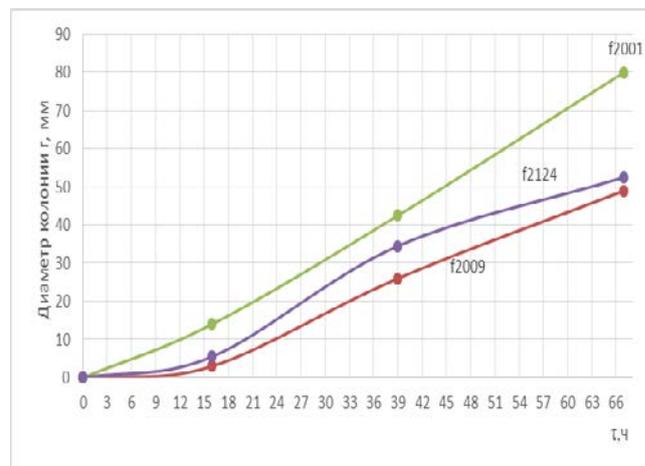


Рис.1. Диаметральный рост колоний *Trichoderma spp.* на среде, моделирующей экссудаты.

На рисунке 1 показано различие в диаметральном росте штаммов *Trichoderma spp.* на субстрате, моделирующем экссудаты *Cucumis sativus*. Полученные кривые представляют собой кривые роста микроорганизмов. Кривая, образующаяся при росте штамма *Trichoderma longibrachiatum* F2124, представляет собой наиболее характерную для всех микроорганизмов S-образную кривую роста. Для анализа полученных данных вынесем кривую роста штамма *Trichoderma longibrachiatum* F2124 отдельно в рисунок 2.

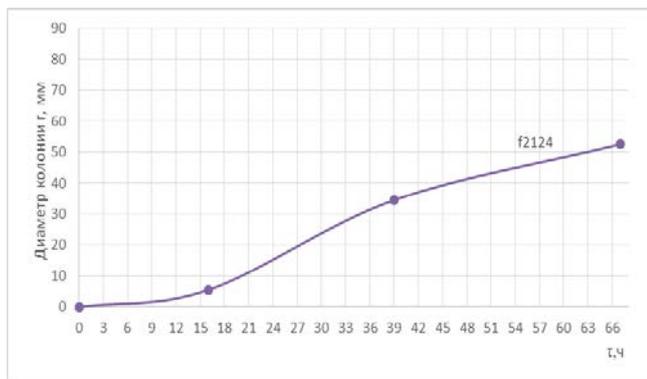


Рис. 2. Кривая роста штамма *Trichoderma longibrachiatum* F2124 на среде, моделирующей экссудаты.

На рисунке 2 показано наличие трех фаз развития микроорганизма: *lag*-фазы, или фазы задержки роста; фазы экспоненциального роста, при которой скорость роста микроорганизма развивается до максимальной; фазы торможения, в которой рост культуры замедляется.

Перечисленные фазы развития характерны и для штаммов *Trichoderma viride* F2001, *Trichoderma harzianum* F2009. Однако по рисунку 1 можно отметить, что различны временные промежутки, которые микроорганизмы провели в различных фазах.

Проанализировав длительность *lag*-фазы у всех представленных штаммов по методу касательных, предложенному Пертом [11], получили следующие результаты: для *Trichoderma viride* F2001 – 1 час, для *Trichoderma longibrachiatum* F2124 – 6 часов, для *Trichoderma harzianum* F2009 – 12 часов.

Скорость роста в экспоненциальной фазе определялась по следующей формуле:

$$w = dr/dt \quad (1)$$

где dr – изменение диаметра колонии в миллиметрах,

dt – время, за которое произошло изменение диаметра колонии dr .

Результаты скорости роста в экспоненциальной фазе: для *Trichoderma viride* F2001 – 1,09 мм/час, *Trichoderma longibrachiatum* F2124 – 1,07 мм/час, *Trichoderma harzianum* F2009 – 0,9 мм/час.

Продолжительность фазы экспоненциального роста: для *Trichoderma viride* F2001 – 66 часов, для *Trichoderma longibrachiatum* F2124 – 35 часов, для *Trichoderma harzianum* F2009 – 51 час.

Фаза торможения на представленных на рисунке 1 кривых у *Trichoderma viride* F2001 отсутствует, у *Trichoderma longibrachiatum* F2124 начинается после 48 часов роста, у *Trichoderma harzianum* F2009 отсутствует.

Полученные из рисунка 1 результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа кривых роста *Trichoderma* spp. на средах, моделирующих экссудаты.

Штамм <i>Trichoderma</i> spp.	Продолжительность <i>lag</i> -фазы, ч	Продолжительность экспоненциальной фазы, ч	Скорость роста в экспоненциальной фазе, мм/ч	Начало фазы торможения
<i>Trichoderma viride</i> F2001	1	66	1,09	Отсутствует
<i>Trichoderma longibrachiatum</i> F2124	6	35	1,07	Через 48 часов роста
<i>Trichoderma harzianum</i> F2009	12	51	0,9	Отсутствует

По результатам, отображенным в таблице 1, можно предположить, что штамм *Trichoderma viride* F2001 развивается быстрее по сравнению с другими представленными штаммами при данных условиях, поскольку имеет наименьший период *lag*-фазы, наибольшую скорость роста в экспоненциальной фазе и не достигает начала фазы торможения при выращивании на чашке Петри на протяжении 3 дней. Это может означать, что *Trichoderma viride* F2001 легче приспосабливается к субстрату и быстрее начинает потреблять углерод при культивировании на средах, моделирующих экссудаты *Cucumis sativus*. Штамм *Trichoderma longibrachiatum* F2124, несмотря на большой период *lag*-фазы и меньшую продолжительность экспоненциальной фазы, имеет достаточно высокую скорость роста в экспоненциальной фазе. Штамм *Trichoderma harzianum* F2009 имеет наибольший период *lag*-фазы

и наименьшую скорость развития в экспоненциальной фазе.

Следует добавить, что за 4 дня роста все штаммы достигали края чашки Петри, и дальнейшая оценка скорости роста не проводилась.

Заключение

В заключение можно предположить, что все исследуемые штаммы *Trichoderma* spp. способны развиваться на средах, моделирующих экссудаты. Однако можно отметить, что скорость при изучении роста различных видов *Trichoderma* spp. на модельной среде экссудатов будет различаться. Причиной может являться различная скорость метаболизма видов *Trichoderma viride*, *Trichoderma*

longibrachiatum и *Trichoderma harzianum*. Из полученных результатов можно сделать вывод, что наибольшей скоростью роста на средах, моделирующих экссудаты, будет обладать *Trichoderma viride* F2001. Можно отметить, что для всех штаммов существуют различия в скорости роста по сравнению с результатами, полученными на богатой питательной среде. Таким образом, важной частью подбора штамма в качестве агента биологического контроля является учет состава питательной среды. Поскольку в естественных условиях в прикорневой зоне наблюдается градиент концентрации экссудатов, и по мере удаления от корня концентрация падает, состав среды, в которой развиваются микроорганизмы, меняется, что, в свою очередь, оказывает влияние на скорость их роста. Также необходимо принимать во внимание, что в прикорневой зоне сосуществуют многие микроорганизмы, которые могут вступать в определенные связи и влиять на развитие друг друга. При этом микробиологический состав почвы в прикорневой зоне тоже во многом зависит от концентрации и состава выделяемых растением экссудатов. Следовательно, подробное изучение свойств микроорганизмов при подборе штаммов в качестве агентов биологического контроля следует проводить на питательных средах, моделирующих экссудаты растений при поверхностном культивировании.

Список литературы

1. Begoude B. A. D. et al. Response surface methodology study of the combined effects of temperature, pH, and aw on the growth rate of *Trichoderma* spp *asperellum* // *Journal of Applied Microbiology*. – 2007. – Т. 103. – №. 4. – С. 845-854.
2. Гнеушева И. А., Павловская Н. Е., Яковлева И. В. Биологическая активность грибов рода *Trichoderma* и их промышленное применение // *Вестник аграрной науки*. – 2010. – Т. 24. – №. 3.
3. Ghisalberti E. L., Sivasithamparam K. Antifungal antibiotics produced by *Trichoderma* spp // *Soil biology and Biochemistry*. – 1991. – Т. 23. – №. 11. – С. 1011-1020.
4. Tripathi P. et al. *Trichoderma*: a potential bioremediator for environmental clean up // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2013. – Т. 15. – №. 4. – С. 541-550.
5. Martínez-Medina A. et al. Phytohormone profiles induced by *Trichoderma* isolates correspond with their biocontrol and plant growth-promoting activity on melon plants // *Journal of chemical ecology*. – 2014. – Т. 40. – №. 7. – С. 804-815.
6. Исследование взаимодействия *Trichoderma* spp *viride* и *fusarium oxysporum* на ранних этапах проростания спор / С. И. Ривера, Н. Б. Бехбудзада, А. С. Журавлёва и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2020. — Т. 34, № 11. — С. 75–77.
7. Изучение колонизации корневой системы огурца грибом *Trichoderma* spp *viride* / А. С. Журавлёва, А. А. Шагаев, Е. Н. Дмитриева и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2018. — Т. 32, № 12. — С. 15–17.
8. Lombardi N. et al. Root exudates of stressed plants stimulate and attract *Trichoderma* spp soil fungi // *Molecular Plant-Microbe Interactions*. – 2018. – Т. 31. – №. 10. – С. 982-994.
9. Исследование роста *Trichoderma* spp *viride* и *fusarium oxysporum* на твёрдых микробиологических средах, содержащих экссудаты растений огурца / А. А. Шагаев, В. В. Соколова, А. А. Самородова и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. 30, № 9. — С. 39–41.
10. Rossi-Rodrigues B. C. et al. Comparative growth of *Trichoderma* spp strains in different nutritional sources, using bioscreen с automated system // *Brazilian Journal of Microbiology*. – 2009. – Т. 40. – №. 2. – С. 404-410.
11. Перт Дж.С. Основы культивирования микроорганизмов и клеток. М.: Мир, 1978. 331 с.

УДК 577.1

Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛУПРОДУКТОВ ЛИПИДНОЙ И БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ (IgY) ИЗ ЖЕЛТКА ЯИЦ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПТИЦЫ

Юдина Алеся Николаевна - магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

Красноштанова Алла Альбертовна - доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии; e-mail: aak28@yandex.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В статье рассмотрены ферментативные и термические способы переработки белковой фракции, получаемой после спиртовой экстракции белково-липидного матрикса, сопутствующего продукта процесса селективного извлечения иммуноглобулинов (IgY) из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. Методом ИК-спектроскопии идентифицировано наличие фосфолипидов в осаждаемой фракции из водно-спиртового экстракта.

Ключевые слова: IgY, фосфолипиды, процесс переработки, ферментативный гидролиз, термолиз.

THE RECYCLING PROCESS OF PROTEIN AND LIPID PRODUCTS OBTAINED AS A RESULT OF THE SELECTIVE ISOLATION OF ANTIBODIES (IgY) FROM POULTRY YOLK

Yudina A.N., Krasnoshtanova A.A.

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

The article proposes enzymatic and thermal methods of recycling of the protein fraction obtained after alcohol extraction of the protein-lipid matrix, which is a co-product of the process of selective isolation of immunoglobulins (IgY) from the poultry yolk. The presence of phospholipids in the precipitated fraction from the water-alcohol extract was indicated using IR-spectrophotometry.

Keywords: IgY, phospholipids, recycling process, enzymatic hydrolysis, thermolysis.

Введение

Известно, что желток куриного яйца является ценным питательным компонентом благодаря наличию белковых и липидных фракций, витаминов, а также заменимых и незаменимых аминокислот [1]. Белковая фракция представляет собой иммуноферментный комплекс, ключевым компонентом которого является иммуноглобулины, в частности IgY. Липидная фракция обогащена жирными кислотами и липопоподобными соединениями, а именно лецитинами. При более подробном описании состава яичных желтков, необходимо также отметить наличие витаминов группы В, D и E; минеральных компонентов в виде солей кальция, магния, железа, калия; полиненасыщенных (линолевая, линоленовая), мононенасыщенных (олеиновая и пальмитолеиновая) и насыщенных (миристиновая и стеариновая) жирных кислот [2]. Приведенные компоненты отражают соответствующие биохимические качества продукта. Таким образом, протеиновая фракция желтка, обусловленная иммуногенными свойствами, находит широкое применение в изготовлении тест-систем против возбудителей инфекционных заболеваний, а также функциональных продуктов на основе иммуноглобулинов в пище- и кормопроизводстве. Однако, иммуноглобулиновые компоненты желтка являются не единственным важным продуктом,

имеющим отличные функциональные свойства. Недавно были выделены и исследованы такие липиды яичного желтка, как яичное масло, фосфолипиды и жирные кислоты, которые обладают противовоспалительной и антиоксидантной активностью, способствуют активации защитных механизмов сердечно-сосудистой системы и улучшению памяти, включая регуляцию функций клеток и стабилизацию физиологического гомеостатического баланса [3]. Особо отдают предпочтение фосфолипидной фракции – яичному лецитину, выступающему материалом для изготовления липосомальных форм препарата для инкапсулирования, а также создания биологически активных добавок к пище [4]. К примеру, за последние годы наибольшую популярность приобрели исследовательские работы по созданию композиции лецитинового продукта на основе фосфолипидов желтка, обогащенного содержанием ω -6 и ω -3 жирных кислот, что позволит приготовить смесь для детского питания, имеющую состав, близкий к составу натурального материнского молока [5].

Согласно ранее разработанной схеме селективного выделения IgY из желтка, не приводящей к каким-либо деформациям целевого продукта, при проведении двухстадийной процедуры обработки нативного желтка, включающей этап декантирования липидов и липидоподобных

соединений посредством фильтрации, сопряженной с самопроизвольным оттаиванием желточной суспензии, доведенной до pH 5.0 при комнатной температуре, в качестве сопутствующего полупродукта был получен осадок, представляющий собой липидный матрикс с примесными белковыми компонентами, который, в свою очередь, обладает самостоятельным практическим значением [6,7].

Именно поэтому цель данной работы заключается в подборе условий комплексной переработки полупродуктов, полученных на стадии декантации желточной суспензии.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования в работе был использован желток яиц сельскохозяйственной птицы производства птицефабрики ОАО «Снежка» с влажностью - 74%, содержанием жира в желтке - 32,6%, сырого протеина в белке - 10,6%, в желтке - 16,6%, фосфолипидов в желтке - 29,6%.

Содержание общих жиров в липидном матриксе определяли методом Сокслета, содержание сырого протеина - микрометодом Кьельдаля, концентрацию белка в растворе - биуретовым методом [8].

Идентификацию фосфолипидов методом инфракрасной спектроскопии осуществляли в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ в органическом растворителе (гексан). Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Экспериментальная часть

В соответствии с ранее адаптированной процедурой выделения IgY из желтка сельскохозяйственной птицы был получен белково-липидный матрикс после стадии фильтрования во время самопроизвольного оттаивания при комнатной температуре замороженной желточной суспензии (гидромодуль желток:фосфатный буфер в соотношении 1:1), предварительно разведенной в 6 раз в подкисленной воде до pH 5,0 с помощью 0,2 N HCl [6,7]. Полученный осадок далее был подробно исследован на содержание общего жира методом Сокслета. По результатам анализа было установлено наличие не менее 38 масс.% общего жира в составе матрикса.

Поскольку полученный осадок отличается высоким содержанием липидов, то далее было решено провести экстракцию жировых компонентов. В качестве экстрагента использовали 96%-ый этиловый спирт. Таким образом, к навеске липидного матрикса прилили шестикратный объем этилового спирта, после чего смесь выдерживали в течение 2-х часов при 50°C в термостате. По истечении времени термостатирования наблюдали образование обезжиренного желточного белка в объеме окрасившегося в желтый цвет спиртового экстракта.

Согласно ранним исследованиям были подобраны условия осаждения лецитинов из объема водно-спиртового экстракта, приводящие к

индуцированию агрегации фосфолипидов. Для этого к образовавшемуся спиртовому экстракту прилили объем дистиллированной воды в соотношении 1:0,75, после чего наблюдали развитие помутнения водно-спиртовой фракции, сопровождаемое осаждением лецитинов в виде белого хлопьевидного осадка. Для более полной агрегации фосфолипидов было решено выдержать полученную суспензию несколько суток при температуре 4°C .

Методом ИК-спектроскопии было доказано присутствие фосфолипидов в составе осажденной фракции. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

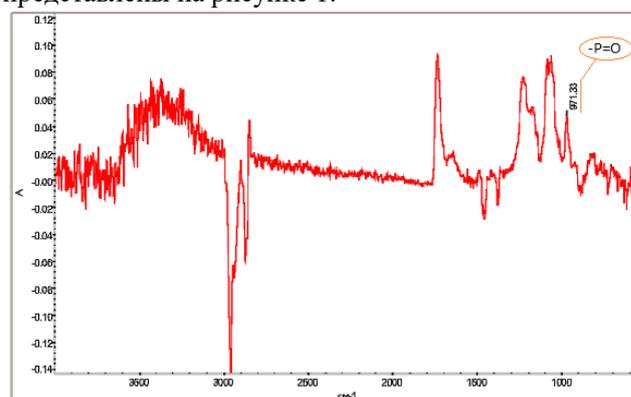


Рисунок 1. – ИК-спектр фосфолипидной фракции

Из приведенного спектра видно, что лецитиновая фракция содержит примесные соединения, не отвечающие целевому составу осаждаемой фракции. Необходима дополнительная стадия доочистки, что является предметом будущих исследований.

Далее проводили исследования с обезжиренным желточным белком, полученным после стадии спиртовой экстракции. Методом Кьельдаля было установлено содержание не менее 27% сырого протеина в осадке, что свидетельствует о возможности его практического применения.

Согласно литературным данным было решено провести процессы ферментализации и термолиза полученного осадка с целью модифицирования исходной структуры субстрата.

Первоначально проводили процесс ферментализации под воздействием химопсина и панкреатина. К предварительно подготовленным навескам исходного субстрата вносили перечисленные ферменты в количестве 1,2, и 3 масс.%, затем инкубировали в течение 2-х часов при 50°C . Полученные результаты представлены на рисунке 2.

По представленным данным можно сделать вывод о более эффективном характере воздействия химопсина по сравнению с панкреатином. Однако степень ферментализации не превышает 2-х процентов, что подтверждает неэффективность процесса.

В качестве альтернативного способа модификации обезжиренного осадка с целью повышения степени извлечения белка было решено провести термолиз.

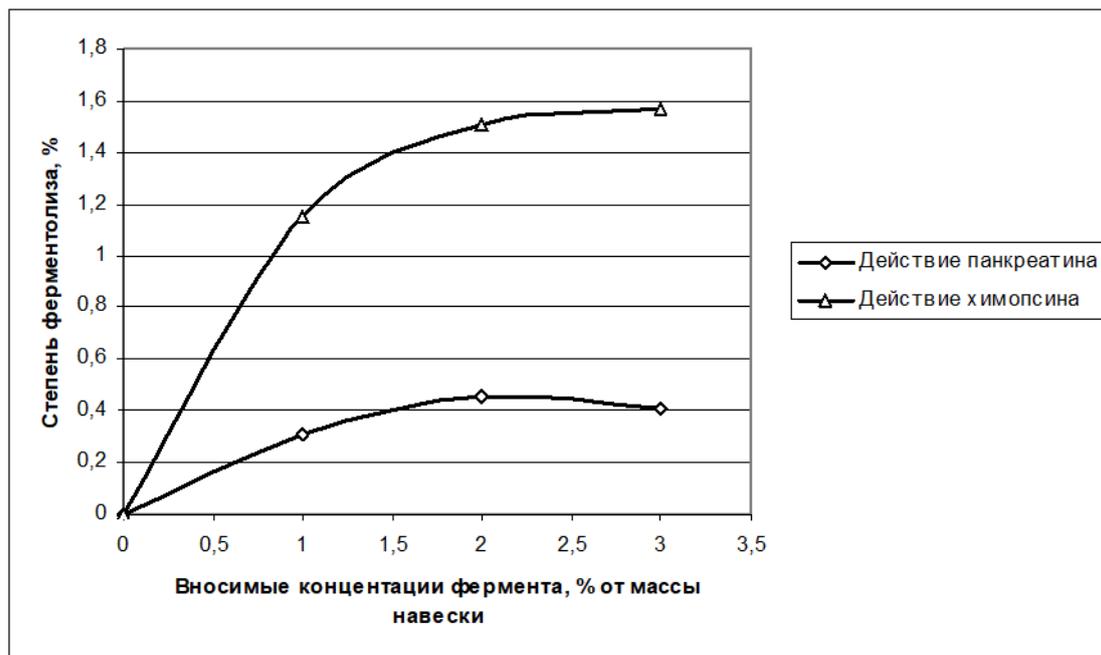


Рисунок 2. – График зависимости степени ферментализации от вносимых концентраций фермента, выраженных в массовых процентах

Процесс термализации проводили в СВЧ печи при мощности 700 Вт. Исходную массу навески выдерживали при заданной мощности в течение 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 и 180 секунд. Однако высвобождение белка в ходе исследования не наблюдалось. Полученные результаты доказывают отсутствие модификационной способности субстрата при термическом воздействии.

Выводы

1. Методом ИК-спектрофотометрии доказано наличие фосфолипидов в осажденной из водно-спиртового экстракта фракции.
2. Исследован процесс ферментативного гидролиза обезжиренного осадка, полученного после спиртовой экстракции липидного матрикса с примесными белковыми компонентами.
3. Доказана неэффективность проведения процесса термической модификации обезжиренного осадка.

Список литературы

1. Иванова Н.Н. зависимость массы скорлупы, белка и желтка от общей массы яйца у мясных кур. Ветеринарный фармакологический вестник. – 2018. - № 4 (5). - с. 70—73.
2. Патент №2660 278 Российская Федерация, МПК А23L 15/00, А23L 33/10, А23J 1/08. Функциональный пищевой продукт на основе яичного желтка : 2017127524 : заявл. 02.08.2017 :

- опубл. 05.07.2018 / Стефанова И.Л., Гушин В.В., Шахназарова Л.В., Клименкова А. Ю.
3. Журавлева М.С. Количественная характеристика показателей иммунного ответа у кур на различные типы антигена: дис. ... канд. ветир. наук: 06.02.02. - Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной ветеринарии имени Я.Р. Коваленко, 2013. – 151 с.
 4. Патент №2482837 Российская Федерация, МПК А61К 9/127 (2006.01). Усовершенствованные липосомы и их применение : 2010113360/15 : заявл. 05.09.2008 : опубл. 27.05.2013 / Кампс Й., Молема Г., Рейтерс М., Адриан Й.
 5. Патент №2489893 Российская Федерация, МПК А23D 9/013 (2006.01), А23J 7/00 (2006.01), С12P 7/64 (2006.01), А23L 1/29 (2006.01). Композиция на основе лецитина и ее применение в пище : 2010136283/13 : заявл. 10.03.2012 : опубл. 20.08.2013 / Тири Ж. Ф., Дежарден Ф., Шмиц К., Линьян Ж., Рамирес-Хернан Ф., де Местер Ф.
 6. Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Выбор оптимальной схемы выделения иммуноглобулинов из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. «Биохимическая физика», Москва, 2019, с. 247-250.
 7. Юдина А.Н., Красноштанова А.А. Способы выделения иммуноглобулинов из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. сб. «Успехи в химии и химической технологии», РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2019, том 33, с. 49-50.
 8. Кусакина М.Г., Суворов В.И., Чудинова Л.А. Большой практикум «Биохимия». Лабораторные работы: учеб. Пособие – Перм. гос. нац. исслед. ун-т.-Пермь. – 2012. - с. 5-11.

**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 XXXV

№ 12 (247)

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