

Вестник МИТХТ

2/2008
апрель

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, Г.Е. Заиков. Характеристики процессов и особенности повреждения материалов техники микроорганизмами в условиях эксплуатации. 3
- Э.Ю. Булычев, Л.В. Миронов, С.М. Сухорукова. Химико-технологические решения проблемы твердых бытовых отходов и их социо-эколого-экономические аспекты. 24
- Е.А. Дёмчева, М.В. Цариковская, Е.И. Хабарова, В.Б. Люкманов. Маркетинговый мониторинг интернет-ресурсов биотехнологий и интернет-рынка биотехнологических разработок экологического назначения. 29
- А.Л. Таран, Е.В. Долгалёв, А.Ю. Холин. Эколого-экономически эффективные технологии производства азотсодержащих минеральных удобрений, разработанные в МИТХТ. 33

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- В.И. Жучков, А.В. Анисимов, С.А. Решетов, П.Г. Румянцев, А.К. Фролкова. Исследование зависимости давления паров диметилсульфоксида и перфторбензола от температуры. 37
- Г.А. Носов, Г.А. Кесоян, Д.А. Попов. Контактная кристаллизация с использованием охлажденных растворителей. 40
- Л.А. Серафимов, А.В. Фролкова. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом. 45
- А.К. Фролкова, Л.А. Хахин. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчёта процесса. 53
- А.К. Фролкова, Л.А. Хахин, Т.В. Челюскина, Л.И. Черных. Изменение температуры вдоль траекторий процесса равновесной конденсации многокомпонентных смесей. 62
- Т.В. Челюскина, А.В. Фролкова, Е.А. Шаронова. Реализация первого закона Коновалова в бинарных двухфазных системах. 66

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

- Н.А. Брагина, И.Н. Федулова, И.П. Ушакова, П.В. Дубовский, В.В. Чупин. Синтез глицерофосфолипидов с полимеризуемыми группами для формирования стабильных наночастиц. 71
- Н.Н. Иванова, И.Я. Логинова, Т.С. Соловьева. Некоторые особенности окислительных процессов в жиросодержащих кондитерских изделиях. 76
- С.А. Кедик, Е.И. Ярцев, И.Е. Станишевская, С.В. Федоров. Технология получения сухого очищенного экстракта из листьев стевии. 79
- А.А. Мезенцева, Н.А. Миронова, Е.В. Бурляева. Прогнозирование максимума поглощения производных бактериохлорофилла *a* с учетом конформационной гибкости молекул. 84

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Бу Хон Шон, Н.Ю. Борисова, Е.Ю. Афанасьева, Г.А. Фомичева, Т.П. Колобова, Е.Я. Борисова. Синтез и свойства ($\pm$)-транс-2-диалкиламиноэтиламиноциклогексанолов. 89

ЯЗЫКОЗНАНИЕ

- Л.А. Иванова. Типы референции и определенные дескрипции. 94
- Е.Л. Лукомская. К вопросу о научной дискурсивной речи. 102

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Е.А. Ларкина, Буй Т. Л. Ань, Е.П. Ткачевская, А.Ф. Миронов. Взаимодействие феофорбида *a* с первичными алифатическими аминами. 106
- Abstract 108

Review MITHT

2/2008

Редакция:

И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня
Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
E-mail - vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
1.04.2008 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 67.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

ECOLOGICAL AND ECONOMIC PROBLEMS OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

- S.A. Semenov, K.Z. Gumargalieva, G.E. Zaikov. Process characteristics and peculiarities of damages of materials by microorganisms in the exploitation conditions. 3
- E.J. Bulychev, L.V. Mironov, S.M. Sukhorukova. Chemical technological decisions of the problem of firm household waste products and their social, ecological and economic aspects. 24
- E.A. Demcheva, M.V. Tsarikovskaya, E.I. Khabarova, V.B. Lukmanov. Marketing monitoring of biotechnological internet resources and internet market of ecology related biotechnological developments 28
- A.L. Taran, E.V. Dolgalyov, A.J. Holin. Ecologyco-economically effective technologys of produsing of nitrogen containing mineral fertilizers developed in MITHT. 33

TEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- V.I. Zhuchkov, A.V. Anisimov, S.A. Reshetov, P.G. Rumjantsev, A.K. Frolkova. Study of the dependence of the pressure of vapors of dimethylsulfoxide and perfluorinebenzene on the temperature. 37
- G.A. Nosov, G.A. Kesojan, D.A. Popov. Contact crystallization with using of cooled solution. 40
- L.A. Serafimov, A. V. Frolkova. Konovalov's First Law Validity in Reactive Distillation Processes With Inert. 45
- A.K. Frolkova, L.A. Hahin. Entropic estimation of rectification binary mixes at various variants of process computation. 53
- A.K. Frolkova, L.A. Hahin, T.V. Chelyuskina, L.I. Chernyh. The temperature change along trajectories of process of equilibrium condensation of multicomponent mixtures. 62
- T.V. Chelyuskina, A.V. Frolkova, Ye.A. Sharonova. Konovalov's first law validity in binary two-phase systems. 66

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY-ACTIVE SUBSTANCES

- N.A. Bragina, I.N. Fedulova, I.P. Ushakova, P.V. Dubovskij, V.V. Chupin. Synthesis of the glycerophospholipids with polymerizable groups for the stable nanoparticles formation. 71
- N.N. Ivanova, I.Y. Loginova, T.S. Solov'eva. Some features of oxidative processes in fat-containing confectionary products. 76
- S.A. Kedik, E.I. Jartsev, I.E. Stanishevskaja, S.V. Fedorov. Technology of reception of the dry cleared extract from leaves stevia. 79
- A.A. Mezentseva, N.A. Mironova, E.V. Burlyeva. Forecasting the maximum absorption of bacteriochlorofyll *a* derivatives subject to conformational flexibility of molecules. 84

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC MATERIALS

- Vu Hon Shon, N.Yu. Borisova, E.Yu. Afanasieva, T.P. Kolobova, E.Ya. Borisova. Synthesis and properties of ($\pm$)-*trans*-2-dialkylaminoethylaminocyclohexanols. 89

LINGUISTICS

- L.A. Ivanova. The types of reference and definite descriptions 94
- E.L. Loukomskaya. On types of discursive speech 102

SHORT COMMUNICATIONS

- E.A. Larkina, T.L.A. Bui, E.P. Tkachevskaya, A.F. Mironov. Interaction between pheophorbide *a* and primary aliphatic amines. 106
- Abstract 108

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ И ОСОБЕННОСТИ ПОВРЕЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ТЕХНИКИ МИКРООРГАНИЗМАМИ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

**С.А. Семенов, *К.З. Гумаргалиева, **Г.Е. Заиков*

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*

В настоящем обзоре предложен комплекс характеристик и методов определения основных этапов процесса микробиологического повреждения материалов техники – адгезии, роста микробных клеток и изменения свойств материалов под воздействием микроорганизмов. Характеристики и методы обеспечивают возможность установления наличия и количественной оценки интенсивности протекания этих процессов в модельном эксперименте и при исследовании проб (образцов) материалов, взятых из эксплуатации.

Экспериментально обоснована методика выявления микробиологических повреждений эксплуатирующихся материалов и изделий. Она основана на раздельном определении комплекса присущих процессу повреждения характеристик с помощью различных микробиологических, физико-химических и биохимических методов. Показана эффективность использования методики при оценке микробиологической повреждаемости эксплуатирующихся образцов техники и исследованиях причин их отказов и неисправностей в работе.

Анализ современных представлений о микробиологических повреждениях объектов техники дал основание полагать, что для научно-обоснованного решения ряда практически важных задач обеспечения микробиологической стойкости изделий перспективно рассматривать реальный процесс взаимодействия микроорганизмов-деструкторов с материалами, разделив его на три основных взаимосвязанных этапа. К ним относятся: 1 – адгезия перенесенных к поверхности материала микробных клеток, 2 – их рост и 3 – изменение свойств материала под воздействием микроорганизмов [1–7].

Реализация такого поэтапного методического подхода обусловила необходимость изыскания объективных характеристик каждого из указанных этапов (процессов) и методов их экспериментального определения.

В настоящем обзоре приведены результаты таких исследований. Дано обоснование методики выявления микробиологических повреждений изделий, в том числе рассмотрены основные результаты ее использования для оценки повреждаемости эксплуатирующейся техники микроорганизмами.

1. Характеристики и методы определения процессов взаимодействия микроорганизмов-деструкторов с материалами

По своему функциональному назначению характеристики адгезии, роста микроорганизмов, изменения свойств материалов и

экспериментальные методы их получения должны обеспечивать возможность проведения предусмотренных в работе исследований количественных закономерностей, методик определения, средств и методов повышения микробиологической стойкости объектов техники. В связи с этим необходимо, чтобы характеристики позволяли выявлять как сам факт наличия, так и количественно оценивать интенсивность процессов микробиологического повреждения. Используемые для их определения методы должны обладать высокой чувствительностью, специфичностью, а также, учитывая практическую направленность исследований, реализовываться с помощью достаточно простого оборудования и доступных реактивов.

Выбор конкретных характеристик и методов основывался на имеющихся в литературе данных об экспериментальном изучении свойств, состава и структуры, участвующих в рассматриваемых процессах микробиологических объектов и материалов техники, а также специфики изменения состояния системы микроорганизм-материал, обусловленного протеканием каждого из этих процессов.

Многие из первоначально отобранных нами характеристик и методов разрабатывались для других целей: изучения растений, тканей животных, бактерий, микроскопических грибов, а также старения полимеров, коррозии металлов. Поэтому они нуждались в оценке возможности исполь-

зования для исследований микробиологического повреждения материалов техники.

С этой целью анализировали отложения (загрязнения), обнаруживаемые на поверхности (или в объеме) материалов, образующиеся при лабораторном моделировании рассматриваемых процессов и обнаруживаемые в реальных условиях эксплуатации объектов техники, а также сами материалы, на которых присутствовали эти отложения.

При моделировании процессов микробиологического повреждения в лабораторных условиях использовали методику и объекты исследований (материалы, виды микроорганизмов), приведенные в [1]. Образцы материалов помещали в специальную камеру [1], в объеме которой распыляли споры микроскопических грибов и бактерий. Оседая в неподвижном воздухе, они адгезировали на поверхности образцов. На этом этапе испытаний апробировали характеристики и методы определения адгезионного взаимодействия. Другие образцы с адгезированными спорами инкубировали в благоприятных для роста микроорганизмов-деструкторов условиях. После определенного времени инкубирования образцы с образовавшимися на их поверхности (или в объеме) отложениями (массами продуктов роста и жизнедеятельности микроорганизмов) снимали с испытаний и проводили определение различных характеристик микробиологического ростового процесса и изменения свойств материалов, используя для этого выбранные методы анализа.

Исследовали также отложения и соответствующие материалы, отбираемые с изделий непосредственно в условиях эксплуатации. Далее такие объекты будем называть «реальные пробы». Особенностью реальных отложений является их сложный, как правило, неизвестный состав. В них могут присутствовать как микроорганизмы, так и различные атмосферные и технологические примеси, продукты коррозии металлов, старения полимеров, окисления горюче-смазочных материалов и др. [8, 9]. В этом случае неизвестна и предыстория повреждения материала (образования отложения, изменения свойств), в том числе и видовой состав микроорганизмов-деструкторов, участвующих в этом повреждении.

В ходе исследований большинство выбранных методов были модифицированы с учетом особенностей исследуемых объектов и процессов. Оценку объективности и достоверности каждой характеристики и метода проводили путем сопоставления

результатов, полученных с использованием различных методов анализа.

Выбранные характеристики и методы приведены в табл. 1 и в [10–12]. Они могут быть отнесены к двум группам: 1 – индикаторные, позволяющие установить только сам факт наличия процесса и 2 – количественные, обеспечивающие, кроме того, и возможность определения величины той или иной его характеристики.

Адгезионное взаимодействие приводит к закреплению клеток (спор) микроорганизмов на поверхности материала. В результате, для разделения этих двух объектов (клетки и материала) необходимо воздействие силового поля определенной величины. Наличие клеток на поверхности и величина силы их отрыва от материала характеризуют этот начальный этап микробиологического повреждения.

Факт присутствия на материале клеток микроорганизмов-деструкторов является индикаторной характеристикой процесса адгезии. Эта характеристика достоверно определяется методами световой или люминесцентной микроскопии (табл. 1) только при лабораторных работах с микроорганизмами известного видового состава. Наличие адгезированных жизнеспособных микробных клеток может быть установлено инкубированием пробы в условиях контакта с питательной средой, состав которой учитывает тип исследуемого материала и видовые особенности возможных микроорганизмов-деструкторов (метод высева на питательные среды).

Количественной характеристикой процесса служит число адгезии. Его величина представляет собой отношение количества клеток, оставшихся на поверхности материала после воздействия некоторой определенной силы отрыва к числу клеток, первоначально (до воздействия силового поля) находившихся на поверхности. Эту характеристику процесса получают так называемыми «методами отрыва большого числа частиц».

Определение характеристик адгезии при исследовании реальных проб имеет ряд особенностей. Установлено, что нередко клетки (споры) микроорганизмов и некоторые небиологические компоненты отложений имеют схожие, неразличаемые микроскопированием внешние признаки. При использовании люминесцентной микроскопии в поле зрения часто наблюдается сплошной светящийся фон. Его происхождение связано, вероятно, с люминесценцией присутствующих в отложении объектов небиологического

происхождения. В этом случае для получения достоверных результатов требуется использование специальных веществ-тушителей фона, что не всегда возможно и существенно усложняет выполнение анализа.

Высев на плотные питательные среды, как правило, позволяет оценить (по морфологии колоний) разнообразие присутствующих в реальной пробе жизнеспособных микробных клеток. Для установления их принадлежности к микроорганизмам-деструкторам требуется выполнение дополнительных исследований. В общем случае такие исследования предусматривают экспериментальную оценку агрессивности выявленных видов микроорганизмов к материалу. Для этого каждый вид клеток (предварительно очищенный от других видов) культивируют на материале с последующим определением приведенных в табл. 1 характеристик микробного роста и изменения свойств материала. При этом используют приемы и методы работы, аналогичные стандартным, применяемым при лабораторной оценке микробиологической стойкости объектов техники. Затем, при необходимости, выявленные таким образом агрессивные к материалу микроорганизмы (микроорганизмы-деструкторы) идентифицируют (до рода или вида) известными в микробиологии методами [13–17].

Количественно оценить адгезионный процесс при непосредственном исследовании реальных проб затруднительно. Такая оценка может быть проведена путем воспроизведения процесса в лабораторных условиях. При этом в модельном эксперименте по определению числа адгезии (табл. 1.) используют образцы материалов и микробные клетки (споры), отобранные с исследуемого (поврежденного) изделия. Условия проведения испытаний должны, по возможности, имитировать реальные.

Рост микроорганизмов может быть охарактеризован массой их микробного тела и клеток (биомассой), а также содержащимися в них и выделяемыми при развитии веществами.

Для индикации ростового процесса биомасса определяется по ее внешним признакам визуально, методами световой и люминесцентной микроскопии, а также высевом на селективные питательные среды. Индикаторными характеристиками роста являются также продуцируемые микроорганизмами вещества: белковые соединения (определяются биохимическими и ИК-спектрометрическими методами), amino- и

карбоновые кислоты (спектрофлуоресцентный и хроматографический методы), витамин В₆ (спектрофлуоресцентный метод), аденозинтрифосфат (хемолуминесцентный метод), ферменты (биохимические методы).

Некоторые из указанных характеристик позволяют установить не только сам факт микробного роста, но и некоторую дополнительную информацию об этом процессе и участвующих в нем микроорганизмах. Так, аденозинтрифосфат (АТФ) продуцируется микроорганизмами только непосредственно в процессе жизнедеятельности и отсутствует в клетках, прекративших свое развитие, а также находящихся в споровой форме [18–22]. Поэтому выявление этого соединения в пробе свидетельствует о наличии в ней растущей (развивающейся) биомассы.

Карбоновые кислоты и ферменты (оксидазы, каталазы, фосфатазы) являются наиболее агрессивными к материалам соединениями, продуцируемыми микроорганизмами. При этом указанные ферменты, по мнению многих авторов [16, 21], позволяют, в частности, микроскопическим грибам использовать материалы техники в качестве источника углеродного питания. Присутствие таких веществ в пробе свидетельствует не только о микробном росте, но и характеризует деструктивные по отношению к материалу свойства растущих микроорганизмов.

Количественными характеристиками роста могут служить (табл. 1) величина биомассы, определяемая гравиметрическим и радиометрическими методами, концентрация белковых соединений (метод Лоури), и аденозинтрифосфата (хемолуминесцентный метод). Установлено, что концентрация каждого из указанных веществ пропорциональна величине, присутствующей в пробе биомассы микроорганизмов. Это позволяет, при необходимости, проводить корректный сопоставительный анализ ростовых процессов, экспериментальные данные о которых получены с использованием любой из этих количественных характеристик. При этом выбор характеристики и метода ее определения обуславливается особенностями роста данного вида микроорганизма на конкретном материале. Если величина биомассы сравнительно высока (более 1 мг/см²) и технически возможно ее достаточно полное отделение от материала может использоваться гравиметрический метод.

Таблица 1. Характеристики процессов микробиологического повреждения материалов и методы их определения.

Характеристика	Метод анализа, источник информации	Сущность и назначение метода
1	2	3
Адгезионное взаимодействие микроорганизмов с материалами		
Наличие клеток (спор) микро-организмов на материале	Микроскопирование Световое (при увеличении 70, 400 - 600) [24–26] люминесцентное (при облучении УФ-светом с длиной волны 360 - 365 нм) [26–30]	Фиксация увеличенного изображения внешних признаков клеток микроорганизмов: микроскопических грибов – мелкодисперсные образования ($\varnothing 1...1.2$ мкм) различной формы (шаровидной, эллипсоидной, цилиндрической, булавовидной); бактерий – мельчайшие подвижные (и неподвижные) частицы ($\varnothing$ до 1 мкм), имеющие форму шариков, цепочек шариков, нитчатых и змеевидных структур, жгутиков; микроскопических грибов и бактерий – зеленое свечение окрашенных флуорохромом клеток микроорганизмов. Индикация признаков процесса адгезии
Число адгезии	Высев на плотные питательные среды [31–35] Отрыв «большого числа частиц» (методы наклона поверхности и центробежного отрыва) [36, 37]	Установление роста содержащихся в пробе микробных клеток при их контакте с питательной средой. Индикация адгезии жизнеспособных микробных клеток, идентификация микроорганизмов-деструкторов Определение (микроскопированием, микрофотографированием, высевом на питательные среды) на материале количества микробных клеток до и после воздействия заданной по величине силы отрыва. Количественная оценка силы адгезии спор микроскопических грибов и бактерий к твердым материалам.
Процесс роста микроорганизмов на материалах		
Наличие и количество биомассы	Визуальный [38–40] Микроскопирование: Световое (при увеличении 70, 400 - 600) Люминесцентное (при облучении УФ-светом с длиной волны 360 - 365 нм) Высев на плотные питательные среды	Установление видимых невооруженным глазом признаков биомассы микроскопических грибов и бактерий: на твердых материалах – налет в виде тонкой пленки (отложения), войлочного сетчато-переплетенного роста, слизи различного цвета; в жидкостях – студнеобразная слизистая масса, загрязнения, пленки на границе раздела фаз жидкостей. Индикация роста микроорганизмов. Фиксация увеличенного изображения внешних признаков биомассы: переплетение тонких ветвящихся в виде сетки нитей (мицелиальные гифы $\varnothing 5...10$ мкм), споры грибов, бактериальные клетки; зеленое свечение окрашенных флуорохромом мицелиальных гиф, микробных клеток. Индикация роста микроорганизмов Фиксация роста колоний микроорганизмов на питательной среде. Индикация жизнеспособной биомассы, идентификация микроорганизмов-деструкторов

1	2	3
Наличие и количество биомассы	Гравиметрический [41–44]	Определение взвешиванием высушенной массы микроорганизмов. Определение количества сухой удельной биомассы микроорганизмов.
	Радиометрический [45, 46]	Измерение интенсивности β -излучения радиоактивного изотопа (индикатора), накапливающегося в биомассе микроорганизмов, культивируемых на материале в контакте с этим индикатором. Индикатором служат тритиевая вода (полимерные материалы), меченый тритием по концевой группе <i>n</i> -октадекан (топливо). Интенсивность β -излучения пропорциональна величине биомассы. Индикация и определение количества биомассы на поверхности или в объеме материала.
Присутствие и количество белка и белковых соединений	Биохимический [47–53]	Фиксация (визуальная или инструментальная) колориметрических эффектов, получаемых вовлечением содержащегося в пробе белка в химические реакции, окрашивающие реакционный раствор в различные цвета:
	Реакция с нингидрином	синий – в результате взаимодействия нингидрина с аминокгруппами белка и аминокислот;
	Реакция с трифенилтетразолием хлористым	красно-коричневый – в результате окислительно-восстановительного взаимодействия формальдегида и 2,3,5-трифенилтетразолия хлорида в щелочной среде при катализирующем действии белка;
	Реакция с красителем Кумаси Ж-250	синий - в результате образования комплекса красителем белок в кислом растворе;
	Реакция с образованием берлинской лазури	ярко-голубой – в результате осаждения белка желтой кровяной солью с последующим взаимодействием образовавшегося соединения с трехвалентным железом;
	Метод Лоури	голубой – в результате взаимодействия белков со сложным реактивом (реагент Фолина), содержащем ионы молибдена, вольфрама, фосфорную кислоту. Интенсивность окрашивания пропорциональна концентрации белка и определяется по оптической плотности реакционного раствора при длине волны 750нм. Индикация микробного роста, определение концентрации белка в пробе (метод Лоури). Возможен расчет величины биомассы соответствующей установленной концентрации белка.
	Инфракрасная спектрофотометрия [43]	Получение ИК-спектра пробы с характерными для функциональных групп белковых соединений полосами поглощения: 1660 см ⁻¹ (группа C=O в амидах) и 1550 см ⁻¹ (групп N-C и N-C в амидах). Индикация микробного роста.

Продолжение табл. 1.

1	2	3
Присутствие и количество белка и белковых соединений	Спектрофлуоресцентный [55]	Получение спектра флуоресценции пробы с характерной для ароматических аминокислот полосой флуоресценции в диапазоне длин волн от 340 до 360 нм при возбуждении ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 320 нм. Индикация микробного роста.
	Тонкослойная хроматография [56–59]	Получение хроматограмм пробы с характерным для аминокислот расположением (фронта подъема) пятен розового (красного) цвета (при обработке нингидрином). Индикация микробного роста.
Присутствие пиридоксина (витамин В ₆)	Спектрофлуоресцентный [60, 61]	Получения спектра флуоресценции пробы с характерным для пиридоксина максимумом в диапазоне длин волн 385...420 нм при возбуждении ультрафиолетовым светом с длиной волны 320 нм. Индикация микробного роста.
Присутствие карбоновых кислот	Спектрофлуоресцентный [62]	Фиксация (визуальная) ярко-голубой, сине-зеленой, желто-зеленой флуоресценции соединений образующихся в результате сплавления (нагревания) содержащихся в пробе ди- и три-карбоновых кислот с резорцином и концентрированной серной кислотой. Возбуждение УФ-облучением с длиной волны до 360 нм. Индикация роста микроорганизмов-деструкторов.
	Тонкослойная хроматография [63–65]	Получение хроматограмм пробы с характерным для карбоновых кислот расположением (фронтом подъема) пятен желтого цвета (при обработке бромкрезоловым зеленым). Индикация роста микроорганизмов-деструкторов.
Наличие и количество аденозинтрифосфата (аденозин-5 трифосфорной кислоты динатриевая соль, АТФ)	Хемолюминесцентный [18–20]	Измерение интенсивности свечения с длиной волны 560 нм, образующегося в результате вовлечения присутствующего в пробе АТФ в ферментативную реакцию разложения субстрата (люциферина) в присутствии биокатализатора (люциферазы светляков). Интенсивность свечения пропорциональна концентрации АТФ. Индикация процесса роста (развивающейся биомассы), количественное определение содержания АТФ в пробе. Возможен расчет величины живой (развивающейся) биомассы, соответствующей установленной концентрации АТФ.
Присутствие ферментов	Биохимический [21, 22, 66 – 68]	Фиксация (визуальная) эффектов биохимических реакций, катализируемых соответствующим типом ферментов:
Оксидазы		сине-фиолетовое окрашивание в результате образования формазанов при восстановлении оксидазами солей тетразолия;
Каталазы		газовыделение (пузырьки) в результате образования кислорода при разложении каталазой перекиси водорода;
Фосфатазы		фиолетовое или пурпурное окрашивание в результате взаимодействия фталата натрия, паранитрофенилфосфата и трехосновного фосфата натрия в присутствии фосфатазы. Индикация роста микроорганизмов-деструкторов.

1	2	3
Процесс изменения свойств материалов под воздействием микроорганизмов		
Показатели свойств материала (физико-химических, механических и др.)	Методы определения показателей свойств в соответствии со стандартами и другой технической документацией	Определение изменения показателя свойств материала после и (или) в процессе воздействия на него микроорганизма. Индикация наличия и количественное определение процесса воздействия микроорганизмов-деструкторов на свойства материала.

Для количественной оценки роста, обуславливающего образование микроколичеств биомассы (менее 0.1 мг/см²) применяют характеристики, определяемые радиометрическим, биохимическим (метод Лоури) или хемолюминесцентным методами.

Анализ результатов определения характеристик микробного роста в реальных пробах показывает, что выявляемые невооруженным глазом внешние признаки биомассы встречаются крайне редко. Применение увеличительных средств и световой микроскопии в ряде случаев позволяет достоверно определить эту характеристику (биомассу). Однако наблюдаемый при этом мицелий грибов, клетки (споры) часто имеют структуру и форму, сходную с компонентами отложений небиологической природы. Использование люминесцентной микроскопии, так же как в исследованиях реального адгезионного процесса, часто требует подбора тушителей фонового свечения, обусловленного особенностями материала и многокомпонентным составом реальной пробы.

Индикация биомассы методом высева на селективные питательные среды позволяет выявить жизнеспособные микробные клетки. Как уже отмечалось, данный метод является необходимым элементом работ, выполняемых при исследовании реальных проб и направленных на установление принадлежности присутствующих в них (пробах) микроорганизмов к деструкторам материалов и их родовой и видовой идентификации. Однако сам факт наличия таких микроорганизмов однозначно свидетельствует лишь об адгезионном взаимодействии, но не позволяет судить о протекании ростового процесса. В таких случаях на поверхностях и в объемах, зараженных микроорганизмами-деструкторами, отсутствуют другие характеристики процесса микробиологического роста.

Результаты выявления в реальных пробах веществ, продуцируемых микроорганизмами, часто подтверждаются данными определения характеристик роста независимыми методами.

Однако нередко присутствующие в таких пробах немикробиологические компоненты способны непредсказуемо изменять колориметрические эффекты биохимических реакций, ИК-спектры, спектры флуоресценции и хроматограммы, полученные при выполнении соответствующих анализов. Кроме того, имели место случаи, когда реальные пробы содержали биологические объекты, происхождение которых не было связано с микробиологическим ростовым процессом (пыльца растений, насекомые и т.п.). Исследование таких объектов приводит к результатам, аналогичным получаемым в присутствии продуктов жизнедеятельности микроорганизмов.

Такие характеристики, как аденозинтрифосфат, ферментативные комплексы и соответствующие методы их определения, менее чувствительны к присутствующим в реальных пробах немикробиологическим компонентам. Вместе с тем, в ряде проб, содержащих фрагменты мицелия гриба, споры, белковые соединения, не удалось обнаружить аденозинтрифосфат и ферменты. Такой результат дает основания полагать, что микробный ростовой процесс на материале завершился, и живые (растущие) клетки (споры) отсутствуют или их количество ниже чувствительности используемых методов анализа.

Количественная оценка микробиологического роста при изучении реальных проб может быть проведена с использованием радиометрических методов (определение величины биомассы), хемолюминесцентным и биохимическим методами (определения концентрации аденозинтрифосфата, белковых соединений, соответственно). При этом применение радиометрических методов ограничено необходимостью обеспечения достаточно полного отделения микробиологических объектов от других присутствующих в реальной пробе компонентов, а также подбора контрольных образцов с целью получения значения фонового уровня

накапливаемой материалом радиоактивности.

Изменение свойств материала под воздействием микроорганизмов характеризуется соответствующими показателями свойств, измеряемыми после или в процессе его контакта с продуктами микробного роста. Применяют стандартные или специально разработанные методы определения показателя. В зависимости от их выбора изучение процесса может быть индикаторным, например, если характеристикой является внешний вид материала, а методом его оценки – визуальный осмотр, и количественными (механические, физико-химические и другие показатели свойств, определяемые соответствующими инструментальными методами).

Экспериментально установлено, что чувствительными к воздействию микроорганизмов являются следующие показатели свойств: разрывное напряжение (предел вынужденной эластичности) – для полиметилметакрилата, поливинилхлорида, полиэтилена, поли-ε-капролактама, триацетатцеллюлозы, хлопчатобумажных и льняных тканей, герметика У-30МЭС-5; электросопротивление – лакоткани, поливинилхлорида, стеклотекстолита; концентрация пластификатора – в изоляционном поливинилхлориде; светопропускание – для оптических стекол; кислотность и содержание механических примесей – в топливе, маслах; степень коррозионного повреждения – для стали и алюминиевых сплавов.

Исследования состояния эксплуатирующихся материалов, имеющих признаки развития микробиологического ростового процесса, часто позволяли установить изменение внешнего вида, прочности, электросопротивления, оптических свойств, компонентного состава и других показателей свойств. Вместе с тем не удалось выявить каких-либо особенностей указанных изменений, однозначно связанных только с воздействием микроорганизмов. Зачастую они могли являться следствием воздействия не только и не столько микроорганизмов, сколько других факторов: температуры, света, агрессивных сред, механических нагрузок и т.п. В связи с этим для подтверждения наличия и количественной оценки участия микроорганизмов в процессе изменения свойств материала необходимо проведение модельных лабораторных экспериментов по воспроизведению характера реального микробиологического повреждения.

Методически такие эксперименты анало-

гичны рассмотренным выше проводимым при определении принадлежности обнаруженных в реальных пробах микробных клеток к микроорганизмам-деструкторам. Они также предусматривают культивирование микроорганизмов на материале с оценкой микробиологического роста и изменения свойств последнего. При этом в модельном эксперименте зараженные выявленными в реальных пробах микроорганизмами образцы инкубируют в условиях внешней среды (температуре, влажности и др.), близких к реально существующим на изделии. Могут также использоваться специальные образцы, учитывающие конструктивные особенности поврежденных деталей, агрегатов и узлов изделия.

Таким образом, приведенные в табл. 1. характеристики и методы могут быть использованы для определения наличия и интенсивности процессов взаимодействия материалов с микроорганизмами-деструкторами.

Возможности предложенных характеристик и методов для изучения количественных закономерностей этих процессов в модельных лабораторных экспериментах были рассмотрены в [1–7].

При исследовании эксплуатирующейся техники отдельно взятые характеристики и методы их определения не все и не всегда позволяют объективно судить о протекании рассматриваемых процессов микробиологического повреждения. Для этого необходим сопоставительный анализ результатов раздельного определения целого ряда присущих данному процессу (указанных в табл. 1) характеристик с помощью набора различных физико-химических, биохимических, микробиологических методов анализа и воспроизведение характера процесса в модельном лабораторном эксперименте. Такое комплексное использование характеристик и методов обеспечивает достоверность получаемых с их помощью результатов определений исследуемых процессов и, следовательно, позволяет достоверно выявить микробиологическое повреждение эксплуатирующихся изделий техники.

Схема, иллюстрирующая методику, проведение такого исследования, приведена на рис. 1. Общее заключение о наличии и интенсивности микробиологического повреждения материала должно основываться на совокупности всех данных полученных при проведении предусмотренных схемой (рис. 1) анализов.

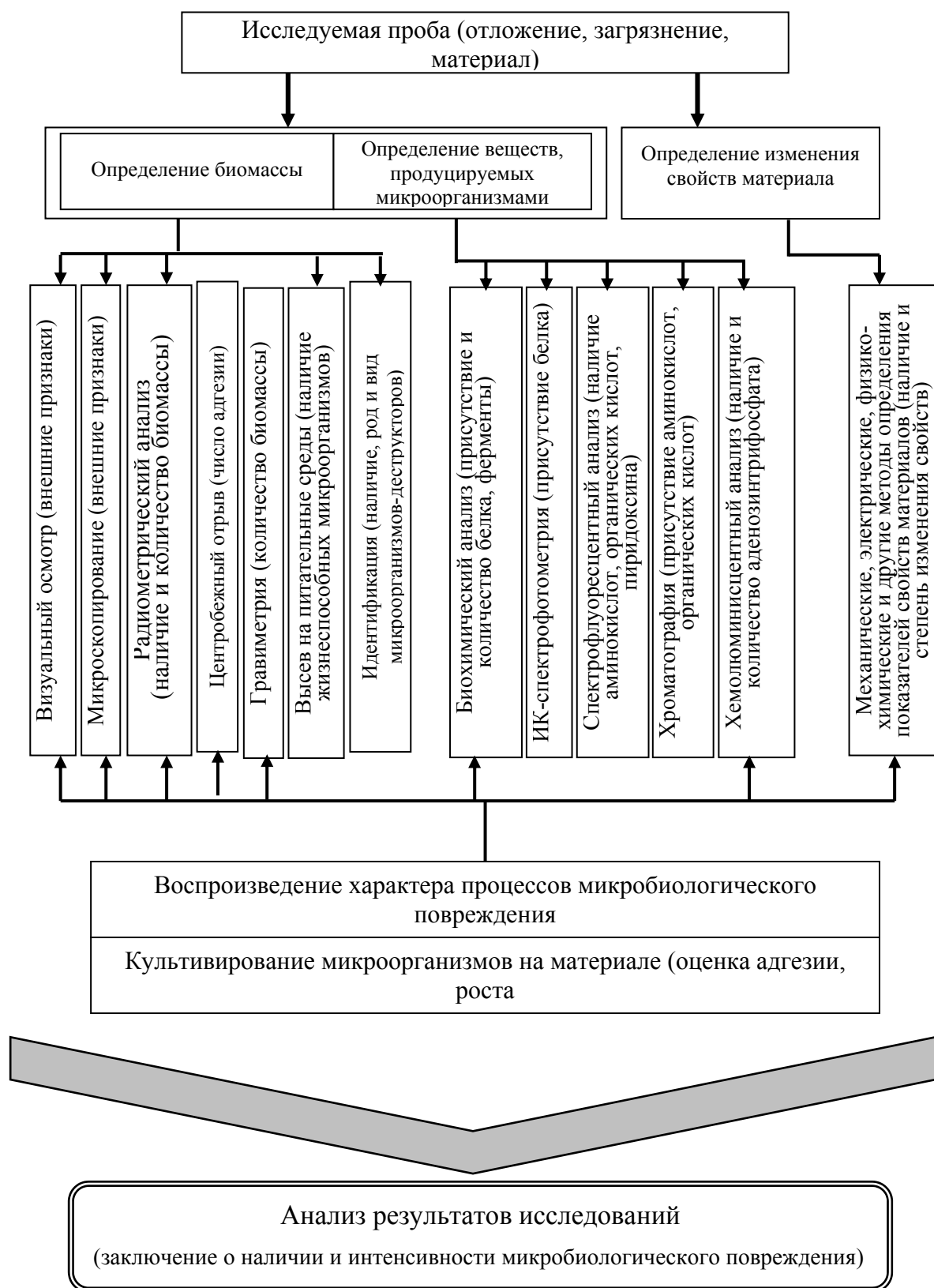


Рис.1. Схема выявления процессов микробиологического повреждения материалов, эксплуатирующихся объектов техники.

2. Повреждения материалов техники, вызываемые микроорганизмами

В соответствии с приведенной на рис. 1. методикой проведения исследований оценивали повреждаемость техники микроорганизмами в реальных условиях эксплуатации.

Объектами исследований являлись изделия техники от достаточно простых по конструкции, технологии изготовления и способа применения (защитные и оптические стекла, техническая документация) до очень сложных.

Выявлено и исследовано значительное количество случаев повреждений различных изделий. Установлено, что повреждающему воздействию микроорганизмов в той или иной степени подвержено большинство используемых в изделиях техники материалов.

Около 15% составляют повреждения материалов, известных своей низкой микробиологической стойкостью (древесина, бумага, фибра, кожа, хлопчатобумажные ткани, войлок, фетр). Сравнительно незначительное количество повреждений этих материалов обусловлено тем обстоятельством, что ранее разработанные и используемые в технике средства и методы защиты существенно повышают микробиологическую стойкость соответствующих изделий в условиях эксплуатации. В то же время, анализ обстоятельств возникновения выявленных повреждений свидетельствует о том, что все они, как правило, обусловлены невыполнением требований нормативно-технической документации по изготовлению и эксплуатации (хранению) таких изделий.

Наиболее часто повреждаются микроорганизмами полимерные (28.5% от общего числа), горюче-смазочные (27.4%) материалы, лакокрасочные покрытия (16.2%), металлы и сплавы (12.6%). Вместе с тем большинство этих материалов в стандартных лабораторных испытаниях показывают достаточную микробиологическую стойкость, удовлетворяющую действующим требованиям. Следовательно, полученные нами результаты дают основание полагать, что существующие требования и методы испытаний микробиологической стойкости не в полном объеме отражают характер взаимодействия микроорганизм-материал и влияние на этот процесс реальных условий эксплуатации техники.

В табл. 2 показаны виды микроорганизмов – деструкторов, выявленные с поврежденных материалов (рис. 2). Как правило, в пробах, отбираемых с таких материалов, обнаруживается несколько видов микроорганизмов,

принадлежащих к различным таксономическим группам. Однако деструкторами материалов чаще всего являются только один – два вида. Из них наиболее распространены микроскопические грибы (установлены в более 80% всех исследованных проб) и бактерии (около 16%). Наряду с этими микроорганизмами выделено незначительное количество актиномицетов и дрожжей, однако они показали значительно меньшую агрессивность к материалам техники.

Грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Fusarium*, *Alternaria* и бактерии рода *Bacillus* способны повреждать самые различные материалы. В то же время многие микроорганизмы обладают деструктивной способностью преимущественно к отдельным материалам. Топливо чаще всего повреждается грибами родов *Cladosporium*, *Penicillium*, а также бактериями *Pseudomonas*. Свыше половины всех случаев микробиологического повреждения масел и смазок происходит в результате воздействия грибов родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Scopulariopsis* и бактериями рода *Bacillus*. Коррозию металлов и сплавов, связанную с микробиологическим фактором, наиболее часто вызывают грибы *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Paecilomyces*, а также бактерии *Bacillus*. Микробиологическое повреждение полимерных и лакокрасочных материалов, в большинстве случаев является следствием заселения этих материалов родами *Aspergillus*, *Penicillium*, *Stemphylium*, *Chaetomium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Fusarium*, *Bacillus*. Оптического стекла – *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*.

Наиболее агрессивными видами являются: по отношению к топливу – *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Pseudomonas aeruginosa*; к маслам и смазкам – *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium sambucinum*, *Bacillus subtilis*; к полимерным и лакокрасочным материалам – *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Alternaria alternata*, *Stemphylium botryosum*, *Bacillus subtilis*; к металлам и сплавам – *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Bacillus subtilis*; оптическому стеклу – *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus flavus*.

Выявлено свыше 500 штаммов видов микроорганизмов, приведенных в табл. 2.

Анализ результатов исследований микроорганизмов – деструкторов позволил установить, что их видовой состав и свойства штаммов (агрессивность к материалу, физиолого-биохимические и антагонисти-

ческие) различаются в зависимости от типа (марки) повреждаемого материала, конструктивно-технологических особенностей деталей (узлов, агрегатов), почвенно-климатического района эксплуатации изделия.

Такие выявленные взаимосвязи необходимо учитывать при выборе тест-культур для испытаний микробиологической стойкости материалов и изделий, эффективности средств и методов защиты.

Таблица 2. Микроорганизмы-деструкторы материалов техники.

Материал	Вид микроорганизма
Топлива	грибы: <i>Cladosporium resinae</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Cladosporium chlorocephalum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium steckii</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium nalgiovensis</i> , <i>Acremonium kiliense</i> ; <i>Aspergillus niger</i> ; <i>Fusarium moniliform</i> , <i>Fusarium solani</i> . <i>Stemphylium botryosum</i> ; бактерии <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ; дрожжи <i>Hansenula holstii</i> .
Масла и смазки	грибы: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus caespitosus</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus tamarii</i> , <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus melleus</i> , <i>Aspergillus ochraceus</i> ; <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium rubrum</i> , <i>Penicillium verrucosum</i> , <i>Fusarium sambucinum</i> , <i>Fusarium solani</i> ; <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> ; бактерии: <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Bacillus pumilus</i> , <i>Mycobacterium lacticolum</i> .
Материалы на основе синтетических и натуральных полимеров	грибы: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus amstelodami</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium ochro-chloron</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Fusarium sp.</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Trichoderma viride</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Cladosporium sphaerospermum</i> , <i>Stemphylium botryosum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> ; бактерии: <i>Bacillus megaterium</i> , <i>Bacillus pumilus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Acinetobacter sp.</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Mycobacterium globiforme</i> ; дрожжи: <i>Hansenula holstii</i> .
Лакокрасочные покрытия	грибы: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus amstelodami</i> , <i>Aspergillus tamarii</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium brevi-compactum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium ochro-chloron</i> , <i>Penicillium martensii</i> ; <i>Trichoderma viride</i> , <i>Paecilomyces varioti</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Fusarium moniliform</i> , <i>Chaetomium globosum</i> ; бактерии: <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Flavobacterium</i> .
Металлы и сплавы	грибы: <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Trichoderma viride</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Cladosporium cladosporioides</i> , <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> , <i>Fusarium sambucinum</i> , <i>Rhizopus nigricans</i> , <i>Alternaria sp.</i> , <i>Paecilomyces varioti</i> ; бактерии: <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .
Стекло (оптическое и защитное)	грибы: <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus penicilloides</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium regulosum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Trichoderma viride</i> , <i>Paecilomyces varioti</i> , <i>Scopulariopsis brevicaulis</i> .

Характер повреждения исследованных материалов под воздействием указанных в табл. 2 микроорганизмов приведен в табл. 3.

Общим для всех материалов нежелательным изменением является образование на их поверхности (или в объеме) отложений (загрязнений), представляющих собой продукты микробного роста и жизнедеятельности (биомасса, метаболиты микроорганизмов – органические кислоты, ферменты и другие вещества).

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что воздействие метаболитов является главной причиной вызываемых микроорганизмами изменений свойств материалов. Отмечаемые авторами [69, 70] случаи механического разрушения материалов вследствие разрастания мицелия гриба нами не обнаружены.

В зависимости от степени и особенностей влияния метаболитов на свойства материалов

все выявленные в эксплуатации техники микробиологические повреждения могут быть отнесены к двум типам. Первый тип обуславливает обратимые изменения свойств. Это значит, что после удаления отложений микробиологической природы все обнаруженные изменения показателей материала восстанавливаются до исходных значений. На эксплуатирующихся объектах техники выявлено большое количество случаев обратимого снижения электросопротивления и прочностных свойств поливинилхлоридной (ПВХ) и латексной изоляции проводов электросетей, стеклотекстолитовых печатных плат, снижения прочности органического стекла на основе полиметилметакрилата (ПММА), полиэтиленовой

(ПЭ) и триацетатцеллюлозной (ТАЦ) пленок, а также повышения содержания механических примесей в нефтяных топливах, технических маслах и смазках.

Имеющиеся в литературе данные о влиянии на материалы жидких сред, анализ результатов, проводимых нами согласно схеме рис. 3 экспериментов по воспроизведению характера микробиологических повреждений дают основания предполагать, что рассматриваемые обратимые изменения свойств являются, прежде всего, результатом физических процессов: для твердых материалов – их сорбционного взаимодействия с метаболитами; для жидкостей – засорения микробными массами.

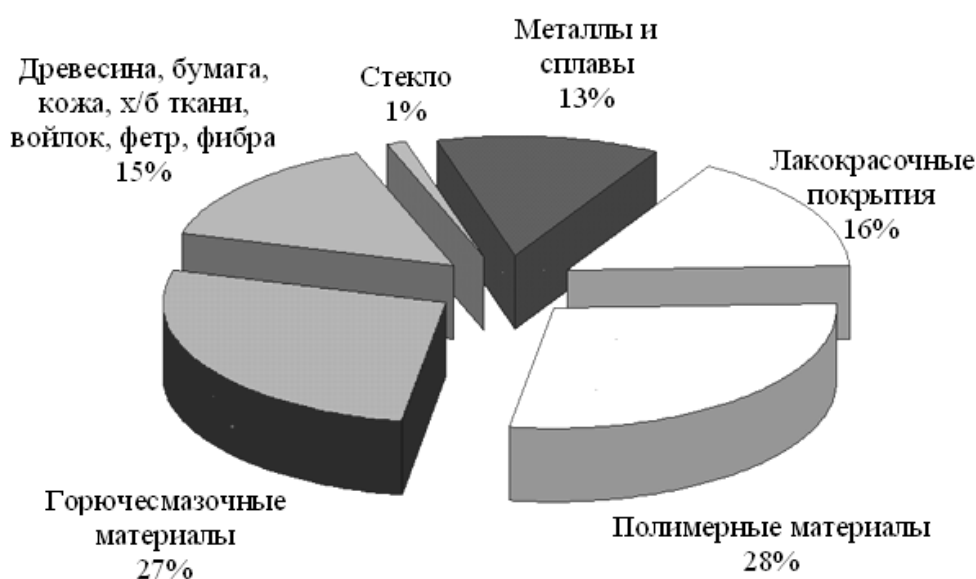


Рис. 2. Количество выявленных микробиологических повреждений различных материалов.

Ко второму типу относятся микробиологические повреждения, приводящие к необратимым изменениям свойств. То есть изменения наблюдаются как в присутствии на материале микроорганизмов, так и после их удаления.

Необратимые изменения прочностных и диэлектрических показателей, связанные с воздействием микроорганизмов, обнаружены: у поливинилхлоридной, латексной и резиновой изоляции электропроводов; снижение прочности – у резин мягких топливных баков и шлангов, хлопчатобумажных тканей, синтетических тканей.

К повреждениям этого типа относятся также: растрескивание органического стекла; разрушение лакокрасочных покрытий; полисульфидного герметика и стеклотекстолита; дефекты металлов и сплавов; изменения кислотности горюче-смазочных материалов; вязкости технических масел и смазок.

Модельные эксперименты по воспроизведению характера указанных повреждений и имеющиеся сведения о влиянии на материалы агрессивных сред позволили предположительно связать их (повреждений) возникновение, прежде всего, с химическими процессами: для полимерных материалов и ЛКП – с деструкцией нестойких химических связей (химическая деструкция); для металлов и сплавов – электрохимической коррозией.

Необратимые изменения свойств могут обуславливаться и физическими процессами, предположительно заключающимися в сорбционно-диффузионном взаимодействии находящегося в напряженном состоянии полимера с метаболитами, а также диффузионной десорбции низкомолекулярных компонентов из полимерных материалов и лакокрасочных покрытий.

Подробное описание модельных экспериментов, послуживших основанием для

приведенных выше гипотез о характере процессов, обуславливающих влияние микроорганизмов на свойства материалов, приведено в работе [6].

Анализ выявленных случаев микробиологических повреждений показывает, что их возникновение, характер и интенсивность развития зависят от свойств, состояния и особенностей использования (в изделии) материала, агрессивности микроорганизма-деструктора, продолжительности и условий взаимодействия пары материал-микроорганизм, а также ряда способствующих этому взаимодействию факторов.

Наиболее значимыми для микробиоло-

гического повреждения условиями являются температурно-влажностный режим, а также наличие на материале минеральных и органических загрязнений. Основные способствующие факторы могут быть отнесены к трем группам, представленным на рис. 3.

Установлено, что каждый отдельно взятый из указанных на этом рисунке факторов в том или ином случае способствовал микробиологическому повреждению. Однако определяющее влияние на возможность их возникновения и интенсивность развития оказывает, как правило, сочетание нескольких факторов.

Таблица 3. Характер и последствия микробиологического повреждения материалов техники.

Материал	Характер повреждения материала	Последствия повреждения, влияющее на работоспособность изделия
Горюче-смазочные материалы топливо: авиационное – Т-1, ТС-1, Т-6, РТ; дизельное – ДЛ-0,2-61, ДС; бензин – А-76, А-80; масла: смазывающие – МН-7,5У, Б-38, МК-8, МС-8Г, ИПМ-10, АС-8; гидравлические – АМГ-10, ГТЖ-2214; смазки: рабочие – НК-50, ЦИАТИМ-201, ВНИИНП-207, 1-13; консервационные – ПВК, АМС-3	Волокнистые, слизистые массы в поверхностном слое (смазка) или в объеме материала, на границе раздела фаз материал-вода (топливо, масло), стойкие эмульсии (топливо, масло); изменение цвета; изменение консистенции, разжижение или загустение (масло, смазка); изменение кислотности; изменение вязкости (масло, смазка).	Засорение фильтров, неисправности в работе насосов и других агрегатов топливной, масляной, гидравлической систем изделий; разрушение защитных покрытий и герметика; коррозия, повышение усилий трения и износ металлических деталей и узлов (узлы навески и стыковки агрегатов, шарниры, подшипники, механизмы зубчатых передач, редукторы, гидроусилители, амортизаторы и др.)
Материалы на основе синтетических и натуральных полимеров органическое стекло (СО-95, СО-120), поливинилхлоридный пластикат И-40-13, полиэтиленовая пленка, лакоткань, стеклотекстолит СТК/ЭП, парусина, брезент, прорезиненная ткань (БЦК, Т-15), тепло-звукоизоляционный материал (ткань АНЗМ, ТЗИМ), капрон ЛТКМП, герметик У-30МЭС-5, резина Р-3826, НО-68, ИРП-1338	Налет различной консистенции и цвета; изменение цвета и блеска поверхности; изменение механических, диэлектрических свойств и состава (снижение содержания пластифицирующей добавки, набухание, вспучивание, образование трещин).	Набухание, вспучивание и отслоение герметика; растрескивание оргстекла (стекла кабин, приборов); снижение электросопротивления и разрушение изоляции проводов; электрозамыкание и разрушение токоведущих дорожек печатных плат; изменение электрических характеристик электро- и радиоэлектронных изделий (ЭРИ); снижение прочностных свойств и разрушение деталей ЭРИ (колодки ШР, прокладки, переключатели, вкладыши, корпуса приборов и др.); разрушение резиновых уплотнительных профилей и манжет; разгерметизация кабин, отсеков, контейнеров хранения; снижение прочности парашютных строп, лент силового каркаса и купола; разрушение тентов, палаток и чехлов.

Продолжение табл. 2.

Металлы и сплавы алюминиевые сплавы Д-16, АМЦ, В-95; стали СТ-3, 10ХСНД, 30ХГСА; магниевые сплавы МЛ-8, МЛ-5; латунь ЛС-62; медный сплав М-2	Налет различной формы, цвета и консистенции (слизистый порошкообразный, войлоковидный); коррозия металла (поверхностная, язвенная, расслаивающая).	Очаги коррозии и разрушение силовых элементов конструкции (обшивки, лонжероны, нервюры, стрингера, капоты и др.) и металлических топливных баков; очаги коррозии узлов крепления деталей шасси, агрегатов систем изделий, болтовых и шарнирных соединений, деталей подшипников и др; коррозия деталей ЭРИ (электропредохранители, контактные пары, токоведущие дорожки и др.); изменение электрических параметров и отказы в работе ЭРИ.
Лакокрасочные покрытия Грунтовка АК-170, ВЛ-02, АЛГ, АЛГ-1; краска АК-5178, АК-70, Муар, ПФ-223, АС-16, АС-1115, ПХВ-69А, ХВ-16; лак АС-16, Линоксин, НЦ; эмали М-12, ПФ-163, ПФ-223.	Налеты различной формы, размера и консистенции; изменение цвета, блеска; вспучивание, растрескивание и отслоение; изменение физико-механических показателей (прочностных, адгезионных и др.).	Разрушение покрытия и коррозия металлических деталей конструкции и оборудования изделий; разрушение покрытия и деталей из полимерных материалов (лакотканевая оплетка электроизоляции, радиоантенны и др.); изменение электрических характеристик ЭРИ.
Стекло оптическое и защитное	Налет белого или серого цвета в виде пятен различной формы и размера; травление поверхности в виде сетчатого нитевидного рисунка; изменение светопропускания (оптических свойств).	Ухудшение характеристик оптических приборов (линзы, световые фильтры, бинокли, стереотрубы, дальнометры, перископы, защитные очки и др.).

Возникающие в процессе воздействия микроорганизмов отложения, загрязнения материала, изменения его свойств обуславливают необходимость увеличения затрат на техническое обслуживание изделия (очистка, ремонт, замены, восстановление деталей и др.). Вместе с тем следует подчеркнуть, что для техники наиболее важным показателем микробиологического повреждения является его влияние на техническое состояние и работоспособность деталей, узлов, агрегатов и систем изделия.

Существенная роль микробиологического фактора в возникновении каждого конкретного случая, обобщенно показанного в табл. 3, определена с участием специалистов в области эксплуатации изделий, отдельных систем и агрегатов. Приведенные в таблице последствия были вызваны микробиологическими повреждениями, отнесенными нами как к 1-му, так и ко 2-му типам. Так, необратимое изменение свойств и разрушение стеклотекстолита, резины, ЛКП, используемых в составе электрорадиоизделий, часто

обуславливает нарушения работоспособности приборов и оборудования. Обратимое микробиологическое повреждение этих материалов также нередко вызывает нарушение работоспособности – так называемые «плавающие дефекты». После прогрева поврежденного таким образом прибора его электрические параметры восстанавливают свои исходные значения (нередко даже простым включением в рабочее состояние).

Наиболее характерным результатом микробиологического повреждения ГСМ является засорение топливных и масляных фильтров микробной массой. Случаи засорения топливных фильтров неоднократно происходили при выполнении полетов таких типов самолетов, как Ил-76, Ту-154, Ту-134, М-17 и др. При срабатывании сигнализации засорения фильтра экипаж вынужден был выключать соответствующий двигатель и менять полетное задание. Имели место случаи падения тяги двигателя и прекращения полета (самолет М-17).



Рис. 3. Факторы, способствующие возникновению и развитию микробиологических повреждений.

Исследования причины отказа в работе топливного насоса ЭЦНТ-10с-76 самолета Ил-76 позволили установить, что отказ произошел в результате засорения микробиологической массой предохранительной сетки насоса.

Выявляются частые случаи засорения

микробиологической массой топливных фильтров кораблей во время их походов в тропических водах (Красное море, Индийский океан). Вынужденная частая замена фильтров негативно сказывается на выполнении задачи.

Лабораторными экспериментами по воспроизведению характера повреждений топ-

ливных систем установлено, что развитие микроорганизмов приводит к накоплению в топливе и водном отстое, присутствующем в топливных баках, органических кислот. Наблюдается увеличение кислотного числа топлива с 0.35 мг КОН на 100 мл топлива до 1.2-1.3 (после 180 суток роста). pH водной фазы, при этом, снижается с 7.0 до 4.9-4.3. Выделяемые микроорганизмами метаболиты приводят к вспучиванию и отслоению герметика и ЛКП, коррозии металлических деталей, применяемых в конструкции агрегатов и узлов топливных систем изделий. При воздействии микроскопического гриба *Cladosporium resinae* (в течение 30 суток) на образцы из сплава Д-16, с нанесенным на них герметиком У-30МЭС-5, прочность герметика снижается на 25-30%. При этом коррозия поражает до 100% поверхности образца (в виде отдельных язв или сплошная).

В эксплуатации возникали течи топлива из самолетных топливных баков-кессонов из-за сквозной коррозии стенок, возникшей в результате микробного роста в топливе ТС-1.

Образование биомассы, способной приводить к таким последствиям (повреждениям), возможно лишь при наличии в топливе свободной воды, границы раздела фаз топливо-вода, минеральных загрязнений а также при температуре окружающей среды от 10 до 30°C.

Комплексные исследования причин микробиологических повреждений показывают, что, как правило, эти повреждения возникают там, где имеет место сочетание различных благоприятных для развития микроорганизмов факторов (рис. 3).

Так, конструкция топливных баков транспортных самолетов создает условия для накопления воды в несливаемых остатках топлива. При этом контроль за его составом в эксплуатации практически не возможен до появления явных признаков микробиологических повреждений, указанных выше. Способствующими этим повреждениям факторами является также: эксплуатация в районах с тропическим и субтропическим климатом, а также в районах с резкими перепадами дневных и ночных температур, обуславливающими образование водного конденсата в баках; длительные перерывы в полетах самолета; несоответствие микробиологической стойкости применяемых в конструкции топливных систем материалов (герметик У-30МЭС-5 и др. защитные покрытия) условиям работы; отсутствие в эксплуатационной документации требований по контролю микробиологической заражен-

ности топливных систем при подготовках к полетам и регламентных работах на самолетах, конструкция и условия работы которых приводят к указанным выше повреждениям.

Достаточно распространенным последствием микробиологического повреждения масел и смазок является возникновение и развитие коррозионных процессов на деталях агрегатов масляных, гидравлических систем (амортизаторы, гидравлические цилиндры, подъемники и др.) и смазываемых деталях узлов трения. В этих случаях продуцируемые микроорганизмами метаболиты существенно повышают кислотность масел и смазок, увеличивая тем самым их коррозионную агрессивность к металлам.

Проведенная на образцах из Ст.3 оценка коррозионной активности поврежденных бактериями *Bacillus sp.* масел и смазок показала, что глубина коррозионных язв может достигать за 180 суток экспонирования следующих значений: АМГ-10 – 0.79 мм, МН-7.5 – 0.27 мм, АМС-3 – 0.19 мм. Для контрольных образцов за это же время она не превысила 0.05 мм, 0.02 мм и 0.015 мм, соответственно.

Другими последствиями рассматриваемого вида повреждения смазочных материалов являются повышенные усилия трения и износ в шарнирах, подшипниках, узлах навески, механизмах зубчатых передач и др.

Микробиологическое повреждение масел и смазок, приводящее к рассмотренным последствиям, возможно при наличии в этих материалах свободной воды (более 1-2%) или относительной влажности воздуха более 70%, температуре от 15-30°C. Возникновению и развитию указанных повреждений во многом способствует попадание и скопление воды и загрязнений в указанных агрегатах, а также нарушение предусмотренных эксплуатационной документацией сроков замены смазки.

К наиболее серьезным последствиям микробиологических повреждений полимерных материалов приводит воздействие на них продуцируемых микроорганизмами веществ. В результате происходят существенные изменения механических, диэлектрических, физико-химических свойств материалов вплоть до разрушения изготовленных из этих материалов деталей и элементов изделий. Снижение сопротивления электроизоляции и разрушения ее наружного слоя (лакотканевой оплетки) неоднократно наблюдалось на авиационной технике. Так, на самолете Ту-16 после его 6 лет эксплуатации в Индии

электропроводка бортовой сети была полностью повреждена микроорганизмами и заменена при ремонте.

Микробиологические повреждения полимерных материалов деталей, входящих в состав ЭРИ (детали сложных схем печатных плат, заливочные компаунды, электроизоляционные лаки, прессматериалы, колодки и вкладыши штепсельных разъемов и др.) приводят к изменению рабочих характеристик и потере работоспособности приборов и оборудования. По этим причинам происходили отказы в работе радиостанций Р-805, Р-860, радиокomплекса АРК-9, автопилота АП-15.

Лабораторные модельные эксперименты с электросхемой позволили установить, что даже относительно небольшое отрицательное воздействие микроорганизмов на один из ее элементов из полимеров приводит к существенному изменению электрических параметров всей схемы.

Воздействие микроорганизмов на материалы парашютных систем обуславливает снижение прочности таких силовых элементов, как стропы, ленты силового каркаса, купол. Установлено снижение величины их разрывной нагрузки на 15-20%.

Продуктируемые микроорганизмами метаболиты вызывают набухание и разрушение ЛКП. Проникая к защищаемому таким покрытием материалу, они способствуют развитию коррозии металлов, изменению структуры, состава и свойств полимеров и других материалов.

Лабораторные эксперименты показали, что рост микроскопического гриба *Aspergillus niger* на краске АК-70 уже через 30 суток приводит к снижению прочности при ударе в три раза. В присутствии гидрофилизующего загрязнения рост гриба вызывает разрушение покрытия. За это время контрольные образцы оставались без изменения.

Микробиологические повреждения ЛКП нередко приводили к значительной расслаивающей коррозии силовых элементов конструкции из алюминиевых сплавов (обшивка крыла и оперения самолета), язвенной коррозии деталей из магниевых сплавов (кронштейны, качалки, каркас кабины самолетов), коррозионным поражениям стальных деталей (капоты автомобилей, крышки лючков, элементы корабельной надстройки и др.).

Микробиологическое повреждение оптического стекла обуславливало нарушение работоспособности фоторегистрирующих и прицельно-навигационных приборов, визиров,

стереотруб, дальномеров, перископов. Воздействие метаболитов микроорганизмов ухудшает оптические характеристики входящих в состав указанных изделий линз, окуляров, призм, светофильтров.

Продуктируемые в результате микробного роста вещества повышают коррозионную агрессивность среды на поверхности металлов и их сплавов.

Эксперименты по воспроизведению характера обнаруженных в эксплуатации микробиологических повреждений металлов позволили установить, что глубина коррозии стала 3 в присутствии *Aspergillus niger* в 2-3 раза превышает полученную для контрольных образцов. Развитие *Bacillus* sp. на алюминиевых образцах в 3-4 раза ускоряет разрушение защитной оксидной пленки и заметно интенсифицирует коррозионный процесс.

К наиболее опасным для техники последствиям микробиологического повреждения металлов следует отнести коррозию силовых элементов конструкции изделий (шпангоуты, лонжероны, нервюры, стрингеры, силовые балки, стойки и др.). Неоднократно выявлялись случаи изменения электрических характеристик и отказов в работе отдельных элементов ЭРИ, связанные с коррозионными повреждениями металлов (штепсельные разъемы, контактные пары переключателей, токоведущие дорожки печатных плат и др.).

Экспериментально установлено, что микробиологические повреждения полимерных материалов, ЛКП, металлов и сплавов, оптических стекол заметно влияющие на работоспособность изделий, могут возникать в результате интенсивного роста микроорганизмов, происходящего при температурах 15-30°C и относительной влажности не ниже 55%.

Воздействие факторов, способствующих приведенным выше экспериментально подтвержденным случаям микробиологических повреждений, можно показать на отдельных примерах. Так, жгуты проводов БПВЛ бортовой сети самолетов нередко помещены в чехлы, изготовленные из микробиологически нестойкого материала. Микроорганизмы, развиваясь на чехлах, распространяются на электроизоляцию проводов, вызывая, в конечном счете, ее разрушение. Заселяя хлопчатобумажные мешки хранения парашютов, микроскопические грибы при определенных условиях переносятся на основное изделие, повреждая

его элементы. Микробиологическое повреждение оптических стекол возникает при их непосредственном контакте с заселенными микроорганизмами (микробиологически нестойкими) смазками и защитными чехлами.

Недостаточная эффективность дренажа подпольных отсеков самолетов типа Ту-16 позволяет скапливаться в них воде (особенно при длительном хранении самолета). Выявлены многочисленные случаи микробиологических повреждений деталей и оборудования, находящихся в этих отсеках (элементов конструкции фюзеляжа, электропроводов, штепсельных разъемов и др.).

Интенсивное развитие микробиологического повреждения силовых элементов крыла и оперения самолета, показанное ранее (лонжероны, нервюры и др.), происходит при отсутствии возможности своевременного контроля за их состоянием и невыполнении необходимых мероприятий по предупреждению и устранению возникающих повреждений. Доступ к этим элементам (для контроля и необходимой профилактики) возможен лишь при капитальном ремонте самолета.

Кроме того, возникновению рассмотренных повреждений полимеров, ЛКП и металлов способствуют негерметичности блоков, узлов и агрегатов оборудования, несвоевременное удаление различных загрязнений (например, в местах контакта оптического стекла с окантовкой или с нарезной частью крепления стекла), несоответствие микробиологической стойкости используемых материалов условиям работы изготовленных из них деталей (лакотканевая изоляция электропроводов БПВЛ), нарушение требований технологии изготовления и ремонта деталей, отсутствие в эксплуатационной и ремонтной документации целенаправленных требований по контролю и профилактике микробиологических повреждений изделий.

Таким образом, проведенная оценка микробиологической повреждаемости эксплуатирующейся техники показала высокую объективность и достоверность выявления микробиологических повреждений материалов с помощью приведенной на рис. 1 методики исследований. Определены номенклатура повреждаемых объектов (материалов, деталей, агрегатов, систем), видовой состав вызывающих

эти повреждения микроорганизмов, а также условия и факторы, способствующие возникновению и развитию повреждений.

Заключение

Предложен комплекс характеристик и методов определения основных этапов процесса микробиологического повреждения материалов техники – адгезии, роста микробных клеток и изменения свойств материалов под воздействием микроорганизмов. Характеристики и методы обеспечивают возможность установления наличия и количественной оценки интенсивности протекания этих процессов в модельном эксперименте и при исследовании проб (образцов) материалов, взятых из эксплуатации.

Экспериментально обоснована методика выявления микробиологических повреждений эксплуатирующихся материалов и изделий. Она основана на раздельном определении комплекса присущих процессу повреждения характеристик с помощью различных микробиологических, физико-химических и биохимических методов. Показана эффективность использования методики при оценке микробиологической повреждаемости эксплуатирующихся образцов техники и исследованиях причин их отказов и неисправностей в работе.

Установлено, что на работоспособность и техническое состояние изделий техники существенное влияние оказывают микробиологические повреждения следующих материалов: топлива ТС-1 (авиационный керосин), дизельного топлива ДЛ-0,2-61, бензина А-76, А-80, масла АМГ-10, МН-7,5У, смазки АМС-3, ПВХ-2, органического стекла СО-95, поливинилхлоридного пластика И-40-13, лакоткани изоляции электропроводов, алюминиевых (Д16), магниевых (МЛ-5) сплавов, стали 3, лакокрасочных покрытий АК-170, АК-70, НЦ.

Определены видовой состав микроорганизмов-деструкторов материалов, а также условия и факторы, способствующие возникновению и развитию микробиологических повреждений техники. Указанные материалы и вызывающие их повреждения микроорганизмы использовались нами в качестве объектов дальнейших исследований закономерностей каждого из этапов микробиологического повреждения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Semenov, S. A. Biodegradation and durability of materials under the action of microorganism / S. A. Semenov, K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov. – Utrecht (The Netherlands) : VSP International Science Publishers, 2003. – 199 p.
2. Moiseev, Yu. V. Chemical resistance of polymers in reactive media / Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov. – New York : Plenum Press, 1987. – 586 p.
3. Zaikov, G. E. Diffusion of electrolytes in polymers / G. E. Zaikov, A. L. Iordanskii, V. S. Markin. – Zeist (the Netherlands) : VNU Science Press, 1988. – 328 p.
4. Minsker, K. S. Degradation and stabilization of polymers on the base of vinylchloride / K. S. Minsker, S. V. Kolesov, G. E. Zaikov. – Oxford : Pergamon Press, Oxford. – 1988, 526 p.
5. Gumargalieva, K. Z. Biodegradation and biodeterioration of polymers: kinetic aspects / K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov. – New York : Nova Science Publ., 1998. – 210 p.
6. Zaikov, G. E. Biomedical application of polymers / G. E. Zaikov. – New York : Nova Science Publ., 1996. – 207 p.
7. Iordanskii, A. L. Interaction of polymers with biologically active media / A. L. Iordanskii, G. E. Zaikov, T. E. Rudakova. – Utrecht (the Netherlands) : VSP International Science Publ., 1999. – 210 p.
8. Василенко, В. Т. Влияние эксплуатационных факторов на топливную систему самолета / В. Т. Василенко, Н. С. Черненко. – М. : Машиностроение, 1986. – 184 с.
9. Скрибачилин, В. Б. О причинах засорения фильтров топливных систем летательных аппаратов / В. Б. Скрибачилин // Проблемы безопасности полетов. – 1980. – № 4. – С. 41–44.
10. Жданова, О. А. Выявление и предотвращение биоповреждений изоляционных материалов электросетей техники. Методические рекомендации. Вып. № 6216 / О. А. Жданова, С. А. Семенов, В. Б. Скрибачилин. – М. : Ведомст. изд-во, 1991. – 48 с.
11. Комплекс методов для оценки биологического загрязнения горюче-смазочных материалов. Методические рекомендации. Вып. № 5314 / В. Б. Скрибачилин, Е. А. Лаптева, Л. К. Михайлова, С. А. Семенов. – М. : Ведомст. изд-во, 1985. – 44 с.
12. Выявление, устранение и предупреждение биозасорения ГСМ при хранении и применении на технике. Методические рекомендации. Вып. № 5476 / В. Б. Скрибачилин, Е. А. Лаптева, Л. К. Михайлова, С. А. Семенов. – М. : Ведомст. изд-во, 1986. – 20 с.
13. Методы экспериментальной микологии / Под ред. В. И. Билай. – Киев : Наукова Думка, 1982. – 550 с.
14. Шлегель, Г. Общая микробиология / Г. Шлегель. – М. : Мирб., 1987. – 566 с.
15. Курсанов, Л. И. Пособие по определению грибов из родов *Aspergillus* и *Penicillium* / Л. И. Курсанов. – М. : Медгиз, 1947.
16. Микробная коррозия и ее возбудители / Е. И. Андреюк [и др.]. – Киев : Наукова Думка, 1980. – 207 с.
17. Руководство к практическим занятиям по микробиологии / Под ред. Н. С. Егорова. – М. : Изд-во МГУ, 1971. – 104 с.
18. Стейниер, Р. Мир микробов. Т.1 / Р. Стейниер, Э. Эдельберг, М. Ингрэм. – М. : Мир, 1979. – 259 с.
19. Биолюминесценция / Л. Ю. Бровко [и др.] // Биохимия. – 1978. – № 5. – 43 с.
20. Практикум по микробиологии / Под ред. Н. С.Егорова. – М. : МГУ, 1986. – 184 с.
21. Диксон, Д. Ферменты / Д. Диксон, Э. Уэбб. – М. : Изд-во иностр. лит., 1968. – 731 с.
22. Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков. – М. : Мир, 1974. – 462 с.
23. Биохимические аспекты проблемы защиты промышленных материалов от повреждения микроорганизмами / А. А. Анисимов [и др.] // Актуальные вопросы биоповреждений. – М., 1983. – С. 77–101.
24. Мейнелл, Д. Экспериментальная микробиология / Д. Мейнелл, Э. Мейнелл. – М. : Мир, 1967. – 347 с.
25. Разработка и производство наукоемкого оборудования для генноинженерных, биотехнологических и медико-биологических исследований : Научно-прикл. разраб. (генет., селекция, биотехнол.) / Ин-т цитол. и генет. СО РАН. –Новосибирск, 1997. – 86 с.
26. Роскин, Г. И. Микроскопическая техника / Г. И. Роскин. – М. : Сов. наука, 1967. – 447 с.
27. Гречушкина, Н. Н. Рост микроорганизмов на средах с нефтяными топливами / Н. Н. Гречушкина, И. Т. Нетте // Вестн. Моск. ун-та. Сер. биологии и почвоведения. – 1968. – № 2. – С. 122–124.

28. Карнаухов, В. Н. Люминесцентный спектральный анализ клетки / В. Н. Карнаухов. – М. : Наука, 1978. – 209 с.
29. Ланецкий, В. П. Выявление грибной инфекции в растительных тканях методом люминесцентной микроскопии / В. П. Ланецкий, Б. В. Филин-Колдаков, Л. П. Пospelova // Микология и фитопатология. – 1976. – Т. 10, вып. 6. – С. 516–518.
30. Мейсель, М. Н. Применение люминесцентной микроскопии для быстрого обнаружения патологических изменений в тканях и органах / М. Н. Мейсель, А. В. Глуткина // Докл. АН СССР. – 1953. – Т. 3, № 91. – С. 647–654.
31. Белякова, Л. А. О микроорганизмах, развивающихся на авиационных материалах и топливных средах / Л. А. Белякова // Биологическое повреждение материалов. – 1979. – С. 28–32.
32. Мехтиева, Н. А. Распространение микромицетов в топливных системах самолетов / Н. А. Мехтиева, Л. И. Кандинская // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов: материалы Всесоюз. школы-семинара, Киев, 1978. – Киев, 1978. – С. 112–114.
33. Thomas, A. H. *Aspergillus fumigatus* and supersonic aviation. 2. Corrosion / A. H. Thomas, E. S. Hill // Int. Biodeterior. Bull. – 1976. – Vol. 12, № 4. – P. 116–119.
34. Gibbs, C. P. The rate of microbial degradation of oil in a beach gravel column / C. P. Gibbs, S. I. Davies // Microbial. Ecol. – 1976. – Vol. 3, № 1. – P. 55–64.
35. Калаганов, В. А. Определение степени микробного поражения смазочно-охлаждающих жидкостей / В. А. Калаганов, В. И. Каган, В. З. Закирова // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 8. – С. 44–46.
36. Звягинцев, Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями / Д. Г. Звягинцев. – М. : Изд-во МГУ, 1973. – 47 с.
37. Зимон, А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1967. – 43 с.
38. Parbery, D. J. Biological problems in jet aviation fuel and the biology of *Amorphotheca resinae* / D. J. Parbery // Mater. Org. – 1971. – Vol. 6. – P. 161–208.
39. Защита нефтяных дистиллятных топлив от микроорганизмов / Т. П. Вишнякова [и др.] // Биокоррозия, биоповреждения, обрастание. – М., 1976. – С. 83–89.
40. Методика лабораторных испытаний антимикробной активности добавок к нефтяным топливам / И. Л. Работнова [и др.] // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – М., 1973. – С. 58–68.
41. Поражаемость микроорганизмами нефтяных дистиллятных топлив и их защита / Н. С. Егоров [и др.] // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов: матер. Всесоюзн. школы-семинара, Киев, 1978. – Киев, 1978. – С. 136–137.
42. Арутюнов, В. Д. Приготовление постоянных препаратов для люминесцентной микроскопии / В. Д. Арутюнов // Журн. общ. Биологии. – 1956. – Т. 17, № 1. – С. 79–83.
43. Edmons, P. Selection of test organisms for use in evaluating microbial inhibitors in fuel-water systems / P. Edmons // Appl. Microbiol. – 1965. – Vol. 13, № 5. – P. 823–824.
44. Miller, T. Z. Utilisation of gas oil by yeast culture / T. Z. Miller, M. X. Jonson // Sotchnol. Bioans. – 1966. – Vol. 8, № 4. – P. 567–580.
45. Елифанова, О. И. Метод радиографии в изучении клеточных циклов / О. И. Елифанова, В. В. Терспих. – М. : Наука, 1969. – 119 с.
46. Илков, А. Т. Изотопные методы в микробиологии / А. Т. Илков // Экспериментальная микробиология / Под ред. С. В. Бырдарова. – София : Медицина и физкультура, 1965. – С. 166–195.
47. Hill, E. C. Biodeterioration of petroleum products / E. C. Hill // Microbial aspects of the deterioration of materials. – London, 1975. – P. 127–136.
48. Ленинджер, А. Молекулярные основы структуры и функции клетки / Л. Ленинджер. – М. : Мир, 1974. – 957 с.
49. Страйер, Л. Биохимия. Т.1 / Л. Страйер. – М. : Мир, 1984. – 232 с.
50. Lowry, O. H. Protein measurement with the Folin phenol reagent / O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Furr // J. Biol. Chem. – 1951. – Vol. 193, № 1. – P. 265–275.
51. Пат. РСТ С 12Q1/04 WO 9504157 А 1. Способ идентификации микроорганизмов с помощью по меньшей мере двух хромогенов. (РСТ). 09.02.95г.
52. Оценка различных количественных методов определения белков, нативных и обработанных формальдегидом / Н. В. Кондакова [и др.] // Вопр. мед. химии. – 1983. – Т. 29, № 2. – С. 134–140.
53. Fazokas, S. Two new staining procedures for quantitative estimation of proteins on

- electrophoretic strips / S. Fazokas., R. G. Webeter, A. Datymer // Biochim. Biophys. Acta. – 1963. – Vol. 71, № 2. – P. 377–391.
54. Казицына, Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплецкая. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
55. Ультрафиолетовая флуоресценция клетки / Н. А. Черноградская [и др.]. – Л. : Наука, 1978. – 215 с.
56. Rippahn, J. Quantitation in high-performance micro-thin layer chromatography / J. Rippahn, H. J. Halpasp // J. Chromatogr. – 1975. – Vol. 112. – P. 81–96.
57. Ахрем, А. А. Тонкослойная хроматография / А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова. – М. : Наука, 1964. – 175 с.
58. Determann, H. Neue anwendungen der Dunnochlchtchromatographie / H. Determann, T. Wleland, G. Lubon // Experientia. – 1962. – Bd. 18, № 9. – P. 430–432.
59. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Ч. 1 и 2. / Под ред. О. Микша. – М. : Мир, 1982.
60. Поморцева, Н. В. Образование витамина В₆ грибом *Cladosporium resinae* / Н. В. Поморцева, И. Т. Нетте, Л. И. Либер // Прикл. биохимия и микробиология. – 1977. – Т. 13, вып. 5. – С. 718–721.
61. Юденфренд, С. Флуоресцентный анализ в биологии и медицине / С. Юденфренд. – М. : Мир, 1965. – 484 с.
62. Файгль, Ф. Капельный анализ органических веществ / Ф. Файгль. – М. : Госхимиздат, 1962. – 836 с.
63. Yamada, K. Utilisation of hydrocarbons by microorganisms: screening of alkane assimilating fungi and their oxidation products from alkanes / K. Yamada, J. Torigoe // Agr. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 40, № 3. – P. 364–370.
64. Lin, H. E. Formation of organic acids and ergosterol from n-alkanes by fungi isolated from oil fields in Japan / H. E. Lin, N. Jida, H. Iisaka // J. Ferment. Technol. – 1971. – Vol. 49, № 3. – P. 771–777.
65. Методика количественной бумажной хроматографии сахаров, органических кислот и аминокислот / Под ред. О. А. Семихатова. – Л. : Изд-во АН СССР, 1962. – 85 с.
66. Циперович, А. С. Ферменты / А. С. Циперович. – Киев : Техника, 1971. – 354 с.
67. Левина, Л. Ш. Определение активности глюкозооксидазы экспресс-методом / Л. Ш. Левина, Е. И. Лебедева // Науч. техн. информ. Винодельч. Промышленность. – 1966. – Вып. 4. – С. 6–9.
68. Hill, E. C. A simple rapid microbiological test for aircraft fuel / E. C. Hill // Aircraft Eng. – 1970. – № 7. – P. 24–26.
69. Биоповреждения / Под ред. В. Д. Ильичева. – М. : Высшая школа, 1987. – 352 с.
70. Герасименко, А. А. Защита машин от биоповреждений / А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1984. – 111 с.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ И ИХ СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Э.Ю. Булычев, Л.В. Миронов, С.М. Сухорукова

Анализируются недостатки используемых в нашей стране способов захоронения, компостирования, сжигания, пиролиза твердых бытовых отходов. С целью экологической оптимизации этих способов предлагается концепция универсального биокомплекса.

В биосферу Земли ежегодно поступают промышленные и бытовые отходы, которые, не включаясь в естественный кругооборот, создают биохимическую среду, не отвечающую генетической заданности человека. Изменение состава воды, воздуха, почвы становится причиной растущих экогенных заболеваний среди населения. Это – глобальная проблема, и не даром индустриальную цивилизацию называют «цивилизацией отходов». Добыча ресурсов на планете продолжает наращивать свои темпы, но при этом только 2-5 % добываемого сырья используется на производство конечной продукции. Результаты такого подхода налицо: объем отходов при росте производства промышленной продукции удваивается каждые 10-12 лет. Одновременно растут и отходы потребления этой продукции. В результате сегодня проблема отходов становится одной из острейших экологических проблем. Во всех странах растут в связи с этим социо-эколого-экономические издержки на очистку воды, содержание инвалидов и т.д. Растут они и в России, поскольку наше общество еще не вышло на организацию замкнутых (аналогично природным) хозяйственных кругооборотов вещества, изъятого из природных систем. Это, в первую очередь, связано с недостаточным вниманием к внедрению ресурсосберегающих и малоотходных технологий на уровне макроэкономической стратегии. Что касается уровня микро-экономики, то отсутствие внимания к экологическим проблемам можно объяснить заинтересованностью новых субъектов хозяйствования лишь в получении сиюминутной выгоды и непониманием того, что загрязнение среды устанавливает естественный предел рентабельности их хозяйственной деятельности. Рыночная

экономика продолжает стимулировать экстенсивное природопользование, и мы наблюдаем прогрессирующую деэкологизацию нашей экономической политики. В результате в России ежегодно образуется 5-7 млрд. тонн отходов производства и потребления. Всего к настоящему времени накоплено более 70 млрд. тонн отходов [1].

В данной статье остановимся на проблеме твердых бытовых отходов (ТБО).

Особенно остро в нашей стране проблема ТБО стоит для крупных городских агломераций. В частности, для Москвы и Московской области. По среднестатистическим оценкам считается, что Москва «производит» около 5 млн. тонн отходов в год. В ближайшие пять лет по тем же оценкам масса отходов удвоится [2]. И возрастет не только проблема их ликвидации, утилизации, но и сбора, транспортировки. В связи с проблемой «пробок» выбор маршрутов мусоросборочных машин все более усложняется. Частота сбора, погодные условия, численность бригады, тип оборудования и его мощность также влияют на организацию и экономические расходы по вывозу мусора.

Проанализируем существующие способы решения этой проблемы в России [3-6].

Во-первых, самый распространенный способ решения проблемы с твердыми бытовыми отходами (ТБО) – это складирование их на мусорных свалках и мусорных полигонах. Причем основными по численности являются несанкционированные свалки, стихийно образующиеся без учета каких либо санитарных норм. Существует достаточно много и санкционированных полигонов, но построенных без учета соответствующих нормативов, поэтому и они наносят серьезный вред окружающей среде. И

совсем уж мало полигонов, построенных по специальным технологиям и отвечающим международным требованиям и экологическим нормам в области утилизации ТБО.

Если говорить о «продовольственной» составляющей ТБО, то один из перспективных методов переработки пищевой части ТБО – компостирование. Оно позволяет получить широкий спектр полезных продуктов: технического компоста, биогумуса, плодородного грунта, гуминовых кислот, а также побочного продукта – биогаза. Все эти продукты, если они надлежащего качества, могут быть использованы для различных целей в сельском хозяйстве, на приусадебных участках, для садово-огородных хозяйств, для целей озеленения и создания цветников в городской черте. Но в существующих условиях требуемое качество компоста не может быть достигнуто. Главная причина – загрязнённость компоста посторонними и опасными включениями. Для преодоления этой проблемы необходимо внедрить сортировку на местах образования отходов (т.е. организуемую самими жителями). Это требует серьезной воспитательной работы среди населения с целью повышения их экологической культуры.

К недостаткам компостирования относится и то, что традиционные технологии компоста предполагают выдержку его на открытом воздухе в течение длительного промежутка времени (от нескольких месяцев до нескольких лет). Это требует больших производственных площадей, затрат на их содержание и т.д.

Суммируя экологический негатив методов по складированию отходов, можно его свести к следующему:

- просачивание инфильтрата;
- вымывание опасных веществ и соединений;
- выбросы в атмосферу парниковых газов (метан);
- пожароопасность.

Прямыми экологическими следствиями этих проблем является: загрязнение поверхностных и грунтовых вод, а также почв опасными веществами и соединениями, загрязнение воздушного океана продуктами окисления и горения мусора, увеличение парникового эффекта. При этом происходит сокращение пахотных и плодородных земель, пригодных для сельского хозяйства, что можно отнести уже к социо-экономическому негативу данного метода. К нему еще можно

добавить и то, что свалки привлекают полчища крыс и увеличивают риск инфекционных заболеваний.

Во-вторых. В нашей стране широко применяется и такой способ, как сжигание ТБО на мусоросжигательных заводах. Но при этом образуются диоксины, которые по праву можно считать наиболее веществами для здоровья людей. Кроме того, накапливаются тонны токсичной золы и шлака, для которых требуются свои полигоны.

Сложность состоит и в том, что технология сжигания ТБО должна учитывать морфологический состав бытовых отходов, т.к. он непостоянен и для каждого региона страны имеет свои особенности. Что касается пищевых отходов, то сжигание предварительно отсортированной органической части твердых отходов на мусоросжигательных заводах (МСЗ) является довольно распространенным методом переработки ТБО, техника и технология которого непрерывно совершенствуется.

Суммируя экологические преимущества этого метода, можно указать на:

- уменьшение объема отходов примерно в 10 раз,
- снижение риска загрязнения почвы и воды,
- возможность рекуперации тепла, образующегося при сжигании.

Суммируя экологические недостатки этого метода, можно указать на:

- опасность загрязнения атмосферы (диоксины),
- высокий выход золы и шлаков (до 30%).

В-третьих. При решении проблем ТБО в нашей стране используется низко- и высокотемпературный пиролиз.

В процессе низкотемпературного пиролиза органическая часть отходов подвергается термическому разложению (при температуре до 900 °С) без доступа воздуха. При этом получается высококалорийный газ, жидкие (смола, мазут) и твердые (сажа, полукокс) продукты. Повышение температуры приводит к увеличению выхода газа и к уменьшению выхода жидких и твердых продуктов.

Экологические преимущества пиролиза по сравнению с мусоросжиганием сводятся к следующему:

- облегчение хранения и транспортировки продуктов пиролиза,
- сокращение объема продуктов пиролиза, подлежащих утилизации и хранению,
- возможность переработки отходов, трудноподдающихся утилизации (автопок-

рышки, отработанные масла, пластмасса и т.п.).

В условиях высокотемпературного пиролиза происходит газификация органической части отходов при 900-1500 °С, в результате чего образуется газ, содержащий CO, H₂, CO₂, H₂O, N₂. Также при этом получается смесь жидких углеводородов, которые могут использоваться в качестве компонентов моторного топлива и твердый остаток (кокс, шлак, зола). К преимуществам этого процесса относятся высокая эффективность и скорость превращения. Недостатками являются сложность оборудования, которое должно работать в условиях больших температур и повышенного давления, а также возможность переработки сырья только с низким содержанием влаги.

В-четвертых. В настоящее время разработаны микробиологические методы переработки ТБО. Они описаны в литературе и всё чаще применяются на практике для переработки ТБО. При этом, как правило, используют термофильные процессы брожения органической массы бытовых отходов в метантенках (t=50 °С, pH=6.7-7.6, τ=3-10 суток). Так как процесс ведется не до полного разложения реакционной массы, то продуктами ферментации являются биогаз и биомасса. Биогаз – это смесь метана(55-75%), углекислого газа (25-45%) и незначительных примесей азота, кислорода, сероводорода,

водорода, оксида углерода и других газов. Образовавшаяся биомасса, в зависимости от глубины переработки, может использоваться в качестве компоста – очень ценного удобрения. Основным недостатком такой переработки ТБО является большая длительность процесса, которая может составлять несколько месяцев, и чувствительность биомассы к загрязнениям (особенно, к тяжелым металлам). Поэтому, можно считать это направление переработки ТБО перспективным, но оно нуждается в оптимизации.

Анализ рассмотренных выше четырех основных методов решения проблемы твердых бытовых отходов показал, что ни один из них не позволяет говорить о серьезном сокращении экологически негативного воздействия ТБО на окружающую среду (почву, воздух и водоемы). Любой из названных методов сопряжен с отчуждением больших земельных массивов, вызывает их деградацию. Становится очевидным, что необходим принципиально новый концептуальный подход к решению этой проблемы. По нашему мнению, таким принципиально новым подходом является создание Универсального Биоконцентра (УБК) по переработке ТБО и полный отказ от захоронения отходов на свалках или полигонах.

Схема такого комплекса представлена на рис.1.

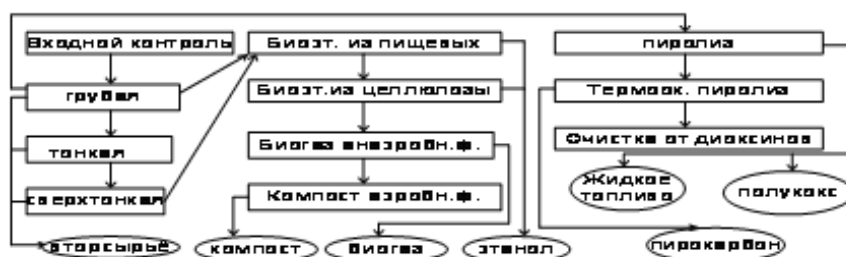


Рис. 1. Схема основных стадий переработки ТБО на Универсальном Биоконцентре (УБК) по переработке твердых бытовых отходов (ТБО).

Как видно из этой схемы, исходное сырье (несортированные твердые бытовые отходы) с помощью специальных мусоровозов (на 5 или 10 т) поступает в приемное отделение УБК, проходит входной контроль (радиологический и на содержание ртути) и затем поступает на переработку.

Весь процесс состоит из шести основных стадий:

1. Предобработка. Сырье проходит грубую, тонкую и сверхтонкую сортировки. В связи с большим количеством отходов все операции на этой стадии механизированы,

автоматизированы и роботизированы. Аналитический контроль также осуществляется в автоматическом режиме с использованием самых современных методов анализа и контроля. В результате на этом этапе из потока ТБО отбирается ценное вторсырье (бумага, картон, дерево, стекло, пластмассы, черные и цветные металлы и др.), оставшаяся органично-минеральная масса поступает на дальнейшую переработку.

2. Переработка пищевых отходов. Пищевые отходы (а это, в основном, крахмалсодержащие продукты) подвергаются

ферментативному процессу брожения по обычной традиционной технологии с использованием современного оборудования. При этом получается биоэтанол и спиртовая барда. Последнюю отжимают на центрифугах отстойного типа и водную фазу (фугат) возвращают в процесс на брожение исходного крахмалсодержащего сырья, содержащегося в ТБО, а влажный твердый остаток (жмых, биомасса) направляют на стадию получения биогаза.

3. Переработка целлюлозосодержащих отходов. Измельченное сырье (бумага, картон, древесина и т.п.) подвергается предварительной обработке (кислотной или ферментативной) с целью гидролиза полисахаридов целлюлозы до моносахаридов, которые уже затем сбраживают по обычной традиционной технологии получения гидролизного спирта. В этой части процесс схож с предыдущим. Целевыми продуктами являются биоэтанол, водный фугат и отработанная твердая фаза (жмых, биомасса). Жидкие и твердые отходы перерабатываются аналогично предыдущему этапу. Используемым отходом на этапах 2 и 3 является также газ брожения, который представляет собой диоксид углерода высокой чистоты и может быть использован для получения твердой углекислоты.

4. Получение биогаза. Исходным сырьем для этой стадии служит отработанная биомасса, полученная на этапах 2 и 3. Переработка включает в себя две операции:

а) анаэробный, термофильный процесс брожения органической части отходов в метантенках при 50°C в течение трех суток,

б) биodeградация остатка в аэробных условиях в специальном вращающемся барабане с регулируемой подачей воздуха при 30-35°C в течение трех суток.

Целевыми продуктами являются биогаз (с содержанием метана до 75%) и компост, который представляет собой ценнейшее органическое удобрение.

5. Термический пиролиз Исходным сырьем для этой стадии служат продукты органической природы (резина, автопокрышки, пластмассы, кожа, кости, органоминеральные вещества и т.п.), трудноподдающиеся утилизации. Это сырье получается в результате грубой, тонкой и сверхтонкой сортировок твердых бытовых отходов, поступающих на универсальный биокомплекс. Термический пиролиз осуществляется в специальной установке шахтного типа с движущимся теплоносителем без доступа воздуха при температуре до

900°C. Исходное сырье измельчается в дробилке, подсушивается и смешивается с циркулирующим теплоносителем, в качестве которого используется раскаленная зола со стадии термоокислительного пиролиза. Целевыми продуктами являются: пирогаз, содержащий метан, этан, этилен, водород и др., пиротопливо (смола, мазут) и полукокс. Пирогаз и пиротопливо используются для получения тепловой энергии в ТЭЦ, а полукокс направляется на термоокислительный пиролиз с целью получения энергии для собственных нужд (для термического пиролиза).

6. Термоокислительный пиролиз. Установка термоокислительного пиролиза тесно связана с агрегатом термического пиролиза по контуру циркулирующего теплоносителя, в качестве которого используются раскаленные частички золы и кокса. Работа установки основана на двухстадийной схеме. На первой стадии полукокс из рабочей камеры аппарата пиролиза подается в технологическую топку, где за счет частичного сжигания в сверхadiaбатическом режиме пылегазовый поток нагревается до температуры 1300°C. В топку подается воздух, обогащенный кислородом, и водяной пар. Затем в циклоне отделяются раскаленные твердые частицы золы и кокса, которые направляются в качестве движущегося теплоносителя в камеру термического пиролиза. Пылегазовый поток из циклона направляется на вторую стадию термоокислительного пиролиза, где полностью сгорает в топке котла за счет подачи дополнительного количества воздуха. Получаемая при этом тепловая энергия используется для технологических нужд и это является одним из главных целевых продуктов на этой стадии. Зола, получаемая при сжигании коксовой пыли в топке аппарата, отделяется в циклоне и после охлаждения поступает в шаровую мельницу, где перерабатывается в пирокарбон, который может использоваться при строительстве дорог и в химической промышленности. Отработанный газ для очистки от диоксинов и других токсичных веществ проходит трехступенчатую очистку:

– каталитическое окисление примесей над молибденовым катализатором,

– адсорбция примесей активированным углем,

– очистка газов в биоскруббере, орошаемым циркулирующим раствором, содержащим специальные микроорганизмы.

В результате обнаруживаемое содержание диоксинов в дымовых газах не превышает $2 \cdot 10^{-10}$ г/м³, что ниже ПДК.

Таким образом, на основании вышесказанного можно сделать вывод, что предлагаемая нами концептуальная модель переработки ТБО дает позитивный эффект: не содержит газовых, жидких, твердых отходов, опасных для окружающей среды и снимает

необходимость размещения их на полигонах или на несанкционированных свалках. Однако, при этом имеется и ряд негативных моментов. Сложность и разнонаправленность социальных, экологических и экономических результатов внедрения предложенной концепции, а также взаимосвязанность этих результатов можно выразить схематически следующим образом:

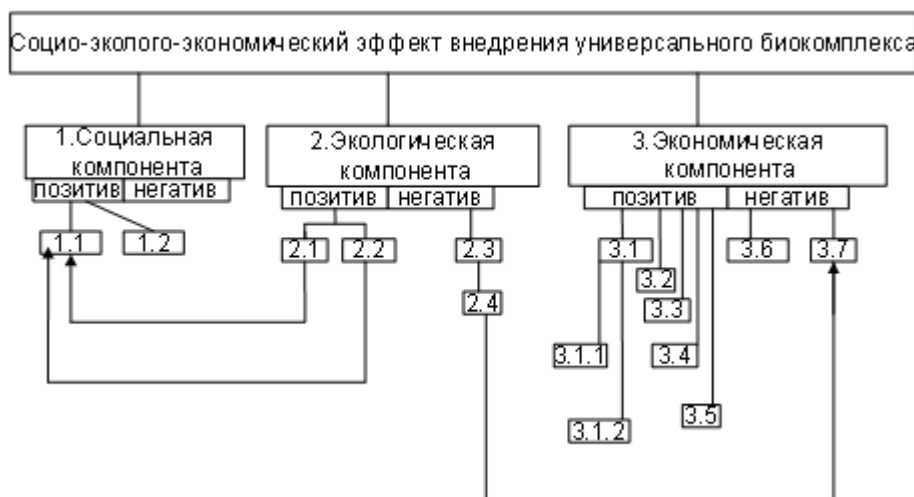


Рис. 2. Социо-эколого-экономический эффект внедрения Универсального Биоконплекса.

1.1-сокращение риска эпидемий среди населения в районах, прилегающих к полигонам; 1.2-улучшение показателей по видеоэкологии и повышение психологической комфортности проживания в регионах бывшего расположения полигонов;

2.1-сохранение поверхностных и подземных вод от загрязнения; 2.2-сохранение почвенного покрова от загрязнения; 2.3-увеличение потребности в электроэнергии для решения проблем ТБО; 2.4-появление дополнительных выбросов продуктов неполного сгорания при использовании дополнительной электроэнергии;

3.1-сокращение эколого-экономических издержек вследствие отсутствия необходимости строительства и ввода в эксплуатацию новых полигонов; 3.1.1-экономия средств, благодаря отсутствию необходимости капитальных затрат на строительство и выделение земель под новые полигоны; 3.1.2-экономия средств, благодаря отсутствию необходимости эксплуатационных расходов по содержанию нового полигона (оплата рабочей силы, платежи за аренду земли, за обслуживание техники (бульдозеры, автомашины, уплотнители, дождевальные машины и т.д.); 3.2-появление дохода от реализации вторсырья; 3.3-появление дохода от использования вторичных энергоресурсов (биогаз, биотопливо, биоэтанол); 3.4-сокращение расходов на борьбу с инфекционными эпидемиями; 3.5-увеличение рыночной стоимости жилья в регионах рекультивации земель при уничтожении ранее существовавших полигонов; 3.6-увеличение удельных капитальных затрат на создание и внедрение наукоёмкого оборудования для переработки ТБО; 3.7-появление расходов на дополнительную электроэнергию и платы за выбросы при ее использовании.

В заключение можно сказать следующее. Сбор ТБО, их транспортировка и переработка - это комплекс сложнейших социальных, экологических и экономических проблем, не нашедших до сих пор

оптимального решения. Сегодня интенсивно идет поиск в этом направлении, в частности, и посредством использования передовых химических технологий для переработки ТБО. Но этот процесс еще далек от завершения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кушхов, Х. Х. Управление отходами вчера и сегодня / Х. Х. Кушхов, В. Н. Лебедев // Твердые бытовые отходы. – 2006. – № 10. – С. 13–15.
2. Хасанов, М. Свалочный ресурс / М. Хасанов // Деловой экологический журнал. – 2005. – № 1 (10). – С. 23–26.
3. Кадыров, Д. Э. Методы переработки органических отходов / Д. Э. Кадыров // Твердые бытовые отходы. – 2006. – № 10 – С. 24–26.

4. Сапожникова, Г. П. Раздельный сбор мусора: проблемы и решения / Г. П. Сапожникова. – Пушкино. : Изд-во ISC, 2003. – 74 с.
5. Переработка твердых бытовых отходов. Т. 1 / Под ред. Д. Вилсона. – М. : Стройиздат, 1982, – 348 с.
6. Родионов, А. И. Технологические процессы экологической безопасности / А. И. Родионов, В. Н. Клушин, В. Г. Систер. – Калуга : Изд. Н. Ф. Бочкарёвой, 2007. – 800 с.

МАРКЕТИНГОВЫЙ МОНИТОРИНГ ИНТЕРНЕТ-РЕСУРСОВ БИОТЕХНОЛОГИЙ И ИНТЕРНЕТ-РЫНКА БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАЗРАБОТОК ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.А. Дёмчева, М.В. Цариковская, Е.И. Хабарова, В.Б. Люкманов

Степень «отражения» информации о биотехнологиях в Интернете варьируется для каждого отдельно взятого направления. Для одного из сегментов (рынка биотехнологических разработок экологического назначения) в 2002-2006 гг. был проведен маркетинговый мониторинг.

Электронные сети как инструмент для взаимодействия с информационным пространством вывели бизнес на новую ступень развития, позволив, с одной стороны, компаниям максимально охватить рыночные сегменты, а с другой – дать потребителям возможность донести до производителя сведения о своих предпочтениях [1]. Не осталась в стороне ни одна отрасль, сильно преобразуясь под воздействием инфокоммуникационных технологий, как на уровне предприятий, так и на уровне экономики в целом.

Значение инфокоммуникационных технологий только возрастает, что чрезвычайно актуализирует задачи научных разработок маркетинговой направленности в области Интернета [2].

Рынок биотехнологии в Интернете можно отнести к одной из самых неоднозначных отраслей. Степень развития этой отрасли в Интернете не одинакова и варьируется в зависимости от каждого отдельно взятого направления. Если говорить о биотехнологической отрасли в целом, то ее нельзя охарактеризовать как развитую, однако, ряд направлений выделяется из общей картины и обладает собственными уникальными решениями и технологиями. Одним из таких сегментов отрасли является рынок биотехнологических разработок экологического назначения, для которого в 2002-2006 гг. проводился маркетинговый мониторинг.

Мониторинг осуществлялся с помощью таких поисковых систем как Яндекс, Рамблер, Гугл, Апорт. В качестве объектов поиска были отобраны 45 ключевых слов, имеющих отношение к заданной тематике. Дополнительным условием поиска являлся просмотр как

минимум 70-100 первых ссылок, выдаваемых на запросы каждой используемой поисковой системой Интернета. Для удобства дальнейшего анализа вся найденная информация была классифицирована на 9 основных разделов: словари по биотехнологии, ведомственные информационные порталы по биотехнологии, отраслевые информационные порталы по биотехнологии, тематические web-сайты, конференции по биотехнологии, журналы по биотехнологии, фонды-грантодатели, ярмарки и выставки по биотехнологии, эколого-актуальные биотехнологические разработки.

В ходе мониторинга был собран значительный объем информации, который позволил провести анализ развития информационных ресурсов по биотехнологии и предложений экологической биотехнологии в Интернете в динамике за несколько лет.

Изменение каталога ресурсов биотехнологической отрасли за 2002-2006 гг. отражено в табл. 1.

Как видно, количество web-сайтов конференций, журналов, ярмарок и выставок, специализирующихся на предоставлении информации о рынке, возросло за 4 года в 2-3 раза. В то же время отраслевые и ведомственные информационные порталы до сих пор составляют в общей структуре меньшинство.

Различные биотехнологические направления имеют собственные решения в сети, но общими для всех них являются универсальные информационные решения, которые содержат материалы по различным направлениям рынка и ориентированы, как на специалистов рынка, так и на простых посетителей [4]. В основном, компании используют Интернет в презент-

тационных целях, т.е. для представления информации о своей деятельности, истории предприятия, планах дальнейшего развития и реструктуризации, производимой продукции, координатах и контактной информации. Полнота освещения этих вопросов и качество информации варьируются от сайта к сайту. Анализ показал, что наибольшее внимание

компаниям уделяют размещению на сайте информации общего характера о деятельности предприятия и выпускаемой продукции. Организация взаимодействия с поставщиками и потребителями, организация информационной поддержки закупки и сбыта продукции, организация работы со средствами массовой информации развиты значительно слабее.

Таблица 1. Количественные показатели информационных ресурсов биотехнологической направленности на российском Интернет-рынке.

№№ п/п	Информационные ресурсы	Количество web-сайтов	
		2002 год [3]	2006 год
1.	Интернет-словари	2	6
2.	Ведомственные информационные порталы	1	1
3.	Отраслевые информационные порталы	1	1
4.	Тематические web-сайты	21	40
5.	Web-сайты конференций	4	11
6.	Web-сайты журналов	11	25
7.	Web-сайты фондов-грантодателей	13	24
8.	Web-сайты ярмарок и выставок	9	25
9.	Web-представительства	66	208

Помимо создания собственных сайтов, многие разработчики пользуются услугами специально созданных решений. По количеству таких решений биотехнологию нельзя отнести к лидирующим отраслям. Однако уже сейчас можно отметить ряд проектов, которые позволяют компаниям взаимодействовать друг с другом посредством Интернета. Так, почти 40% разработчиков, не имеющих собственного сайта, пользуются услугами арендуемых площадок и размещают там

информацию о своих разработках.

Что касается конкретно биотехнологий экологического назначения, то данное направление в российском Интернете лидирует. Возможно, это связано со стремительным ростом и развитием данной отрасли в России в целом. Маркетинговые исследования российского интернет-рынка биотехнологических разработок, ориентированных на решение экологических проблем, отразили их динамику с февраля 2002 года по май 2006 года (рис.1).

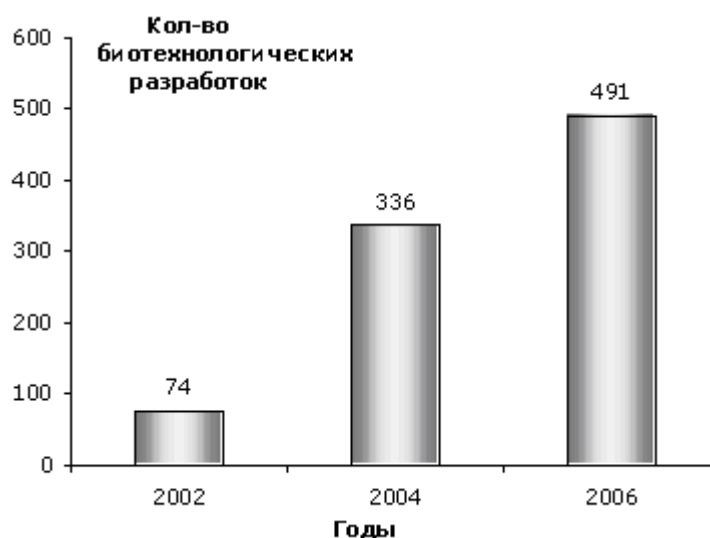


Рис.1. Динамика эколого-актуальных биотехнологических разработок на российском интернет-рынке

По-видимому, предложения порождаются спросом. При этом даже можно допустить, что мотив конкретного запроса не имеет значения. Чей бы интерес – бизнесмена, журналиста, студента, ученого, сотрудника неправительственной или государственной организации, или просто гражданина, – не стоял за конкретным запросом, общее увеличение их количества свидетельствует, что экологическая информация (в частности, эколого-актуальные биотехнологические разработки) является важной с точки зрения большого количества независимо действующих специалистов [5].

Ассортимент биотехнологических разработок по решению экологических проблем, выявленных в Интернете за период с февраля 2002 по май 2006 года, представлен в табл. 2.

Анализ альтернативных путей решения экологических проблем, представленных в Интернете, показал, что количество подходов, использующих потенциал биологических объектов для снижения и ликвидации негативных последствий антропогенной деятельности на базе традиционного и специального оборудования, составляет значительную цифру, уже начиная с 2002 года (табл. 3).

Таблица 2. Качественная и количественная характеристики эколого-актуальных биотехнологических разработок в Интернете в 2002-2006 гг.

Эколого-актуальные биотехнологические пути решения экологических проблем	Кол-во проектов		
	2002 год [3]	2004 год [3]	2006 год
Увеличение добычи минеральных ресурсов	2	7	8
Переработка органических отходов в биогаз	7	22	62
Переработка органических отходов в жидкое топливо	1	1	7
Переработка органических отходов в сырье для промышленных отраслей	0	0	2
Переработка органических отходов в белковый концентрат	4	7	10
Переработка органических отходов в питательные среды и ветеринарные препараты	1	1	5
Переработка органических отходов в биоудобрения	3	28	39
Трансформация органических отходов в компост	7	33	40
Комплексная переработка (ликвидация) твердых бытовых отходов (ТБО)	0	1	3
Получение зоогумуса	0	0	2
Биохимическая очистка почв	10	33	52
Биологическая рекультивация почв	3	15	18
Микробиологическая очистка газовоздушных выбросов	2	11	18
Биохимическая очистка сточных вод	23	97	121
Биомониторинг	11	45	69
Повышение устойчивости и повышение урожайности сельскохозяйственных культур	0	11	11
Борьба с биоповреждениями	0	24	24
Итого:	74	336	491

Объективности ради следует заметить, что значительное превышение в Интернете биотехнологических решений над техническими обусловлено, скорее всего, процессом оперативного занятия новой информационной ниши «всемирной паутины» более поздними разработками новых технологий.

Количество разработчиков эколого-актуальных биотехнологий растет год от года. Подавляющее большинство предлагает одно-два решения, но есть и такие, у которых число разработок достигает 6 и более (рис.2).

Причем, если для большинства отраслей

характерно присутствие в Интернете только московских компаний, то на данном рынке присутствует большое количество региональных предприятий.

Предполагается, что обозначившиеся в последнее время макроэкономические тенденции, свидетельствующие о кардинальных изменениях, происходящих в современном бизнесе, особенно в том, что касается стиля общения фирм со своими клиентами, партнерами и общественностью, проявятся вскоре в более полном использовании компаниями средств и возможностей Интернета.

Таблица 3. Количественная характеристика эколого-актуальных разработок в Интернете в 2002-2006 гг.

Проекты решения экологических проблем	2002 год [3]		2004 год [3]		2006 год	
	Кол-во	%	Кол-во	%	Кол-во	%
Всего, в т.ч.	103	100	542	100	750	100
биотехнологические	74	72	336	62	491	65
технические	29	28	206	38	259	35

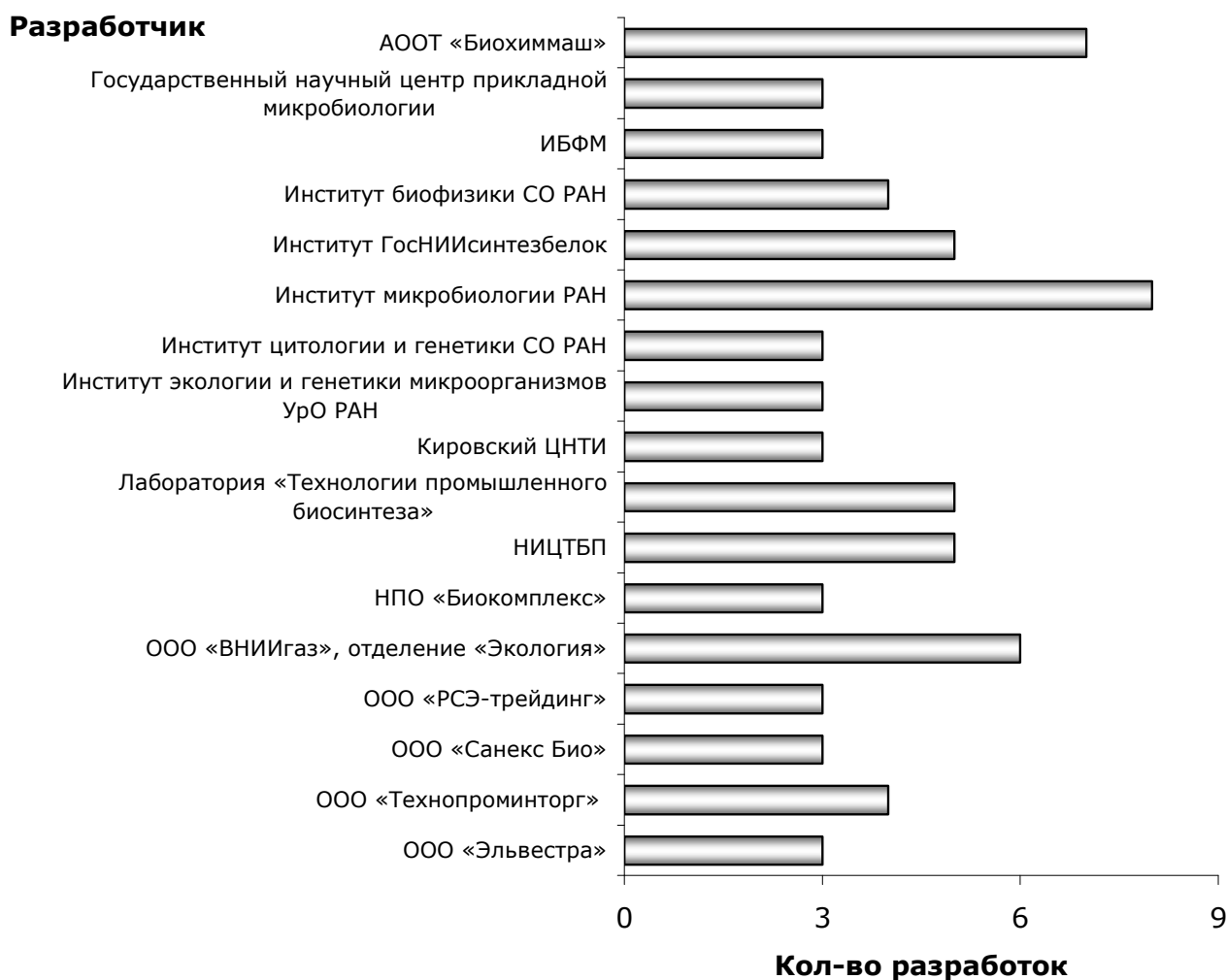


Рис.2. Количество эколого-актуальных биотехнологических разработок, заявленных в Интернете указанными разработчиками

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кравченко, Т. К. Инфокоммуникационные технологии управления предприятием: / Т. К. Кравченко, В. Ф. Пресняков. – М. : ГУ ВШЭ, 2003. – 272 с.
2. Бурчаков, Р. Г. Комплекс маркетинга в Интернете / Р. Г. Бурчаков // Практический маркетинг. – 2006. – № 12 (118). – С. 6–12.
3. Дёмчева, Е. Динамика развития информационных ресурсов биотехнологической направленности и предложений по эколого-актуальным биотехнологиям в Интернете / Е. Дёмчева, Е. Хабарова // Практический маркетинг. – 2005. – № 2 (96). – С. 35–40.
4. Дёмчева, Е. А. Интернет-маркетинговое обеспечение промышленных предприятий информацией об эколого-актуальных биотехнологиях / Е. А. Дёмчева, Е. И. Хабарова, В. Б. Люкманов // Устойчивое развитие и экологический менеджмент. Вып. 1 : материалы Междунар. конф., СПб. – СПб, 2005. – С. 277–283.

5. Карпов, А.С. Использование средств Интернет для мониторинга эффективности экологической политики / А. С. Карпов, М. Ю. Щелгачева // На пути к устойчивому развитию. – 2006. – № 33. – С. 25–27.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, РАЗРАБОТАННЫЕ В МИТХТ

А.Л. Таран, Е.В. Долгалёв, А.Ю. Холин

В работе представлены наиболее современные и востребованные промышленностью способы производства технологически и экологически безопасных азотсодержащих минеральных удобрений. Это производство известково-аммиачной селитры (CAN), «догранулированного» карбамида для внутрипочвенного внесения и эффективного тукосмещения, капсулированных NK, NS, NPK удобрений с регулируемым выделением целевых компонентов и др.

Анализ источников потерь и нерационального использования традиционных азотсодержащих удобрений в сельском хозяйстве и связанного с этим экологического ущерба позволяет разработать технологии получения экологически более безопасных азотсодержащих минеральных удобрений. Наиболее значимыми составляющими потерь азотсодержащих удобрений являются: вымывание и нитрификация (до 50-70%), а также потери при транспортировке, хранении и внесении в почву (до 10%) [1]. Кроме экономического данная проблема имеет экологический аспект, связанный с попаданием удобрения в поверхностные и грунтовые воды, накоплением нитритов и нитратов в растениях из-за их нерационального питания на различных стадиях роста и «зарастанием» ливневых канализаций крупных городов [2].

В работах Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ) показано, что увеличение статической прочности и размера гранул в 1.5-2 раза и пролонгированное (в соответствии с фазами развития растения) выделение азотной и калийной составляющих снижает упомянутые потери и негативный эффект, наносимый ими экосистеме (почва (вода) – растение – человек) в 1.5-3 раза. Например, при использовании запатентованных нами укрупнённых (диаметром до 5-6 мм) капсулированных гранул азотсодержащих удобрений для внутрипочвенного внесения (в частности, капсулированных NK – удобрений для защищенного грунта [1, 2]) удаётся создать взаимосвязанную систему «растение – источник удобрений и микроэлементов», обеспечивающую требуемое

растению выделение целевых компонентов. При этом потери удобрения минимальны, обеспечивается рост урожайности до 15%, продукция растениеводства содержит лишь следы нитратов, нитритов и имеет оптимальное соотношение микроэлементов [3].

В случае широкого внедрения предлагаемых [3] технологий можно экономить от 10 до 30% производимых в России азотсодержащих удобрений. Это кроме экономического эффекта приводит к снижению нагрузки на экосистему, ибо производство удобрений связано с энерго- и ресурсозатратами и вносит существенный «вклад» в загрязнение воздушного бассейна. Почва и водоёмы загрязняются отвалами из твёрдых отходов производства NPK удобрений (фосфогипсом, конверсионным мелом). Значительно тепловое «загрязнение» атмосферы и потребление энергии (прежде всего природного газа) [3]. Негативное экологическое воздействие можно снизить на 10-30% при производстве гранул повышенной статической прочности (без дефектов в виде усадочного канала на поверхности), укрупнённого, близкого к монодисперсному грансостава, пригодных для внутрипочвенного внесения, в том числе в капсулированном виде [3, 4]. Эти задачи были решены одним из авторов сообщения в МИТХТ и его коллегами в ГИАПе в ходе проводимых последние 25 лет совместных работ [3, 4].

Прежде всего в начале 1980-х годов решалась задача укрупнения грансостава, снижения его полидисперсности и увеличения статической прочности гранул азотсодержащих удобрений (NH_4NO_3 , карбамида, NPK, и NP -удобрений), производимых в

грануляционных башнях. Первые два вопроса были быстро разрешены за счёт строительства грануляционных башен с увеличенной рабочей высотой (агрегаты АС-72, $H_p=50$ м в производстве аммиачной селитры, агрегаты с $H_p=50$ и 80 м в производствах карбамида) и с использованием диспергаторов расплава с вибораспадом его струй. Увеличения статической прочности и выхода гранул без усадочных каналов на поверхности, повышения их устойчивости к циклам нагрев ↔ охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$ мы добились использованием добавок (модификаторов), вводимых в жидком (в виде водных растворов) и твердом мелкодисперсном состоянии в расплав (раствор) удобрения с целью изменения кинетических параметров кристаллизации расплава и полиморфных превращений в кристаллической фазе.

Этой работе предшествовали теоретические и экспериментальные исследования по кинетике кристаллизации и полиморфных превращений, создание математических моделей и экспериментальные исследования процессов гранулирования кристаллизацией капель расплавов [3].

В качестве модификаторов нами предложены композиции из уже используемых промышленностью минеральных удобрений добавок (магнезиально-железистая, модификатор с повышенным содержанием сульфата аммония, карбамид-формальдегидный модификатор, обработанные ПАВ пылевидные частицы того же удобрения и др.) [2, 3]. Модификаторами могут быть любые пылевидные продукты, обработанные запатентованным нами методом физического акти-

вирования, т.е. смешением их с раствором (расплавом) или твёрдым удобрением при совместном измельчении до размера 20-60 мкм. При этом в порах носителя, неплавящегося (нерастворяющегося) в перегретом расплаве удобрения, содержатся в большом количестве центры кристаллизации требуемой кристаллической модификации [2, 3]. Нами предложен и запатентован также метод химического активирования модификаторов, когда в ходе обменной химической реакции в расплаве удобрения образуется мелкодисперсный твердый носитель, содержащий в порах центры кристаллизации удобрения [2, 3]. С помощью этих модификаторов удалось повысить статическую прочность и выход гранул без усадочных каналов для аммиачной селитры и карбамида не менее, чем в 2 раза, сделать гранулы NH_4NO_3 устойчивыми к термическим циклам нагрев ↔ охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$. Однако гранулированием в башнях получать продукт, пригодный для внутрисочвенного внесения и эффективного капсулирования тонкими полимерными покрытиями невозможно.

Оценка себестоимости аммиачной селитры и известково-аммиачной селитры на основе доломита и конверсионного мела позволила оценить сроки окупаемости предлагаемой реконструкции агрегатов АС-60 и АС-72 (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение себестоимости аммиачной и известково-аммиачной селитры (расчет на 1 тонну готового продукта).

Наименование продукта	Себестоимость 1 тонны, руб.	Разница в себестоимости, руб.
Аммиачная селитра	943	192
ИАС с использованием доломита	751	
Аммиачная селитра	943	276
ИАС с использованием конверсионного мела	667	

На основе проведенных работ создан типовой проект данной технологии, рассчитанный на производительность одной грануляционной башни $\sim 30 \div 50$ т/час. Стоимость реконструкции ~ 40 -100 млн. руб. Окупаемость с начала производства – 2-4 мес.

Окупаемость обеспечивается, даже по грубым подсчетам, за счет меньшей себестоимости. Себестоимость ниже на $\sim 26\%$ за счет

содержания наполнителя (доломит, мел или известняк), что при цене аммиачной селитры ~ 3000 -3500 руб. за тонну и, принимая цены на CAN и аммиачную селитру равными, составляет выигрыш ~ 800 -900 руб. При неуплате пошлины (~ 1400 руб./тонна) введенной на ввоз аммиачной селитры в страны ЕС оценочная выгода составит ~ 2200 -2300 руб./тонну или, при производительности ~ 300000 т/год, ~ 650 -700

млн. руб./год.

Нами установлено, что для получения высококачественных капсулированных гранул последняя должна быть прочной (не менее 1500 – 2000 г/гранулу), не содержащей пылевидных частиц, для аммиачной селитры и удобрений на её основе она должна быть устойчивой к термическим циклам нагрев↔охлаждение $-20^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 60^{\circ}\text{C}$, быть достаточно крупной (диаметром не менее 3-5 мм), иметь сферическую форму и гладкую (без дефектов, трещин и шероховатостей), хорошо смачиваемую расплавом (раствором) капсулянта поверхность. Такая гранула и без капсулирования является удовлетворяющим всем современным требованиям продуктом для внутрипочвенного внесения. Применяемые в промышленности методы гранулирования не обеспечивают выполнение этих требований.

Нами предложено [3] для достижения поставленной цели «догранулировать» выпускаемые (прежде всего в гранбашнях) гранулы NH_4NO_3 и карбамида окатыванием их расплавом с запатентованными нами добавками. При этом расплав с добавками может служить связующим для «накатываемой» мелкодисперсной составляющей при получении многокомпонентных, многослойных укрупнённых гранул. Снимаются также ограничения на использование компонентов, реагирующих с расплавом [4]. Во всех случаях улучшаются традиционные показатели качества гранул и появляется возможность гибкого изменения их состава (варьирование соотношения питательных компонентов, введение микроэлементов, ростовых веществ, ингибиторов нитрификации и дезинфектантов). Это обеспечивает полифункциональность удобрений, улучшение их «усваиваемости» растением, снижение потерь удобрений, а в конечном итоге повышение урожайности экологически чистой продукции, снижение негативной экологической нагрузки в системе почва (вода) – растение – человек (животное).

Ещё большего эффекта можно добиться сочетанием внутрипочвенного внесения с капсулированием гранул (в том числе тонкими не более 1-2% об. водоустойчивыми оболочками из хорошо деформируемых в почве полимеров: композиции полиэтиленовых восков, смеси полиэтилена низкой плотности и полигидроксипропиридата и других предложенных нами композиций [2, 3]).

Технологически несложно, экологически безопасно, а, следовательно, более перспек-

тивно нанесение на гранулы расплавов капсулянтов с целью получения азот-содержащих удобрений пролонгированного действия. Применительно к карбамиду, NK, NP, NPK – удобрениям нами предложены и апробированы расплавы разлагающихся в почве композиций на основе полиэтиленовых восков, а также капсулирование расплавом серы с повышенным содержанием полимерной серы, что по сравнению с продуктом «Gold-N», выпускавшимся фирмой «ICI», позволило при одинаковых скоростях растворения снизить расход капсулянта в 3-4 раза (с ~20% об. до 6-8%) [1-3]. Разработана технология получения медленно действующего NK – удобрения состава ($\text{N}_2 : \text{K}_2\text{O} = 1:1.6$ мольн.) для защищенного и открытого грунта под овощные культуры. Для изменения соотношения скоростей выделения компонентов в расплав (раствор) капсулянта вводили мелкодисперсные (20-40 мкм) частицы неорганических наполнителей, концентрацией которых регулировали селективность покрытия [1, 3]. Большая селективность достигнута при предварительной обработке частиц наполнителя холодной ($780-950^{\circ}\text{C}$) плазмой на СВЧ – плазматроне и при использовании свежеразмолотых частиц, видимо, за счет эффекта механоактивации [1, 3]. Скорость выделения питательных компонентов меняли и за счёт создания многослойных гранул, слоёв удобрений в которых отделены друг от друга капсулирующими оболочками (табл. 1) [3]. Применительно к капсулированию растворами капсулянтов были предложены, изучены и запатентованы совмещённые процессы гранулирования и капсулирования [1, 3]. Расплав удобрения диспергировали на капли, кристаллизующиеся в потоке жидкого, кипящего, паро-капельного капсулянта. Гранулы, «захватывающие» ~ 6% масс, раствора капсулянта, отделяли в нижней части аппарата от раствора капсулянта. Частично капсулированные гранулы поступали в барабанный аппарат, где завершался процесс капсулирования. Испарение растворителя осуществляли за счёт тепла кристаллизующихся капель расплава. Его пары улавливали конденсацией и возвращали на растворение новых порций капсулянта. Резкого снижения (~2 раза) расхода капсулянта за счёт повышения качества покрытия можно добиться, если совместить «первичное» капсулирование с гранулированием в раствор капсулянта с инициированной (радиационной) полимеризацией паров мономера [1, 3].

Технологически наиболее опасной является аммиачная селитра и NPK удобрение на её основе (нитрофоска). Аммиачная селитра является слабым взрывчатым веществом, с отсутствующим кислородным балансом, который несложно восстановить, добавив в неё ~ 6% масс. углеводородной составляющей. Аммиачная селитра входит в состав большинства промышленных взрывчатых веществ. Поэтому заводы начинают уделять внимание организации выпуска аммиачной селитры с пониженным с 34.2 до максимум 28% масс. азота. Поэтому заводами делаются попытки организации на базе существующего производства аммиачной селитры выпуска её с пониженным содержанием азота. Для этого используют добавление мела, известняка, доломита, сульфата и нитрата калия, сульфата аммония и различных вариантов фосфорной составляющей в расплав NH_4NO_3 . Такие удобрения не только технологически, но и экологически более безопасны и агрохимически эффективны. Заводы стремятся производить эти удобрения в существующих гранбашнях.

Как показали проведенные нами исследования, такой путь не является лучшим ни с экологической, ни с экономической, ни с технологической точек зрения. Он не

обеспечивает гибкой переналадки производства на различные наполнители и повышенного качества продукта.

Предложенный нами способ «догранулирования» решает все упомянутые проблемы и позволяет не только параллельно сохранить производство аммиачной селитры, но и гибко регулировать соотношение произведённого продукта с обычным 34.2% масс. и пониженным < 28% масс содержанием азота. Кроме того, с использованием предложенных добавок [1, 3] мы получаем продукт требуемого грансостава, повышенной прочности и устойчивости к термическим циклам нагрев ↔ охлаждение (в том числе гранулы, пригодные для внутрипочвенного внесения и капсулирования) [3, 4].

Изложенное показывает, что практически созданы теоретические и технологические основы для решения межотраслевой задачи производства и агрохимического использования технологически безопасных удобрений, обеспечивающих создание взаимосвязанной системы «растение – источник питательных веществ и стимуляторов роста» и позволяющих решить большинство экологических и экономических проблем производства и применения азотсодержащих минеральных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Таран, А. Л. Эффективные технологии капсулирования гранул азотсодержащих удобрений / А. Л. Таран // Хим. промышленность сегодня. – 2003. – № 7. – С. 5–10.
2. Таран, А. Л. Технологии капсулирования гранул азотсодержащих удобрений, как способ снижения экологической нагрузки от их применения / А. Л. Таран // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 3. – С. 41–43.
3. Таран, А. Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков : автореф. дисс...докт. техн. наук : 05.17.08 / Таран Александр Леонидович. – М., 2001. – 50 с.
4. Olevsky, V. M. Prospective methods of production of slow-rheas capsulated fertilizers wits regulable nutrient release / V. M. Olevsky, A. L. Taran, M. K. Rustambekov // Mat. IFA Technical Conferenze, Амман (Иордания), October 1994. – Амман, 1994. – P. 207–227.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА И ПЕРФТОРБЕНЗОЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В.И. Жучков, А.В. Анисимов, С.А. Решетов, П.Г. Румянцев,
А.К. Фролова

Получены экспериментальные зависимости давления насыщенного пара от температуры для чистых диметилсульфоксида и перфторбензола в диапазоне температур, соответствующем экстрактивной ректификации при атмосферном давлением.

Экспериментальные значения давления насыщенного пара чистого вещества $P_i^0(T)$ при различных значениях температуры (T) используются для определения коэффициентов уравнений, предназначенных для расчета этой характеристики в широком температурном диапазоне. На их основе можно получать значения теплоты испарения и конденсации индивидуальных веществ как функции температуры. Эмпирические зависимости $P_i^0(T)$, хорошо описывающие экспериментальные данные, могут быть использованы для поиска точек Банкрофта, которые являются достаточным условием существования азеотропов в бинарных смесях. Наконец, надежные зависимости $P_i^0(T)$ позволяют на основе данных по парожидкостному равновесию вычислять значения коэффициентов активности компонентов в смесях γ_i и относительные летучести α_{ij} по известным соотношениям:

$$\gamma_i = \frac{x_i P_i^0(T)}{y_i P_{\text{общ}}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{P_i^0(T) \gamma_i}{P_j^0(T) \gamma_j},$$

где x_i и y_i – мольная доля компонента с номером i в жидкости и паре, соответственно; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в системе. Информация, получаемая на основе экспериментальных данных о давлении насыщенного пара чистого вещества, может потребоваться и при решении других задач.

Целью настоящей работы было получение данных по давлению паров чистых диметилсульфоксида (ДМСО) и перфторбензола (ПФБ) при различных температурах. Эти данные необходимы для проверки различных вариантов технологических схем ректификации для разделения бинарной смеси бензол – перфторбензол, в которой присутствуют два азеотропа [1]. При этом

диметилсульфоксид предполагается использовать в качестве разделяющего агента.

Материалы

ДМСО, марки «химически чистый», произведен на Шосткинском заводе химических реактивов. Для дополнительной очистки он выдерживался под щелочью около 12 часов, затем перегонялся на лабораторной ректификационной колонке эффективностью 12 теоретических тарелок при остаточном давлении 2 – 3 мм рт. ст. [2]. Содержание основного вещества – 99.9%.

ПФБ, произведенный ЗАО «П и М инвест» г. Москва, с заявленной чистотой 99.9 %, использовался без дополнительной очистки.

В табл. 1 сопоставлены плотности и показатели преломления использованных веществ, найденные в литературе и определенные экспериментально при температуре 20°C.

Таблица 1. Свойства веществ.

Вещество	Плотность, г/см ³		Показатель преломления	
	эксп.	[3]	эксп.	[3]
ДМСО	1.099	1.1005	1.4770	1.4795
ПФБ	1.624	1.6184	1.3747	1.3777

Анализ примесей в ДМСО и ПФБ проводился методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет-100» с детектором катарометром. Содержание воды (примеси, сильно искажающей истинные значения температуры кипения) в ДМСО и ПФБ, найденное по методу внутреннего стандарта, не превышало 0.1 % масс. В качестве стандарта использовался абсолютный *n*-бутанол.

Эксперимент

Опыты проводились на модифицированном А.С. Мозжухиным циркуляционном приборе Свентославского в изо-

барических условиях [4]. Заданное давление в нем поддерживалось с помощью автоматического маностата, разработанного на кафедре «Химии и технологии основного органического синтеза» МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Таблица 2. Зависимость давления паров диметилсульфоксида от температуры.

$T_{\text{экс}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{экс}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{экс}} - P_{\text{расч}}$
80.3	12.50	12.76	-0.26
86.0	16.75	17.32	-0.57
96.9	30.00	29.80	0.20
102.5	40.00	38.62	1.38
107.0	50.00	47.14	2.86
120.0	80.50	80.60	-0.10
125.95	100.00	101.19	-1.19
130.9	120.00	121.32	-1.32
137.7	152.50	153.97	-1.47
143.0	182.50	183.91	-1.41
146.0	202.50	202.75	-0.25
151.9	243.00	244.16	-1.16
156.5	281.25	280.75	0.50
159.0	302.00	302.32	-0.32
Средние погрешности:		абсолютная 0.93 относительная 1.45%	

Температура регистрировалась электронным термометром фирмы «Hucers Electronics GmbH». Давление измерялось с точностью 0.05 мм рт. ст., точность измерения температуры была 0.1°C . Управление прибором в процессе проведения экспериментов осуществлялось автоматизированной системой научных исследований (АСНИ). Экспериментальные данные приведены в табл. 2 и 3. Там же помещены расчетные значения давлений и разности между экспериментальными и расчетными значениями.

Измерения давлений насыщенного пара ДМСО были прекращены при 159°C , т.к. уже при 156°C стали наблюдаться первые признаки его разложения, выражающиеся в появлении желтоватой окраски вещества. На рис. 1 приведены зависимости давления насыщенных паров ДМСО и ПФБ от

температуры, рассчитанные по уравнению Антуана (сплошные линии). Маркерами на графике обозначены величины, полученные экспериментально.

Обработка данных

Зависимость давления паров чистых ДМСО и ПФБ от температуры была аппроксимирована с помощью уравнения Антуана, которое в настоящее время является одним из наиболее употребительных:

$$\lg P = A - \frac{B}{T + C}$$

где $\lg P$ – десятичный логарифм давления паров чистых веществ (давление измерялось в мм ртутного столба), T – температура в градусах Цельсия. Это уравнение было выбрано потому, что содержит всего три параметра и при этом дает хорошее согласие с экспериментальными данными в широком диапазоне температур. Значения констант уравнения Антуана приведены табл. 4, а рассчитанные с этими значениями величины давлений присутствуют в таблицах 2 и 3.

Таблица 3. Зависимость давления паров перфторбензола от температуры.

$T_{\text{экс}},$ $^\circ\text{C}$	$P_{\text{экс}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{экс}} - P_{\text{расч}}$
23.8	80.0	81.44	-1.44
27.8	100.0	99.07	0.93
36.5	150.0	148.03	1.97
43.4	200.0	199.17	0.83
48.95	250.0	249.67	0.33
53.75	300.0	301.00	-1.00
57.9	350.0	351.70	-1.70
61.5	400.0	400.85	-0.85
64.75	450.0	449.63	0.37
67.8	500.0	499.45	0.55
70.7	550.0	550.65	-0.65
73.3	600.0	599.88	0.12
75.8	650.0	650.31	-0.31
78.55	710.0	709.44	0.56
80.8	760.0	760.78	-0.78
Средние погрешности:		абсолютная 0.83 относительная 0.41%	

Таблица 4. Значения параметров уравнения Антуана.

Вещества	A	B	C
Перфторбензол	6.432233	943.0724	184.7811
Диметилсульфоксид	6.197741	1083.627	132.5117

Выводы

Анализ полученных результатов показывает, что лабораторное оборудование, оснащенное АСНИ «Фазовые равновесия и

лабораторная ректификация», позволило заметно повысить точность экспериментов за счет устранения ошибок, связанных с индивидуальными особенностями экспери-

ментатора и применения в установке высокоточных электронных датчиков температуры. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных подтверждает правильность выбора для описания зависимости $P_i^0(T)$ уравнения Антуана. Во всем диапазоне температур относительная погреш-

ность измерения давления не превышает 1.5%. Это позволит получать надежные значения коэффициентов активности компонентов для всех бинарных пар смеси бензол-ПФБ-ДМСО, что необходимо для адекватного описания парожидкостного равновесия для этой смеси и выбора схемы для ее разделения.

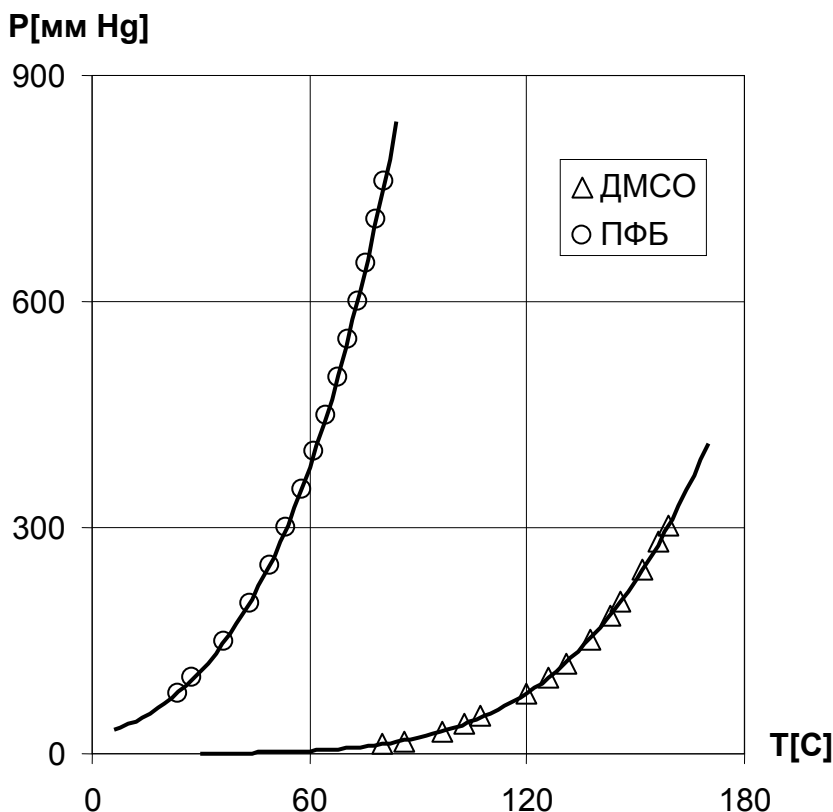


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров ДМСО и ПФБ от температуры.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х частях. / С. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 663 с.
2. Даванков, В. А. Лигандообменная хроматография / В. А. Даванков, Дж. Навратил, Х. Уолтон. – М. : Мир, 1989. – 294 с.
3. Крестов, Г. А. Физико-химические свойства бинарных растворителей / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. – Л. : Химия, 1988. – 688 с.
4. Анисимов, А. В. Экспериментальное изучение равновесия жидкость-пар с помощью автоматизированной системы / А. В. Анисимов, Т. В. Челюскина. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 39 с.

КОНТАКТНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОХЛАЖДЕННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Г.А. Носов, Г.А. Кесоян, Д.А. Попов

Предложен и теоретически проанализирован новый вариант контактной кристаллизации с использованием охлажденных растворителей, который позволяет исключить загрязнение продуктов разделения хладагентами и упростить его аппаратное оформление.

Контактная кристаллизация является одним из методов фракционной кристаллизации. Она довольно широко применяется для выделения веществ из их растворов и для разделения различных смесей [1–3]. Этот метод позволяет существенно повысить интенсивность процесса охлаждения и исключить образование кристаллов на охлаждаемых поверхностях. В известных методах контактной кристаллизации в качестве хладагентов чаще всего используются охлажденные жидкости и сжиженные газы. Недостатком данного процесса является возможность загрязнения продуктов разделения хладагентами. Этот недостаток может быть устранен при использовании предлагаемого нами нового метода контактной кристаллизации веществ с использованием в качестве хладагента охлажденного растворителя. Принципиальная схема метода представлена на рис. 1 а. На рис. 1 б показано его изображение на диаграмме равновесия фаз применительно к разделению эвтектикообразующих смесей.

Исходный раствор F с концентрацией x_F растворенного вещества A и с температурой t_F на стадии кристаллизации K_p смешивается с чистым растворителем P , охлажденным в теплообменнике T от температуры t_{p0} до температуры t_p . В результате такого смешения температура получаемой смеси t_{ϕ} может оказаться ниже температуры насыщения получаемого раствора C и в системе произойдет процесс кристаллизации. После разделения полученной суспензии на стадии сепарации Φ получается кристаллическая фаза K с концентрацией x_K и маточник M с концентрацией x_M .

Количество получаемой кристаллической фазы K и маточника M , очевидно, будет зависеть от соотношения масс смешиваемых потоков F и P , температур t_F и t_p , концентрации исходного раствора x_F и теплофизических свойств разделяемой смеси

(раствора). При малых удельных расходах растворителя и высоких температурах t_F и t_p система может не достичь насыщенного состояния, и не будет происходить образование кристаллической фазы.

Анализ рассматриваемого процесса контактной кристаллизации показал, что при постепенном добавлении холодного растворителя к исходному раствору F имеет место две стадии: простое охлаждение раствора до его насыщения (линия FV) и охлаждение, сопровождающееся кристаллизацией растворенного вещества (линия VC). Рассмотрим более подробно эти стадии.

Исходный раствор F с концентрацией растворенного вещества A , равной x_F на стадии простого охлаждения, смешивается с холодным растворителем P . Материальный баланс такого процесса описывается уравнением

$$Fx_F + Px_p = (F + P)x, \quad (1)$$

где x_p – содержание растворенного вещества в растворителе P ; x – содержание растворенного вещества в получаемом растворе.

Если процесс осуществляется с использованием чистого растворителя, то $x_p = 0$. Тогда из уравнения (1) получается следующая зависимость для определения концентрации получаемого раствора

$$x = \frac{F}{F + P} x_F = \frac{x_F}{1 + a}, \quad (2)$$

где $a = P/F$ – относительный расход охлажденного растворителя

Температуру получаемого раствора на стадии простого смешения t можно определить, используя уравнение теплового баланса данной стадии

$$Fc_F t_F + Pc_p t_p = (F + P)ct, \quad (3)$$

где c_F, c_P, c – теплоемкости исходного раствора, растворителя и получаемого раствора;

t_F – температура исходного раствора; t_P – температура охлажденного растворителя.

Используя понятие относительного расхода охлажденного растворителя, уравнение (3) можно представить в следующем виде

$$c_F t_F + a c_P t_P = (1 + a) c t \quad (4)$$

Из уравнения (4) можно определить температуру получаемого раствора

$$t = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1 + a) c} \quad (5)$$

Заметим, что теплоемкость получаемого раствора зависит от его состава x . Величину c можно определить, используя правило аддитивности

$$c = c_A x + c_P (1 - x) \text{ или} \\ c = c_P - (c_P - c_A) x, \quad (6)$$

где c_A – теплоемкость растворенного вещества A .

С учетом зависимостей (2) и (6) выражение (5) будет иметь вид:

$$t = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1 + a) c_P - (1 + a) (c_P - c_A) x} = \\ = \frac{c_F t_F + a c_P t_P}{(1 + a) c_P - (c_P - c_A) x_F} \quad (7)$$

При анализе рассматриваемого процесса возникает задача определения расхода охлажденного растворителя a_n , при котором получаемый раствор достигает насыщенного состояния. Эта задача может быть решена при совместном рассмотрении зависимости (7) с уравнением, описывающим кривую растворимости компонента A в растворителе B

$$x_n = f(t_n) \quad (8)$$

Если уравнение (8) представляет собой простую функцию, то задача по определению расхода охлажденного раствора a_n , необходимого для достижения насыщенного состояния, может быть решена с получением аналитических зависимостей. В противном случае такая задача может быть решена численными методами.

Рассмотрим частные случаи решения задачи определения величины a_n . Если кривая растворимости (линия ликвидуса) разделяемой смеси близка к прямой, то зависимость равновесной концентрации (концентрации насыщения) от температуры можно описать уравнением

$$x_n = b + p t_n \text{ или } t_n = \frac{x_n - b}{p}, \quad (9)$$

где x_n – концентрация насыщенного раствора при температуре t_n ; b и p – постоянные коэффициенты, характерные для рассматриваемой системы.

При достижении насыщенного состояния (в точке V) $a = a_n$, $t_V = t_n$ и $x_V = x_n$. При этом из выражения (2) имеем

$$x_V = x_n = \frac{x_F}{(1 + a_n)} \quad (10)$$

Подставляя выражение (10) в уравнение (9), получаем зависимость для определения температуры в точке насыщения

$$t_n = \frac{x_F - b(1 + a_n)}{p(1 + a_n)} \quad (11)$$

К сожалению, в уравнение (11) входят две пока неизвестных величины t_n и a_n . Для их определения требуются дополнительные условия. В качестве такого дополнительного уравнения может выступать зависимость (7), записанная для точки насыщения:

$$t = \frac{c_F t_F + a_n c_P t_P}{(1 + a_n) c_P - (c_P - c_A) x_F} \quad (12)$$

При совместном решении уравнений (11) и (12) получается следующая зависимость для определения величины a_n

$$A_1 a_n^2 + B_1 a_n + C_1 = 0, \quad (13)$$

где $A_1 = b c_P + p c_P t_P$;

$B_1 = (2b - x_F) c_P + p(c_F t_F + c_P t_P) - b(c_P - c_A) x_F$;

$C_1 = c_F [p t_F - (x_F - b)]$.

При решении квадратичного уравнения (13) получим выражение для определения относительного расхода охлажденного растворителя при достижении насыщенного состояния

$$a_n = \frac{-B_1 \pm \sqrt{B_1^2 - 4 A_1 C_1}}{2 A_1}. \quad (14)$$

Анализ уравнения (14) показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем. Зная величину a_n из уравнений (10) – (11) можно определить значения t_n и x_n .

Для многих бинарных систем линии насыщения (ликвидуса) хорошо описываются уравнением Шредера, полученным для идеальных растворов

$$\ln x_n = b_A - \frac{a_A}{T_n}, \quad (15)$$

где x_n – мольная концентрация растворенного вещества (компонента A);

$b_A = r_{nl} / RT_A$; $a_A = r_{nl} / R$; r_{nl} – мольная теплота плавления компонента A ; $T_A = 273 + t_A$; $T_n = 273 + t_n$; t_A – температура плавления компонента A ; R – универсальная газовая постоянная.

При подстановке величины из уравнения (15) в выражение (10) получается зависимость

$$a_n = \frac{x_F - x_n}{x_n} = \frac{x_F - \exp(b_A - a_A / T_n)}{\exp(b_A - a_A / T_n)} \quad (16)$$

В данном случае значения a_n , t_n , и x_n

можно определить, рассматривая совместно зависимости (10), (15) и (16). Такая задача может быть решена численными методами.

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации. Для данной стадии расход охлажденного растворителя должен быть больше величины a_n . Материальный баланс данной стадии описывается уравнениями:

$$F + P = K + M, \quad (17)$$

$$Fx_F + Px_P = Kx_K + Mx_M, \quad (18)$$

где K и M – количество получаемой кристаллической фазы и маточника; x_K и x_M – концентрация растворенного вещества (компонента A) в кристаллической фазе и маточнике.

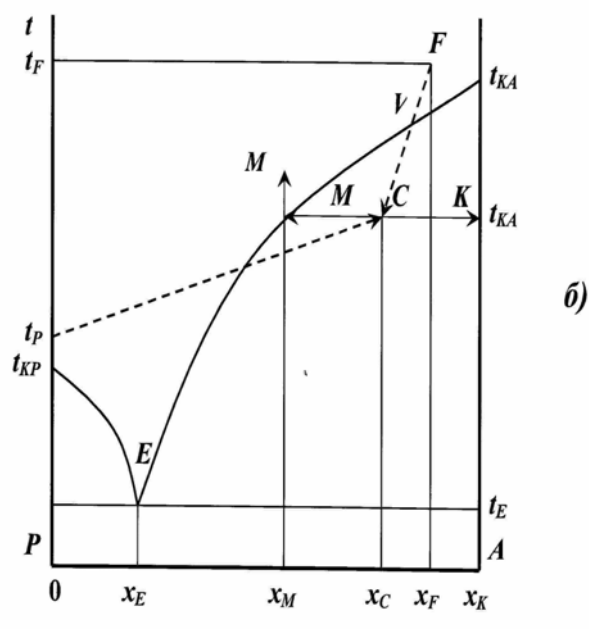
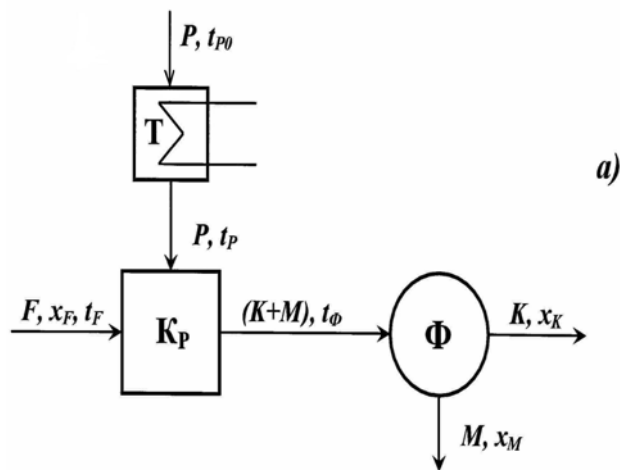


Рис. 1. Принципиальная схема процесса контактной кристаллизации при смешении жидкого охлажденного растворителя с исходным раствором (а) и его изображение на диаграмме равновесия фаз (б).

При использовании в качестве хладо-агента чистого растворителя $x_P = 0$, тогда уравнение (18) будет иметь вид

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M \quad (19)$$

При совместном решении уравнений (17) и (19) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов:

$$K = \frac{F(x_F - x_M) - Px_M}{x_K - x_M} \quad (20)$$

Используя величину относительного расхода растворителя a , уравнение (20) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \varphi_K &= \frac{K}{F} = \frac{(x_F - x_M) - ax_M}{x_K - x_M} = \\ &= \frac{x_F - (1+a)x_M}{x_K - x_M} \end{aligned} \quad (21)$$

При этом выход маточника равен

$$\varphi_M = \frac{M}{F} = a + (1 - \varphi_K) = (1 + a) - \varphi_K \quad (22)$$

Величина зависит от температуры получаемого раствора, то есть

$$x_M = f(t) \quad (23)$$

Если принять, что при кристаллизации достигается равновесие фаз, а на стадии сепарации имеет место полное отделение маточника от кристаллической фазы, то можно допустить, что концентрация маточника будет равна равновесной концентрации жидкой фазы при температуре фракционирования t_ϕ (рис.1).

В частном случае, когда линии ликвидуса близки к прямым, величину можно определить по уравнению (9). При этом величина x_M при конечной температуре будет равна

$$x_M = b + pt_\phi \quad (24)$$

При подстановке x_M из выражения (24) в уравнения (21) и (22) получим следующие зависимости для расчета выхода кристаллической фазы φ_K и маточника φ_K

$$\varphi_K = \frac{x_F - (1+a)(b + pt_\phi)}{x_K - (b + pt_\phi)}; \quad (25)$$

$$\varphi_M = \frac{(1+a)x_K - x_F}{x_K - (b + pt_\phi)}. \quad (26)$$

Для определения температуры получаемой суспензии t можно использовать уравнение теплового баланса процесса

$$Fc_F t_F + Pc_P t_P + Kr_{кр} = Kc_K t + Mc_M t_\phi \quad (27)$$

Если все члены уравнения (27) разделить на величину F , то оно будет иметь вид

$$c_F t_F + a_p c_P t_P + \varphi_K r_{кр} = \varphi_K c_K t + \varphi_M c_M t_\phi, \quad (28)$$

где $r_{кр}$ – теплота кристаллизации растворенного вещества; c_K и c_M – теплоемкости кристаллической фазы и маточника.

Заметим, что теплоемкость маточника c_M зависит от его состава. Для определения величины c_M используем

$$c_M = c_A x_M + c_P (1 + x_M) = c_P - (c_P - c_A) x_M \quad (29)$$

Для случая, когда линия ликвидуса описывается линейной зависимостью (24), выражение (29) будет иметь вид

$$c_M = c_P - (c_P - c_A)(b + pt_\phi). \quad (30)$$

С учетом зависимостей (25), (26) и (30) уравнение теплового баланса (28) будет иметь вид:

$$\begin{aligned} c_F t_F + a_p c_P t_P + (r_{кр} - c_K t) \frac{x_F - (1+a_p)(b + pt_\phi)}{x_K - (b + pt_\phi)} - \\ - [c_P - (c_P - c_A)(b + pt)] t \frac{(1+a_p)x_K - x_F}{x_K - (b + pt_\phi)} = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

После преобразований уравнение (31) можно представить в виде:

$$A_2 t_\phi^2 + B_2 t_\phi + C_2 = 0, \quad (32)$$

где

$$A_2 = [c_K (1 + a) + (c_P - c_A)(1 + a)x_K - (c_P - c_A)x_F] p;$$

$$B_2 = (c_P - c_K)x_F + b(c_P - c_K)[(1 + a)x_K - x_F] - (c_F t_F + a c_P t_P) p - (p r_{кр} - b c_K + c_P x_K)(1 + a);$$

$$C_2 = (c_F t_F + a c_P t_P)(x_K - b) + [x_F - (1 + a)b] r_{кр}.$$

При решении уравнения (32) получается следующая зависимость для расчета температуры суспензии, образующейся на стадии кристаллизации:

$$t_\phi = \frac{-B_2 \pm \sqrt{B_2^2 - 4A_2 C_2}}{2A_2} \quad (33)$$

Далее следует установить значение корня уравнения (33). Анализ этого уравнения показал, что в нем физический смысл имеет знак «+» перед квадратным корнем.

Используя полученные теоретические зависимости, нами был произведен анализ влияния различных технологических параметров на ход процесса разделения. Такой анализ был выполнен применительно к процессу контактной кристаллизации бинарной системы нафталин-толуол [4]. В области кристаллизации нафталина зависимость температуры ликвидуса (насыщения) от концентрации для рассматриваемой смеси

нами была опроксимирована линейной зависимостью вида (9), при этом коэффициенты данного уравнения соответственно составляли $b = -0.0316$ и $p = 0.01285$.

Параметры процесса разделения выбирались таким образом, чтобы кристаллизация происходила в фазовом поле нафталина. При этом толуол выступал в качестве растворителя нафталина. Переохлаждение в системе достигалось путем добавления охлажденного толуола с температурой t_p к исходному раствору с концентрацией x_F . Проведенный анализ показал, что на ход процесса разделения сильное влияние оказывают следующие параметры: концентрация исходного раствора x_F , перегрев исходного раствора относительно линии температуры насыщения $\Delta t_F = t_F - t_n$ и температура добавляемого охлажденного растворителя (хладоагента) t_p .

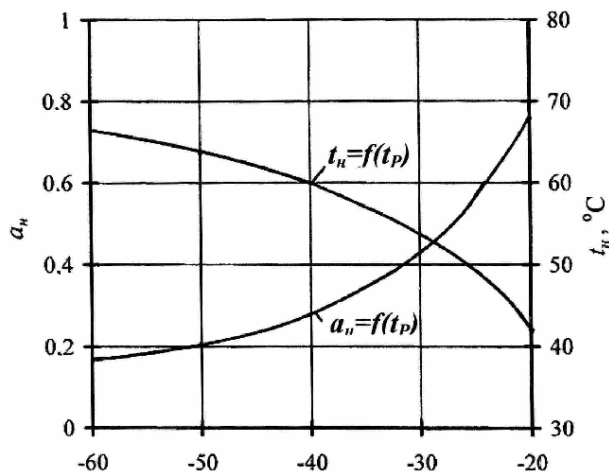


Рис. 2. Зависимость величин a_n и t_n от температуры растворителя (нафталин-толуол, $\Delta t_F = 5$ °C, $x_F = 0.95$).

Проведенные расчеты показали, что с понижением температуры охлажденного растворителя его относительный расход для достижения насыщенного состояния a_n закономерно снижается, а температура насыщения t_n возрастает (рис. 2).

Повышение исходной концентрации x_F приводит к увеличению параметров a_n и t_n . С повышением перегрева исходной смеси Δt_F расход охлажденного растворителя возрастает, а температура t_n падает.

Нами было проанализировано также влияние параметров x_F , Δt_F , t_p и a на выход кристаллической фазы и маточника. С увеличением перегрева исходного раствора Δt_F выход кристаллической фазы φ_K снижается (рис. 3), а при понижении температуры охлажденного растворителя t_p и его относительного расхода a величина φ_K возрастает.

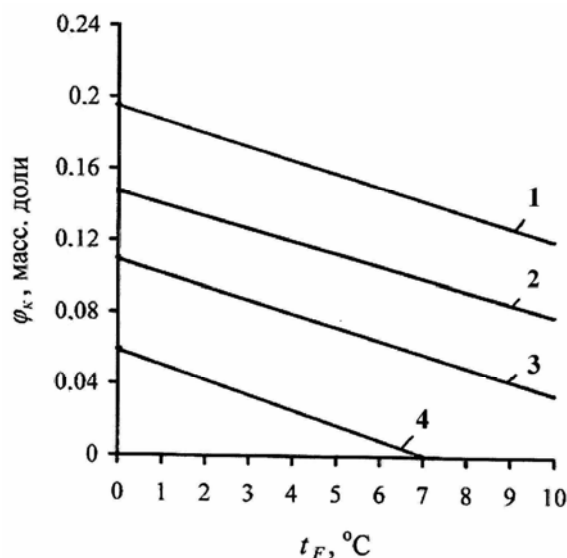


Рис. 3. Зависимость выхода кристаллов φ_K от перегрева Δt_F для различных относительных расходов хладоагента (нафталин - толуол, $t_p = -50$ °C, $x_F = 0.95$): 1 — $a = 0.9$; 2 — $a = 0.7$; 3 — $a = 0.5$; 4 — $a = 0.3$.

В дальнейшем планируется выполнить аналогичный анализ для других систем, а также провести соответствующие экспериментальные исследования.

Предлагаемый метод контактной кристаллизации выгодно использовать для разделения смесей со значительной разностью температур плавления (кристаллизации) входящих в них компонентов; в частности для выделения солей из растворов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. — М. : Химия, 1986. — 308 с.
2. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. — М. : Химия, 1968. — 304 с.
3. Контактная кристаллизация / М. Ф. Михалев [и др.] — Л. : Изд. ЛГУ, 1983. — 190 с.
4. Справочник по растворимости. Т. 1, кн. 2 / Под ред. В. В. Кафарова. — М.-Л. : Изд. АН СССР, 1963. — 840 с.

СОБЛЮДЕНИЕ ПЕРВОГО ЗАКОНА КОНОВАЛОВА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ С ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ.

Л.А. Серафимов, А.В. Фролкова

Рассмотрены вопросы перегонки и ректификации в токе инертного газа.

Перегонка и ректификация в токе инертного газа известны достаточно давно [1,2]. Этот процесс симметричен процессу экстрактивной ректификации с нелетучим агентом. В обоих процессах равновесные фазы содержат разное число компонентов, т.е. оперируют системами с так называемыми нераспределенными между фазами компонентами.

В экстрактивной ректификации с нелетучим экстрактивным агентом в жидкой фазе присутствуют три компонента, а в паровой – два.

При ректификации в токе инертного газа, наоборот, в жидкой фазе присутствуют два компонента, а в паровой – три. Данный процесс аналогичен ректификации под вакуумом [1].

В самом деле, общее давление над раствором определяется в этом случае уравнением:

$$P_{\text{общ}} = \bar{P}_H + \bar{P}_1 + \bar{P}_2. \quad (1)$$

Следовательно, сумма парциальных давлений разделяемых веществ равна

$$\bar{P}_1 + \bar{P}_2 = P_{\text{общ}} - \bar{P}_H. \quad (2)$$

Если в системе принять паровую фазу смесью идеальных газов, то согласно закону Дальтона имеем:

$$\bar{P}_1 = (P_{\text{общ}} - \bar{P}_H) y_1, \quad (3)$$

$$\bar{P}_2 = (P_{\text{общ}} - \bar{P}_H) y_2. \quad (4)$$

Если разделяемые компоненты образуют неидеальную смесь для жидкой фазы, то справедливо:

$$\bar{P}_1 = P_1^0 \gamma_1 x_1, \quad (5)$$

$$\bar{P}_2 = P_2^0 \gamma_2 x_2. \quad (6)$$

Таким образом, имеем:

$$P_1^0 \gamma_1 x_1 = (P_{\text{общ}} - \bar{P}_H) y_1, \quad (7)$$

$$P_2^0 \gamma_2 x_2 = (P_{\text{общ}} - \bar{P}_H) y_2. \quad (8)$$

Поскольку давление двух распределяемых веществ над раствором меньше общего давления, то проявляется аналогия разделения под вакуумом. Влиянием общего давления на

жидкую фазу можно пренебречь. Согласно правилу фаз Гиббса вариантность системы равна числу компонентов. Смесь двухфазна, т.е. $f = n$, следовательно, имеется три степени свободы, т.е. можем закрепить давление и две концентрации. Если за базовую берется бинарная жидкая смесь, то достаточно закрепить одну концентрацию в жидкой фазе и концентрацию инертного газа в паровой. Тогда температура будет зависеть от состава жидкой фазы и концентрации инерта в паре. Чем больше будет концентрация инерта в парах, тем меньше будет температура кипения бинарной смеси.

Перейдем к относительной концентрации компонентов разделяемой смеси. В этом случае при постоянной концентрации в парах инертного газа имеем:

$$Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_H} = \frac{y_1}{y_1 + y_2}, y_H = \text{const}, \quad (9)$$

$$Y_2 = \frac{y_2}{1 - y_H} = \frac{y_2}{y_1 + y_2}, y_H = \text{const}. \quad (10)$$

Таким образом, вдоль сечения, которое соответствует определенной концентрации инертного газа, справедливо:

$$Y_1 + Y_2 = 1. \quad (11)$$

Очевидно,

$$Y_1 = \frac{P_1^0 \gamma_1}{P_{\text{общ}} - \bar{P}_H} \frac{x_1}{(1 - y_H)}, \quad (12)$$

$$Y_2 = \frac{P_2^0 \gamma_2}{P_{\text{общ}} - \bar{P}_H} \frac{x_2}{(1 - y_H)}. \quad (13)$$

Если базовая бинарная смесь была азеотропной, то в концентрационном треугольнике паровой фазы в присутствии инерта пройдет единичная α -линия, вдоль

которой $\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2}$ или $\frac{Y_1}{x_1} = \frac{Y_2}{x_2}$ и ,

следовательно,

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 x_2}{x_1 y_2} = \frac{Y_1 x_2}{x_1 Y_2} = 1. \quad (14)$$

В относительных концентрациях паровой фазы при $y_H = \text{const}$ пересечение прямой $y_H = \text{const}$ и единичной α -линии даст точку, соответствующую псевдоазеотропу, в которой $Y_1 = x_1$, а следовательно, учитывая (11), $Y_2 = x_2$. В этом случае нода жидкость-пар является направляющим вектором секущей, проходящей через вершину концентрационного треугольника паровой фазы, соответствующей инертному компоненту.

В то же время $y_1 \neq x_1$ и $y_2 \neq x_2$, а равны их коэффициенты распределения. Этим псевдо-азеотроп отличается от обычного азеотропа. Второе отличие от бинарных азеотропных смесей заключается в том, что в сечении треугольника условия $\alpha_{12} = 1$ и $K_1 = K_2 = 1$ не совпадают. Такое совпадение наблюдается, если перейти к относительным

концентрациям разделяемых компонентов в паровой фазе.

На рис. 1 представлен концентрационный треугольник паровой фазы, единичная α -линия и сечение, которое соответствует определенной концентрации инертного компонента. Там же показана базовая бинарная смесь (рис. 1 б) в условиях, соответствующих принятому сечению. Характерно, что в концентрационном треугольнике слева от азеотропной точки ноды направлены вправо от секущей, а справа от азеотропной точки – влево от секущей. В общем единичная α -линия может в окрестности вершины, соответствующей инертному компоненту, выходить на ребро треугольника, включающего вершину компонента 1 или на ребро, включающего вершину компонента 2. В первом случае сдвиг псевдоазеотропа будет в сторону обогащения компонентом 1, а во втором случае – компонентом 2.

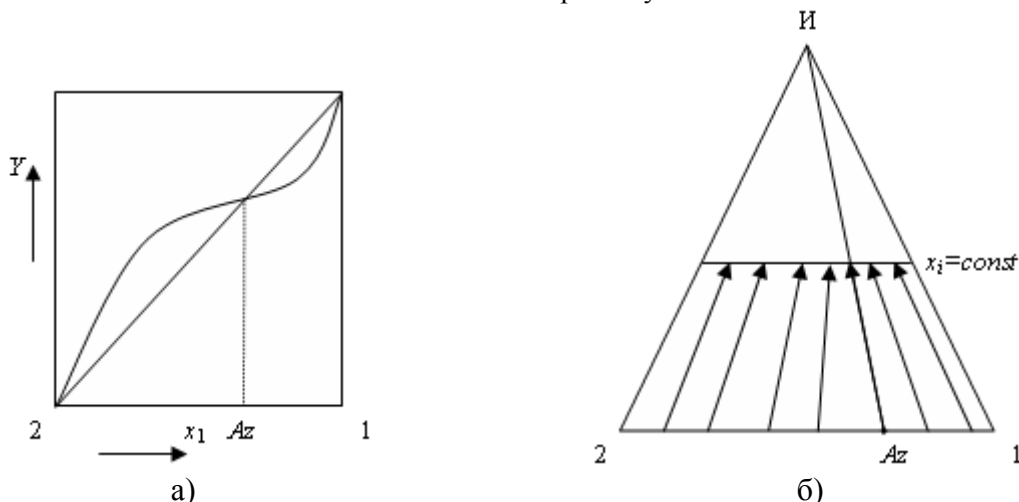


Рис. 1. Кривая фазового равновесия разделяемых компонентов в присутствии инертного газа (а) и ноды жидкость-пар в концентрационном треугольнике паровой фазы (б).

Ребро 1-2 соответствует жидкой фазе.

Если же единичная α -линия совпадает с секущей, то псевдоазеотроп остается неподвижным при любой концентрации инертного газа. Фактически смещение псевдоазеотропа в сечении паровой фазы определяется величиной смещения азеотропа бинарной смеси при изменении суммы парциальных давлений компонентов 1 и 2. Таким образом, направление смещения азеотропа и псевдоазеотропа взаимосвязаны, хотя их абсолютные концентрации в паровой фазе не равны относительным концентрациям.

Уравнение нулевого потенциала для паровой фазы при постоянном давлении имеет вид [3]:

$$S^L dT + x_1 d \ln \mu_1 + x_2 d \ln \mu_2 = 0. \quad (16)$$

Перенеся вправо $S^V dT + y_H d \ln \mu_H$ в уравнении (15) и $S^L dT$ в уравнении (16), получим систему уравнений с правой частью, которую разрешим относительно $d\mu_1$, с получением

$$-d\mu_1 = - \frac{\begin{vmatrix} S^V dT + y_H d \ln \mu_u & y_2 \\ S^L dT & x_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} y_1 & y_2 \\ x_1 & x_2 \end{vmatrix}} \quad (17)$$

или

$$-d\mu_1 (y_1 x_2 - y_2 x_1) = (S^V x_2 - S^L y_2) dT + x_2 y_H d \ln \mu_u$$

Преобразуя, получим:

$$-d\mu_1 (\alpha_{12} - 1) y_2 x_1 = \left(S^V \frac{1}{K_2} - S^L \right) y_2 dT + x_2 y_H d \ln \mu_u \quad (18)$$

Вдоль изопотенциалы инертного газа $\mu_H = const$, а, следовательно $d \ln \mu_u = 0$, имеем:

$$-d\mu_1(\alpha_{12}-1)x_1 = \left(S^V \frac{1}{K_2} - S^L \right) dT. \quad (19)$$

В точке, лежащей на единичной α -линии

$$\alpha_{12} = 1. \text{ Учитывая, что } S^V \frac{1}{K_2} - S^L \neq 0,$$

получим $dT = 0$.

Таким образом, вдоль изопотенциалы μ_H , соблюдается закон Гиббса – Коновалова. В случае, если $\alpha_{12} = 1$, наблюдается при постоянном давлении экстремум температуры. Тип экстремума совпадает в этом случае с типом экстремума базовой смеси.

Если принимается, что паровая фаза идеальный раствор, то $\mu_1 = RT \ln y_1$ и при $T = const$ $d\mu_1 = RT d \ln y_1$. В связи с этим уравнение (18) запишется в виде

$$\begin{aligned} -d\mu_1(\alpha_{12}-1)y_2x_1 &= \\ &= \left(S^V \frac{1}{K_2} - S^L \right) y_2 dT + \\ &+ RT + x_2 y_H d \ln y_u \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, очевидно изопотенциала μ_H совпадает с сечением треугольника, поэтому положив $y_H = const$, мы снова приходим к уравнению (19). Так как величина $\left(S^V \frac{1}{K_2} - S^L \right) > 0$, то очевидно если вдоль сечения $\alpha_{12} > 1$, то $dT < 0$, а если $\alpha_{12} < 1$, то $dT > 0$.

Вместе с тем, направление вектора градиента температуры не совпадает с секущей, поэтому направления ноды жидкость-пар и градиента температуры в точке псевдоазеотропа не совпадают друг с другом. Это на первый взгляд также отличает псевдоазеотроп от обычного азеотропа. На рис. 2 изображены ход изотермо-изобар в концентрационном треугольнике паровой фазы и взаимное расположение ноды жидкость-пар и градиента температуры.

Однако, необходимо учитывать, что уравнение связи $y_H = const$ соответствует условию $x_H = 0$, которое тоже постоянно. Поэтому нода жидкость-пар и градиент температуры лежат на сечении треугольника Гиббса, т.е. необходимо рассматривать псевдобинарную смесь. Иными словами, необходимо оперировать проекциями ноды и градиента температуры на сечения концентрационного треугольника, соответствующего паровой фазе. В этом случае, вектор-градиент при $\alpha_{12} = 1$ проецируется в точку, как и положено в бинарных смесях.

Таким образом, вдоль сечения в рассматриваемом случае, соблюдается и первый закон Коновалова, т.е. увеличение концентрации легколетучего компонента понижает температуру кипения, и наоборот.

Следовательно, температура вдоль траектории ректификации понижается от куба к дистилляту, а сам процесс ректификации в токе инертного газа, в отличие от процесса экстрактивной ректификации, протекает в полном соответствии с законами Коновалова и Гиббса – Коновалова.

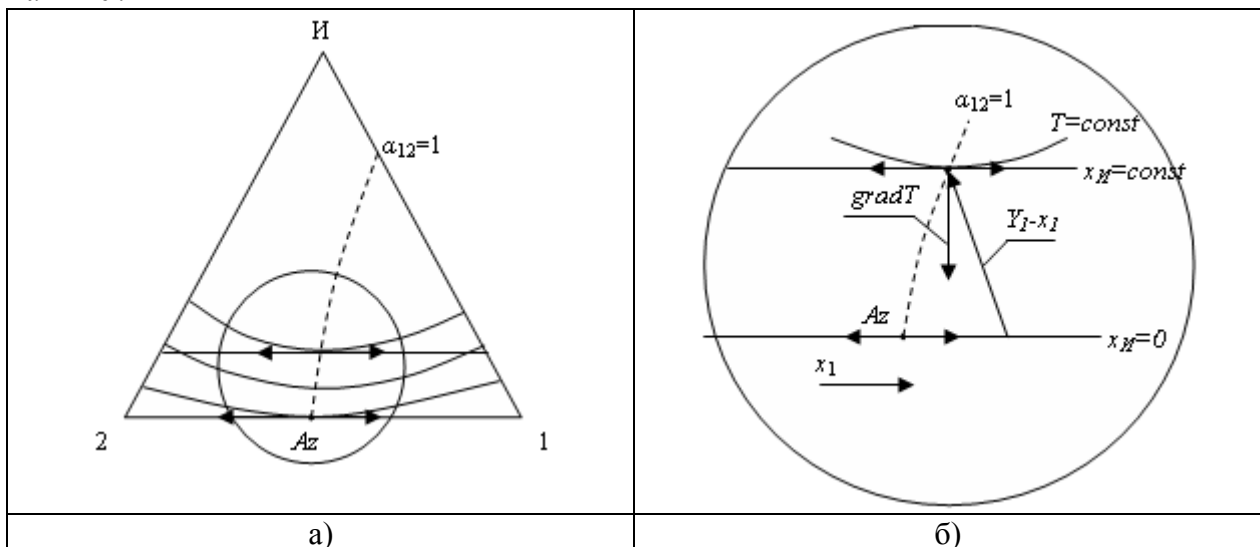


Рис. 2. Ход изотермо-изобар в концентрационном треугольнике паровой фазы (а) и взаимное расположение градиента температур и ноды жидкость-пар в случае $\alpha_{12} = 1$

В связи с этим, используя результаты работ [4-8] вдоль сечения ($x_3 = \text{const}$) можно записать для жидкой фазы:

$$\frac{dx_1}{dh} = \frac{A}{L} B_1 [(Y_1^r - x_1^r) - (Y_1 - x_1)]. \quad (21)$$

Используем уравнение Ван-дер-Ваальса – Сторонкина [9] в форме:

$$-\Delta S^{LV} dT = (Y_1^r - x_1^r) dx_1^r.$$

Перейдем от дифференциалов dT и dx_1^r к производным вдоль траектории ректификации. В результате получим:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dh} = \eta (Y_1^r - x_1^r) \frac{dx_1}{dh}. \quad (22)$$

Очевидно, если $\frac{dx_1^r}{dh} > 0$, то $\frac{dx_1}{dh} > 0$,

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dh} = \frac{A}{L} \eta B_1 [(Y_1^r - x_1^r)^2 - (Y_1^r - x_1^r)(Y_1 - x_1)]. \quad (24)$$

Комплекс $\frac{A}{L} \eta B_1$ по физическому смыслу больше нуля. Следовательно, изменение температуры вдоль траектории ректификации определяется разностью

$$(Y_1^r - x_1^r)^2 - (Y_1^r - x_1^r)(Y_1 - x_1). \quad (25)$$

В бинарной смеси разность граничных концентраций $Y_1^r - x_1^r$ для легколетучего компонента всегда больше разности рабочих концентраций в потоках пара и жидкости. Следовательно,

$$(Y_1^r - x_1^r)^2 > (Y_1^r - x_1^r)(Y_1 - x_1), \quad (26)$$

а потому, т.к. $\Delta S^{LV} > 0$, то очевидно, $\frac{dT}{dh} < 0$. Поскольку $dh > 0$, то $dT < 0$.

Таким образом, двигаясь вдоль траектории ректификации от состава кубового продукта к составу дистиллята, будет наблюдаться понижение температуры и увеличение содержание легколетучего компонента. В случае ректификации в токе инертного газа дистиллят всегда будет обогащен легколетучим компонентом.

В случае азеотропных смесей, сечение концентрационного треугольника паровой фазы делится точкой, лежащей на единичной α -линии, на две области. В одной области $\alpha_{12} > 0$ и, следовательно, легколетучим является компонент 1, в другой области $\alpha_{12} < 0$, а значит, легколетучим уже является компонент 2.

Разделение азеотропных смесей методом ректификации представляет собой довольно

а если $\frac{dx_1^r}{dh} < 0$, то $\frac{dx_1}{dh} < 0$.

Следовательно, $\frac{dx_1^r}{dh} = \eta \frac{dx_1}{dh}$, где η –

некоторая переменная вдоль траектории ректификации, которая является положительной величиной. В связи с этим уравнение (22) примет вид:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dh} = \eta (Y_1^r - x_1^r) \frac{dx_1}{dh}. \quad (23)$$

Подставляя значение $\frac{dx_1}{dh}$ из уравнения (21) в уравнение (23), получим:

трудную задачу [10], поскольку из-за наличия азеотропов различной компонентности существуют в общем случае определенные термодинамические ограничения на получение фракций заданного состава. Использование принципа перераспределения полей концентраций между областями ректификации предложенного в [10] и подробно рассмотренного в [11], позволяет преодолеть эти ограничения без перехода к другим методам разделения.

К приемам такого типа, основанных на вышеупомянутом принципе, относится ректификация с инертным газом и экстрактивная ректификация. Оба процесса, увеличивая на единицу число компонентов в одной из фаз, позволяют создать диаграмму такого типа, которая не имеет ограничений на разделение компонентов базовой смеси.

Поиск других альтернативных методов привел авторов работы [12] к методу так называемой диффузионной дистилляции. Авторы [12] исследовали перегонку в токе инертного газа с учетом коэффициента массопереноса. Необходимо отметить, что коэффициент массопереноса согласно современным представлениям является функцией коэффициента диффузии и температуры. Вид этой функции неизвестен. Поэтому название процесса «диффузионная дистилляция» не совсем корректно.

Основная идея [12] нашла свое продолжение в работах [13-18] в применении к дистилляции и ректификации. Эта идея заключается в следующем, по мнению авторов [13-18]: рассматривается массоперенос при наличии инертного газа как диффузия

компонентов через газовую мембрану, при этом утверждается, что если коэффициент диффузии легколетучего компонента меньше коэффициента диффузии тяжелолетучего компонента, то дистиллят будет обогащен тяжелолетучим компонентом, а кубовый продукт легколетучим. Авторы [13-18] проводили исследование по изучению процесса испарения бинарной смеси в поток инертного газа. В качестве объекта исследования была выбрана система вода – изопропанол. Данная смесь, помещенная в сосуд с мешалкой, циркулировала в пленочной колонне, в которую подавался инертный газ.

В работе [14] приводится математическое уравнение, в котором учитывается влияние кинетических параметров процесса испарения на его селективность. Данное уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{1-x_{1,0}}{x_{1,0}} \right)^{\left(\frac{\Phi_y}{\alpha} \right) / \left(1 - \frac{\Phi_y}{\alpha} \right)} \cdot \frac{1-x_{1,0}}{1-x_1} \quad (27)$$

где коэффициент $\Phi_y = \frac{1 - \exp(-n_{y,2})}{1 - \exp(-n_{y,1})}$.

Подробный анализ этого соотношения приведен в [15, 16].

Из анализа уравнения (27) видно, что x_1 может уменьшаться или увеличиваться с уменьшением N в зависимости от того, больше или меньше единицы отношение $\frac{\Phi_y}{\alpha}$.

Для азеотропной смеси $\alpha = 1$, разделение этой смеси можно осуществить в том случае, если Φ_y отличается от единицы.

Для подтверждения результатов теоретического исследования влияния скорости испарения на селективность процесса был проведен эксперимент по испарению бинарной смеси изопропанол – вода в потоке азота в пленочной колонне [14]. Всего было проведено три опыта. В первом опыте смесь в исходном сосуде обогащалась изопропиловым спиртом, а в двух других случаях – водой. Авторы объяснили это тем, что в первом случае отношение $\frac{\Phi_y}{\alpha}$ было меньше единицы, а во втором и третьем – больше, причем коэффициент Φ_y во всех опытах был примерно одинаков. Предпочтительное испарение менее летучего компонента – воды, по мнению авторов, обусловлено тем, что коэффициент диффузии воды в азоте выше, чем коэффициент диффузии изопропанола. Аналогичные результаты были получены и в

работах [15-18].

Основной итог проведенных экспериментов говорит о том, по мнению авторов [13-18], что точка азеотропа переходима, если легко-летучий компонент имеет коэффициент диффузии меньше, чем тяжелолетучий. Следовательно, в трехкомпонентных смесях, где четвертым является инертный газ можно в определенных случаях наблюдать пересечение траекторией ректификации сепаратрисы, а в базовых смесях, содержащих более трех компонентов, сепаратрических многообразий. Это факт казалось бы позволяет отнести рассматриваемый метод к специальным многообещающим методам разделения азеотропных смесей.

Прежде всего, отметим, что в работе [19] было доказано, что реальная дистилляция с учетом массопереноса реализует все типы траекторий возможные в процессе открытого равновесного испарения. Таких типов всего 49. При этом никаких обращений в направлениях траекторий, обусловленных коэффициентами диффузии, не наблюдалось. Последнее понятно, так как открытое равновесное испарение и реальная дистилляция, которая моделируется уравнением Релея, осуществляются в полном соответствии с первым законом Коновалова, при этом термодинамическими ограничениями являются азеотропы и сепаратрические многообразия.

Рассмотрим более подробно дистилляцию и ректификацию в токе инертного газа смеси изопропиловый спирт – вода. Нами проведен расчетный эксперимент с использованием проблемно-ориентированного комплекса PRO-II. Были определены для паровой фазы единичные K_1 - и K_2 -линии, а также единичная α_{12} -линия для паровой смеси инертный газ (И) – изопропиловый спирт (1) – вода (2). Полученные результаты иллюстрируются рис. 2. при атмосферном давлении фазовое равновесие жидкость-пар бинарной смеси характеризуется кривой, приведенной на рис. 3 в отсутствии и в присутствии инертного газа.

Азеотроп содержит изопропанола (компонент 1) 0.7 мольной доли. С учетом хода единичной α -линии при увеличении концентрации инертного газа азеотроп будет обогащаться водой, т.е. влево от азеотропной точки состав пара будет обогащен водой, а не изопропиловым спиртом. В частности, при $y_H = 0.95$ состав псевдоазеотропа в сечении

концентрационного треугольника паровой фазы, которое соответствует данной

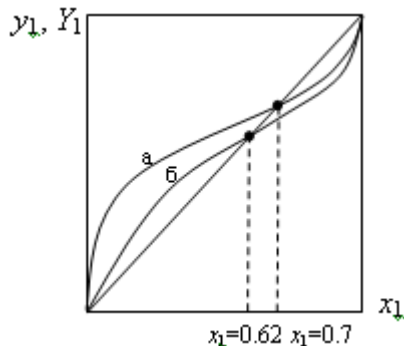


Рис. 3. Кривые фазового равновесия смеси изопропанол (1) – вода (2) без азота (кривая а) и в присутствии азота, при $y_{\text{азота}}=0.95$ мол. долей (кривая б).

На рис. 3 приведены для сравнения обе кривые фазового равновесия. Таким образом, присутствие азота понижает общую температуру кипения бинарной смеси изопропиловый спирт – вода вследствие понижения суммы парциальных давлений данных двух компонентов. При этом состав азеотропа обогащается водой, также как и в случае, если бы азот отсутствовал, а понижалось общее давление над бинарной жидкой смесью.

На рис. 4 приведен ход единичных K -линий разделяемых компонентов и ход единичной α -линии. Из рисунка видно, что в области, заключенной между линиями единичных коэффициентов распределения оба коэффициента разделяемых компонентов меньше единицы, однако влево от линии $\alpha_{12}=1$ $K_1 > K_2$, а вправо $K_1 < K_2$. Поэтому при переходе к относительным концентрациям K_1^* будет больше единицы, а K_2^* - меньше единицы влево от линии $\alpha_{12}=1$. Вправо от этой линии $K_1^* < 0$ и $K_2^* > 0$, соответственно.

Общее уравнение зависимости состава азеотропа при изменении температуры (давления) дается законом Вревского, математическая интерпретация которого приведена в работе [9]:

$$\frac{dx_1}{dT} = \frac{x_1(1-x_1) \bar{L}_1 - \bar{L}_2}{1 - \frac{dy_1}{dx_1} RT^2} \quad (28)$$

Смесь изопропиловый спирт – вода имеет азеотроп с минимумом температуры кипения, следовательно, производная $\frac{dy_1}{dx_1} < 1$. Так как

концентрации инертного газа, будет равно: $Y_1 = x_1 = 0.62$.

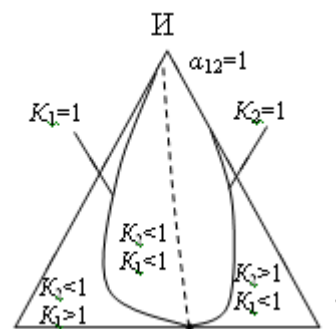


Рис. 4. Единичные K - и α -линии концентрационного симплекса паровой фазы смеси азот – ИПС – вода.

теплота испарения изопропилового спирта больше теплоты испарения воды, то очевидно при понижении давления $dT < 0$. Чтобы $\frac{dx_1}{dT}$ было больше нуля, необходимо, чтобы dx_1 было меньше нуля. То есть с понижением давления концентрация изопропилового спирта в азеотропе падает, а воды – растет. Смещение азеотропа, если исходить из азеотропного состава в отсутствии азота, привело к радикальному изменению летучестей изопропилового спирта и воды. Таким образом, вода стала при концентрации изопропанола 0.7 мол. долей легколетучим компонентом, а изопропиловый спирт – тяжелолетучим. Это закономерно, так как согласно работе [20], понятие легколетучий и тяжелолетучий носит локальный характер и зависит от области, в которой расположен исследуемый состав. Таким образом, с помощью коэффициентов диффузии отогнать в дистиллят тяжелолетучий компонент невозможно. Последнее определяется первым законом Коновалова, который не оперирует коэффициентами диффузии, а определяется физико-химическими особенностями разделяемой смеси. Таким образом, экспериментальные результаты, полученные авторами [14] неправильно истолкованы и объяснены, а идея авторов [12] о существовании так называемой «диффузионной дистилляции», позволяющей разделять азеотропные смеси, в которых коэффициент диффузии легколетучего компонента меньше коэффициента диффузии тяжелолетучего неверна. Отгонка в дистиллят тяжелолетучего компонента в принципе возможна при использовании так называемой обратной ректификации [21]. Элементы ректифика-

ции такого типа имеют место в экстрактивной ректификации. Обратную ректификацию называют ректификацией в режиме адсорбции [22]. В этом случае каждая рабочая нода больше

равновесной. Но закономерности обратной ректификации не зависят от коэффициентов диффузии разделяемых компонентов.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

K_i – равновесный коэффициент распределения i -ого вещества между паровой и жидкой фазой; h – высота колонны; n – количество вещества; P – давление; R – газовая постоянная; T – температура кипения; x – рабочая концентрация компонента в жидкой фазе, в абсолютных величинах; x^G – равновесная концентрация компонента в жидкой фазе, в абсолютных величинах; y – рабочая концентрация компонента в паровой фазе, в абсолютных величинах; y^G – равновесная концентрация компонента в паровой фазе, в абсолютных величинах; Y – равновесная концентрация компонента, в относительных величинах; ΔS^{LV} – изменение энтропии при дифференциальном фазовом переходе бесконечно малого количества жидкой фазы в паровую; α_{ij} – равновесный коэффициент относительной летучести компонентов i и j ; η – величина, характеризующая взаимосвязь концентрации на границе раздела фаз и рабочей концентрации в жидком потоке; μ_i – химический потенциал компонента i .

СПИСОК ИНДЕКСОВ

1, 2, ..., i , ..., j , – индексы компонентов, V – паровая фаза, L – жидкая фаза, G – относится к граничной концентрации массопереноса

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Дистилляция и ректификация / Н. И. Гельперин. – М. : Гос. науч. техн. изд. хим. л-ры, 1947. – 312 с.
2. Богатуров, С. А. Курс теории перегонки и ректификации / С. А. Богатуров. – М. : Гос. топ. техн. издат., 1954. – 479 с.
3. Мюнстер, А. Химическая термодинамика / А. Мюнстер. – М. : Мир, 1971. – 296 с.
4. Гольберг, Ю. Г. Исследование кинетики массопередачи при ректификации трехкомпонентных смесей / Ю. Г. Гольберг, Л. А. Серафимов, П. Г. Боярчук, С. В. Львов // Теор. основы хим. технологии. – 1968. – Т. 2, № 4. – С. 632.
5. Гольберг, Ю. Г. К вопросу оценки методов представления многокомпонентных смесей в виде псевдобинарных / Ю. Г. Гольберг, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1968. – Т. 2, № 6. – С. 835.
6. Гольберг, Ю. Г. Сравнение псевдобинарных кривых фазового равновесия с кривыми, построенными для разделяемых пар компонентов в многокомпонентных смесях / Ю. Г. Гольберг, Л. А. Серафимов, С. В. Львов // Хим. и технол. топлив и масел. – 1969. – № 5. – С. 12.
7. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, № 1. С. 74.
8. Серафимов, Л. А. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 3. – С. 337.
9. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем / А. В. Сторонкин. Л. : Изд. ЛГУ, 1967. – 448 с.
10. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : дис...докт. техн. наук : 0343 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1968. – 373 с.
11. Серафимов, Л. А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С. 193.
12. Gilliland, E. U. Diffusion of vapors into Air Streams / E. U. Gilliland., T. K. Sherwood // Ind. Eng. Chem. – 1934. – Vol. 26, №. 5. – P. 516.
13. Schlunder, E. // Verfahrenstechnik. – 1977. – B. 11, № 11. – S. 681.
14. Влияние кинетики на селективность процесса испарения / В. А. Лотхов [и др.] // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 275, № 4. – С. 934.
15. Schlunder, E. U. The effect of mass transfer on the selectivity of carrier gas distillation processes / E. U. Schlunder // Momentum, Heat and Mass transfer in Two-Phase Energy and Chemical Systems : Mater. Inter. Seminar, Dubrovnik, Sept. 4–9. 1978. – Dubrovnik, 1978. – P. 378.
16. Fullarton, D. Diffusion distillation – a new separation process for azeotropic mixtures. Part I, II / D. Fullarton, E. U. Schlunder // Chem. Eng. Process. – 1986. – Vol. 20. – P. 255

17. Лотхов, В. А. Селективность разделения при испарении бинарной смеси в поток инертного газа / В. А. Лотхов, И. В. Ланда, В. А. Малюсов // Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 5. – С. 595.
18. Ланда, И. В. Газомембранное разделение азеотропной смеси / И. В. Ланда, В. А. Лохтов, В. А. Малюсов // Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 3. – С. 323.
19. Серафимов, Л. А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 252.
20. Серафимов, Л. А. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 467.
21. Жаров, В. Т. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
22. Колокольников, А. Г. Математическая модель противоточной массообменной секции с бесконечным флегмовым числом ступеней разделения / А. Г. Колокольников, Г. А. Месхи, В. М. Платонов // Теор. основы хим. технологии. – 1986. – Т. 20, № 2. – С. 136.

ЭНТРОПИЙНАЯ ОЦЕНКА РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТАХ РАСЧЁТА ПРОЦЕССА

А.К. Фролкова, Л.А. Хахин

Оптимизация уровня питания двухсекционной ректификационной колонны на предпроектной стадии разработки узла разделения неразрывно связана с используемым вариантом расчета процесса, которому отвечает определенный набор независимых переменных. В статье рассмотрено производство энтропии в качестве критерия оптимального расположения тарелки питания при ректификации бинарных смесей различной природы. Проведен анализ производства энтропии при проектном и поверочном вариантах.

В настоящее время известны три варианта расчёта процесса непрерывной ректификации: проектный, поверочный и проектно-поверочный [1-2]. Каждый из них характеризуется специфическим набором независимых переменных, число которых определяется как разность между общим числом переменных и числом независимых уравнений, связывающих эти переменные. Такой подход был предложен в работе Д.В. Гиббса [3] при выводе им известного правила фаз, и использован впоследствии в стехиометрическом анализе [4], а также для определения числа независимых переменных отдельного аппарата [5-6] и технологических схем, состоящих из нескольких колонн [7]. Необходимо отметить, что общее число независимых переменных остается постоянным при переходе от одного варианта расчета к другому.

Уравнение для общего числа независимых переменных (степеней свободы, f) двухсекционной тарельчатой ректификационной колонны непрерывного действия было получено в работе [8]:

$$f = n + 2m + 2m' + 10 \quad (1)$$

Здесь n - число компонентов, m - число тарелок в укрепляющей секции, m' - число тарелок в исчерпывающей секции.

Для всех вариантов расчёта независимыми переменными являются:

- состав исходной смеси, определяемый $(n-1)_F$ концентрацией компонентов;
- энергетическое состояние смеси, определяемое величиной энтальпии H_F ;
- общее количество исходной смеси F ;
- давление над ней P_F .

То есть перед любым вариантом расчета необходимо задать $n+2$ переменных, характеризующих только исходную смесь.

Также должны быть известны сопротивления потоку паров на каждой тарелке, в кипятильнике и в конденсаторе, что определяет давление на каждом уровне колонны. Если используется приближение, что на любом уровне давление одинаково и равно давлению над исходной смесью, то это равносильно заданию $m + m' + 2$ переменных, так же как и в случае различия давлений.

Кроме этого необходимо задать потери тепла в окружающую среду на уровне каждой ступени, в кипятильнике и разделителе флегмы, что равносильно закреплению ещё $m + m' + 2$ переменных.

Таким образом, перед расчетом должны быть известны $n + 2m + 2m' + 6$ переменных.

Сравнивая полученный результат с уравнением (1), нетрудно установить, что число оставшихся переменных равно четырем.

Если решается проектная задача, то должны быть заданы концентрации одного компонента в дистилляте и одного компонента в кубовом продукте, что определяет требования к качеству получаемых продуктов. В этом варианте переменной является также концентрация одного компонента на тарелке питания. В случае ректификации бинарных смесей указанные три концентрации позволяют рассчитать минимальное флегмовое число при варьировании состава на тарелке питания. Четвёртым параметром является коэффициент избытка флегмы.

Проектный вариант расчета непрерывной ректификации бинарных смесей в отличие от многокомпонентных смесей не встречает особых затруднений, так как задание одной концентрации в материальном потоке полностью определяет состав на любом уровне колонны и именно поэтому расчет может быть начат с любого уровня колонны. Некоторая корректировка необходима для

тарельчатой колонны только в силу дискретности задачи. Если же рассматривается насадочная колонна с дифференциальным изменением фаз по высоте, то корректировка не требуется. Здесь имеются те же четыре переменные, которые приведены выше.

В случае поверочной задачи помимо переменных исходной смеси, давления и потерь тепла на каждом уровне, задают: общее число тарелок в колонне, номер тарелки питания, флегмовое число, соотношение отборов кубового продукта (W) и дистиллята (D) или величину одного из отборов. После закрепления указанных переменных степени свободы объекта исчерпаны, т.е. $f = 0$.

Необходимо отметить, что поверочный вариант расчета соответствует пуску и функционированию реальной лабораторной или промышленной ректификационной колонны. Последнее понятно, т.к. результат разделения в этом случае определяется параметрами, которые являются независимыми переменными этого варианта расчета.

Проектно-поверочный вариант предусматривает определение части параметров ректификации по заданным требованиям к продуктам разделения, другая часть представлена параметрами поверочного расчета. В этом случае входная информация включает число ступеней разделения по секциям и флегмовое число, а также некоторые требования к конечным продуктам разделения. Обычно этот вариант используется при ректификации многокомпонентных смесей. Для бинарных смесей проектно-поверочный вариант теряет смысл и как правило, не используется [1].

В любом варианте расчета должен быть определен оптимальный уровень подачи исходной смеси в ректификационную колонну. Эта задача относится к классу задач термодинамической оптимизации и по своей природе является статической, поскольку не зависит от того, рассчитываем мы процесс по уравнениям тепломассообмена или по теоретическим ступеням разделения. Для оптимизации технологического режима ректификации предложено свыше двухсот частных критериев [9]. На практике их применяется гораздо меньше. Среди этих критериев выделим термодинамические критерии. Рекомендую те или иные термодинамические критерии для определения оптимального уровня питания, авторы [9], к сожалению, не указывают, для какого варианта расчета они предназначены, что вносит некоторую неопределенность при

попытках их использования. Более того, все критерии такого типа разработаны для идеальных смесей, которые подчиняются законам Рауля для жидкой фазы и Дальтона для паровой, что резко уменьшает область их применения. Последнее связано с тем, что идеальными условно можно считать смеси при небольших давлениях в газоразделении и некоторые смеси жидких углеводородов типа бензол – толуол или смеси близких членов гомологического ряда. В промышленности же получения органических веществ жидкие смеси, как правило, неидеальны, а идеальной при достаточном удалении от критического состояния можно считать только паровую фазу. Для таких смесей критериев оптимального расположения тарелки питания пока не предложено.

Настоящая работа посвящена оптимизации расположения тарелки питания при ректификации любых смесей, независимо от идеальности жидкой и паровой фазы. В качестве критерия оценки различных режимов выбрано производство энтропии σ_i . Известный закон Гленсдорфа-Пригожина [10] определяет производство энтропии в стационарном режиме как минимальную величину по сравнению с нестационарными, так называемыми переходными режимами. Это отличает стационарный режим от равновесного состояния, которому соответствует нулевое производство энтропии.

В общем случае баланс энтропии имеет вид [11]:

$$\sigma_e + \sigma_i = \sigma_s \quad (2)$$

где σ_e – суммарное изменение энтропии в результате обмена энтропией системы с окружающей средой; σ_i – возникновение энтропии в системе; σ_s – общее изменение энтропии системы.

В силу второго закона термодинамики σ_i всегда больше нуля. Величина σ_e может быть больше или меньше нуля, или равна нулю, если система изолирована. В случае закрытых систем, как известно, наблюдается обмен только энергией с окружающей средой. Открытые системы обмениваются с окружающей средой как энергией, так и массовыми потоками.

На рис.1 показаны кривые возникновения энтропии σ_i и роста энтропии в бинарной системе σ_s (показана пунктиром) для изолированной системы, приходящей в

равновесное состояние (1а) и открытой проточной системы (1б), приходящей в стационарное состояние. В первом случае $\sigma_e = 0$ и, следовательно, $\sigma_s = \sigma_i$. Общее изменение энтропии в каждый момент времени возрастает, в то время как производство энтропии падает. Таким образом, общее изменение энтропии возрастает с замедлением, при этом вся возникшая энтропия поглощается системой вплоть до достижения равновесного состояния. В равновесном состоянии общая энтропия системы достигает максимума в полном соответствии со вторым законом термодинамики, а её возникновение достигает минимума равного нулю.

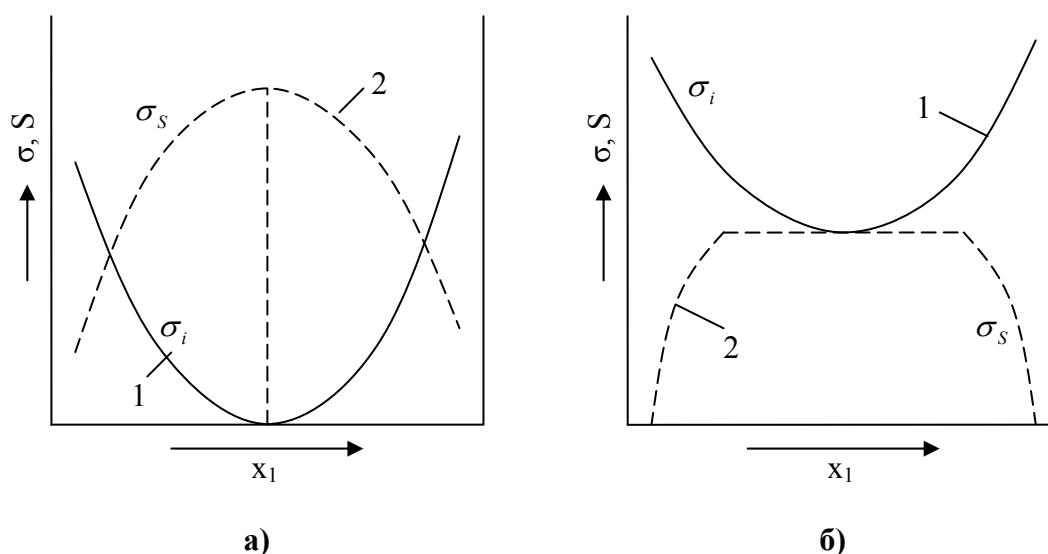


Рис.1. Кривая возникновения энтропии σ_i (1) и кривая прироста энтропии (2) в бинарной системе.

а) Изолированная система, приходящая в равновесное состояние. б) Открытая проточная система, приходящая в стационарное состояние.

Процесс ректификации в стационарном состоянии соответствует случаю открытой термодинамической системы, так как в ректификационную колонну вводятся энергетический и массовый потоки и выводятся из нее также энергетический и массовые потоки. В силу того, что $\sigma_e = \sigma_i$, можно рассматривать непрерывную ректификацию как стационарный процесс, при этом определяя баланс энтропии во входящих и выходящих потоках. Разность между энтропией выходящих и входящих потоков в этом случае равна энтропии, возникшей в системе. Таким образом, отпадает необходимость определять производство энтропии на каждом уровне колонны с последующим суммированием полученных величин [12].

Предложенный в [12] подход, на наш взгляд, правомерен для прямоточных двухфазных

Иная картина наблюдается в случае перехода открытой проточной системы от нестационарного состояния к стационарному. В этом случае общее изменение энтропии σ_s , которая сбрасывается в окружающую среду, постепенно уменьшается, пока не достигнет нуля. Поэтому вначале в нестационарном процессе σ_e превышает σ_i . По достижении стационарного состояния, энтропия системы остаётся постоянной ($\sigma_e = 0$), причём $\sigma_e + \sigma_i = 0$, т.е. вся возникающая в системе энтропия сбрасывается в окружающую среду. Поэтому в этом случае энтропия растёт в соответствии со вторым законом термодинамики только в окружающей среде (рис.1 б).

процессов, в то время как в ректификационной колонне осуществляется противоток и энтропия возрастает в потоке пара снизу вверх, а в потоке жидкости сверху вниз. Поэтому, вполне достаточно рассматривать общий баланс энтропии колонны.

Вернемся к поставленной задаче исследования – поиску оптимального расположения уровня питания с использованием критерия производства энтропии σ_i . Исследуя баланс энтропии только на тарелке питания, как это было сделано в работе [13], мы не будем учитывать многократное смешение потоков на каждом уровне ректификационной колонны. И можем рассматривать производство энтропии σ_i как разность между конечным и начальным состояниями процесса в колонне в целом. Начальное состояние системы включает энтропию исходной смеси и

энтропию, вносимую в кипятильник, в виде тепла. Конечное состояние системы – энтропия, уходящая в конденсаторе и с массовыми потоками дистиллята и куба. Исходная смесь подается в виде кипящей жидкости. Отбор продуктов осуществляется в жидкой фазе при температуре кипения смесей T_D и T_W . Следовательно, если учесть энтропию, получаемую колонной с входящими потоками энергии и массы и отдаваемую окружающей среде с уходящими потоками тепла и массы и добавить σ_i , то можно составить энтропийный баланс колонны в целом. При этом входящие потоки берутся со знаком плюс, с плюсом берётся также величина σ_i , так как она в силу второго закона термодинамики всегда больше нуля. Уходящие потоки берутся со знаком минус. Таким образом, баланс энтропии в данном случае есть баланс с источником ($\sigma_i > 0$) и равным нулю членом накопления [14].

Предлагаемый подход не противоречит концепции, согласно которой процесс, производящий энтропию, определяется диаграммой фазового равновесия жидкость-пар и, следовательно, важное значение имеет путь, проходимый процессом. В данном случае путь представлен траекторией ректификации, которая для тарельчатой колонны определяется С-линией [15]. Задание независимых переменных при расчете ректификации бинарных смесей определяет единственную С-линию конечной протяженности. Иными словами, в этом случае, путь процесса располагается в одномерном концентрационном симплексе и представляет собой отрезок, граничными точками которого являются точки составов дистиллята и кубового продукта.

При варьировании тарелки питания траектория ректификации бинарной смеси видоизменяется, что отражается в балансе энтропии (2), и в частности, изменяется величина ее производства. В случае непрерывной ректификации все потоки относятся к единице времени, поэтому в общем случае изменение энтропии в нестационарном процессе [11] определяется уравнением:

$$\frac{dS}{d\tau} = \sum \frac{d_e S}{d\tau} + \sigma_i \quad (3)$$

Здесь $\frac{dS}{d\tau} = \sigma_s$ – есть общее изменение энтропии системы в единицу времени;

τ – время; $\sum \frac{d_e S}{d\tau} = \sigma_e$ есть изменение

энтропии за счёт её прихода и ухода с потоками энергии и массы; σ_i – производство энтропии в единицу времени за счет неравновесности процессов. Необходимо отметить, что в уравнении (3) полным дифференциалом является только член, соответствующий общему изменению энтропии, в то время как составляющие алгебраической суммы и σ_i полными дифференциалами не являются. В связи с этим производная, определяющая приход и уход энтропии, обозначена индексом e .

В случае стационарного процесса $\frac{dS}{d\tau} = 0$,

и следовательно,

$$\sum \frac{d_e S}{d\tau} + \sigma_i = 0 \quad (4)$$

Как уже указывалось, вся произведённая в колонне энтропия уходит с потоками энергии и массы в окружающую среду. Таким образом, в стационарном режиме энтропия в колонне остается постоянной, а энтропия в окружающей среде растет в единицу времени. Так как энтропия помимо свойства постоянно возрастать является функцией состояния, очевидно, каждый поток характеризуется определенной величиной энтропии. Тогда баланс энтропии для стационарного процесса можно записать в виде:

$$S_F + S_q^W + \sigma_i - S_q^D - S_D - S_W = 0 \quad (5)$$

Откуда

$$\sigma_i = S_q^D + S_D + S_W - S_F - S_q^W \quad (6)$$

В уравнении (6) $S_q^D = \frac{Q_D}{T_D}$, $S_q^W = \frac{Q_W}{T_W}$,

$Q_W = V_W r_W$, $Q_D = V_D r_D$, где r_W и r_D – теплоты равновесного испарения кубового продукта и полной конденсации паров дистиллята. В общем случае $Q_D \neq Q_W$.

Если представить величины энтропии массовых потоков как произведение мольной энтропии на число молей потока, то получим:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + D S_D^L + W S_W^L - F S_F^{L,V} \quad (7)$$

Здесь D, W, F – количество молей дистиллята, кубового остатка и исходной смеси, соответственно; S_D^L и S_W^L – мольные энтропии дистиллята и кубового продукта, а

$S_F^{L,V}$ – мольная энтропия потока исходной смеси, подаваемого в виде жидкости, пара или в смешанном виде.

$$FS_F^{LV} = [eS_F^V + (1-e)S_F^L]F, \quad (8)$$

где e – доля паровой фазы в исходной смеси, S_F^L – мольная энтропия жидкости, S_F^V – мольная энтропия пара.

В дальнейшем для простоты будем рассматривать подачу исходной смеси при заданном давлении в виде кипящей жидкости. Тогда уравнение (7) принимает вид:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + DS_D^L + WS_W^L - FS_F^L \quad (9)$$

Уравнение (9) используется нами для оценки оптимального уровня подачи питания в ректификации бинарных смесей различной природы. Можно предположить, что при варьировании тарелки питания или концентрации на ней оптимальному положению этой тарелки будет соответствовать экстремум величины σ_i . Для проверки данного предположения нами исследована ректификация 8 бинарных смесей, среди которых представлены идеальные, неидеальные зеотропные и азеотропные смеси с разным типом отклонений от закона Рауля (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемых смесей.

Смесь 1-2	Вид смеси	$T_{аз.}, K$	$x_{аз}$	T_1^0, K	T_2^0, K
1. Бензол – Толуол	Идеальная	-	-	353.25	383.78
2. Метанол – Этанол	Зеотропная	-	-	337.9	351.7
3. Метанол – Вода	Зеотропная	-	-	337.9	373.2
4. Ацетон – Изопропанол	Зеотропная	-	-	329.7	355.5
5. Ацетон – Гексан	Азеотропная	322.79	0.643	329.7	342.09
6. Бензол – Изопропанол	Азеотропная	344.86	0.587	353.25	355.5
7. Ацетон – Метанол	Азеотропная	328.48	0.782	329.7	337.9
8. Вода – Муравьиная кислота	Азеотропная	375.85	0.398	373.2	373.92

T_i^0 – температура кипения чистого вещества при 760 мм.рт.ст.; $T_{аз.}$ – то же для смеси азеотропного состава.

Расчет ректификации проводили с помощью комплекса программ «ChemCad 5.2.0». Парожидкостное равновесие (ПЖР) моделировали уравнением Вильсона. Паровую фазу принимали за идеальный газ для всех систем, кроме системы вода - муравьиная кислота, которая характеризуется сильной неидеальностью как жидкой, так и паровой фаз за счет ассоциации компонентов. Одновременно определяли все составляющие производства энтропии. И для каждого случая рассчитывали величину σ_i .

Для зеотропных смесей выбран эквимольный состав. Для азеотропных смесей состав исходной смеси принадлежит разным областям ректификации. При расчете ректификации изменяли общее число ступеней разделения и в каждом случае варьировали уровень подачи исходной смеси.

Рассмотрим сначала проектную задачу. В общем виде эта задача представлена в работе [7]. Проанализируем уравнение (9).

Так как составы потоков исходной смеси, дистиллята и кубового продукта в проектном варианте известны и величины D , W и F постоянны, то алгебраическая сумма

$DS_D^L + WS_W^L - FS_F^L = const$, и следовательно, из уравнения (9) имеем:

$$\sigma_i = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_W}{T_W} + const \quad (10)$$

Запишем уравнение энергетического баланса:

$$Q_W - Q_D + FH_F - DH_D - WH_W = 0 \quad (11)$$

Здесь H_F , H_D и H_W – энтальпии исходной смеси, дистиллята и кубового продукта, соответственно. Потери тепла приняты равными нулю.

Из уравнения (11) следует, что неравенство величин Q_D и Q_W обусловлено тем, что энтальпии входящих и выходящих потоков не аддитивны. Здесь наблюдаются следующие закономерности:

Если $FH_F - DH_D - WH_W > 0$,

то $|Q_D| > |Q_W|$.

Если $FH_F - DH_D - WH_W < 0$,

то $|Q_D| < |Q_W|$.

Если $FH_F - DH_D - WH_W = 0$,

то $|Q_D| = |Q_W|$.

Бенедикт в работе [16] принял, что $|Q_D| = |Q_W|$. Другая концепция была принята в работе [7], она излагается ниже.

Так как температуры верха и низа колонны в проектном варианте закреплены и, следовательно, постоянны, оптимальный уровень тарелки питания определяется только одной из величин Q_D или Q_W . Если в качестве независимой переменной выбрана величина Q_D , то она определяется количеством молей пара, конденсируемого в дефлегматоре, которое, в свою очередь, зависит от флегмового числа R . Ранее, нами [7] было показано, что оптимальное расположение

уровня питания колонны соответствует наименьшему значению флегмового числа. Таким образом, в проектном варианте расчёта при оптимальном расположении тарелки питания величина σ_i при ректификации любой бинарной смеси должна достигать наименьшего значения. Необходимо отметить, что эта наименьшая величина не является аналитическим минимумом. На рис. 2 для смеси метанол – вода изображены характерные две ветви (2а) для укрепляющей и исчерпывающей секций колонны [7], точка их пересечения соответствует наименьшей величине $R_{\min}$, и следовательно наименьшей величине производства энтропии σ_i .

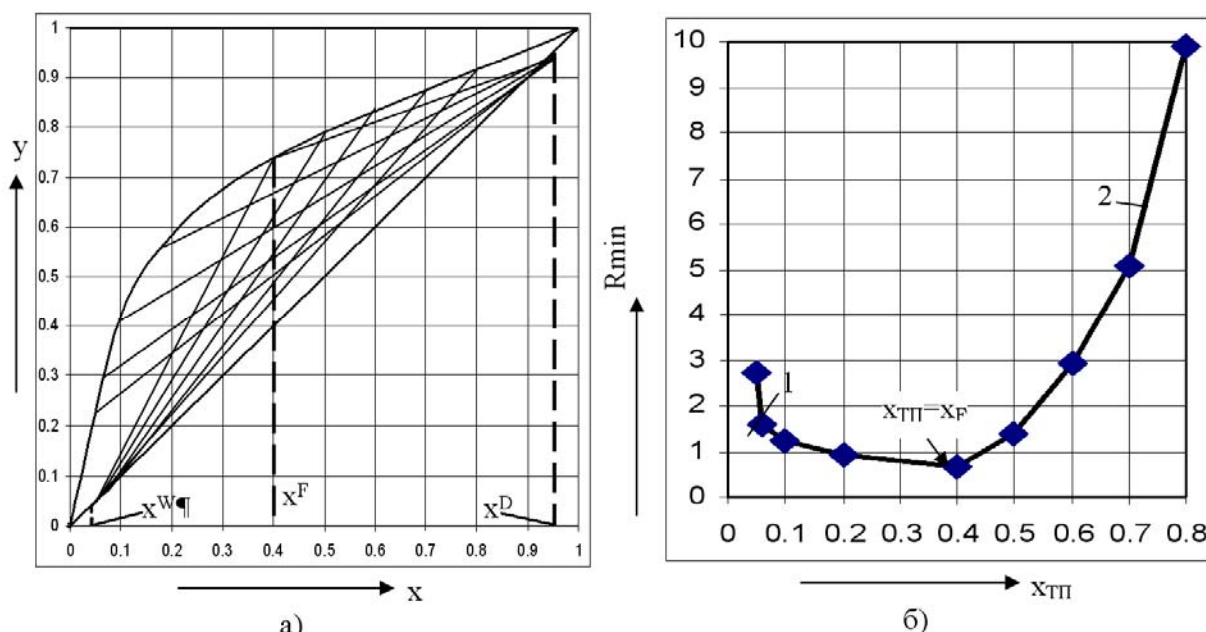


Рис.2. Зависимость минимального флегмового числа от уровня подачи исходной смеси метанол-вода. а) Диаграмма X – Y. б) Вычисленные флегмовые числа: для укрепляющей секции (1), исчерпывающей секции (2). Точка пересечения кривых 1 и 2 соответствует минимальному расходу тепла в кубе (проектная задача).

Иная картина наблюдается при переходе к поверочному варианту расчета. Поверочный расчет был проведен для всех бинарных смесей, приведенных в табл. 1.

Установлено, что во всех случаях поверочного расчета оптимальному расположению тарелки питания отвечает максимум величины производства энтропии σ_i .

Таким образом, механизм производства энтропии σ_i в ректификации с закрепленными параметрами, отвечающими проектному и поверочному вариантам расчета, разный, что приводит к разному виду экстремума. На первый взгляд, это противоречит критериям определения оптимального уровня питания

ректификационной колонны, приведённым в работах [7, 14], согласно которым оптимуму соответствует минимум используемого критерия.

Единственным объяснением этого факта является то, что авторами [7, 14] решалась проектная задача, а не поверочная. Но так как тип задачи не был указан, рассмотренный критерий [14] был определен как общий для любого типа задач. Таким образом, несмотря на то, что в обоих вариантах расчета число независимых переменных одно и то же, эти варианты принципиально отличаются друг от друга величиной критерия оптимального уровня питания ректификационной колонны.

Полученные результаты вполне закономерны. В самом деле, в табл. 2 в качестве

примера представлены результаты поверочного расчета ректификации эквимолярной смеси метанол – этанол при закреплённых переменных: состав и состояние подаваемой смеси, эффективность колонны, количество отбора дистиллята, соотношение количеств отбора кубового продукта и дистиллята, флегмовое число колонны. Нумерация тарелок начиналась с верха колонны, первая тарелка – дефлегматор, последняя – кипятильник. Рассматриваемая смесь имеет незначительное отклонение от идеального поведения. Разделение велось при флегмовом числе 2, для моделирования ПЖР использовалось уравнение Вильсона, состав

исходной смеси $x_1^F = 0.5$.

Как видно, варьирование уровня питания приводит к одновременному изменению составов дистиллята и кубового продукта. При этом изменяются и температуры этих потоков. Достижению оптимального уровня питания соответствует максимальная разница в составах и температурах продуктов ректификации. При этом состав на тарелке питания максимально приближен к составу исходной смеси (см. составы, соответствующие четвертой тарелке питания). Аналогичная картина наблюдается для всех исследованных восьми бинарных смесей.

Таблица 2. Влияние уровня подачи питания на составы потоков при ректификации смеси метанол (1) – этанол (2).

№ ТП	x_1^D	x_1^{TP}	x_1^W	σ_i
2	0.7293	0.6095	0.2707	1.20519
3	0.7679	0.5681	0.2321	0.80052
4	0.7888	0.5311	0.2112	0.55625
5	0.7975	0.4957	0.2025	0.45279
6	0.7964	0.4609	0.2036	0.46732
7	0.7860	0.4264	0.2140	0.58818
8	0.7658	0.3916	0.2342	0.82341
9	0.7338	0.3550	0.2662	1.16018
10	0.6860	0.3140	0.3140	1.61185

На рис. 3 приведены зависимости состава дистиллята, кубового продукта, тарелки питания и величины σ_i от уровня подачи исходной смеси бензол – изопропиловый спирт эквимолярного состава. Как видно из рисунка, оптимальному уровню питания соответствует максимальная разница концентраций легколетучего компонента в дистилляте и кубовом продукте и максимальное приближение состава на тарелке питания к составу исходной смеси, что наблюдается при ее подаче на четвертую тарелку, которая и является оптимальной. Этому режиму отвечает и максимум величины σ_i .

Рассмотрим понятие работы разделения [15], которая часто используется в качестве термодинамического критерия оптимизации ректификации бинарных идеальных смесей. Работа разделения – есть изменение g – потенциала при смешении, взятое с обратным знаком.

Изменение g – потенциала Гиббса при смешении составов дистиллята и кубового продукта при определенных давлении и температуре, а также количествах F , D и W соответственно будет равно:

$$\Delta g_{TP} = (Fg_F^L - Dg_D^L - Wg_W^L) \quad (12)$$

Поскольку изменение g – потенциала происходит при постоянных давлении и температуре, то выбор этих величин, в общем, произволен. Важно только, чтобы система была двухфазна и состояла из пара и жидкости. Назначим давление, равным давлению, используемому нами в расчетах, а температуру, равную температуре кипения дистиллята T_D .

Тогда работу разделения при $T = T_D$ можно определить из выражения:

$$A = Dg_D^L + Wg_W^{L*} - Fg_F^{L*} = -\Delta g_{TP} \quad (13)$$

Отнеся работу разделения, например, к температуре дистиллята, можно получить ее выражение в энтропийных единицах:

$$\frac{A}{T_D} = \frac{1}{T_D} (Dg_D^L + Wg_W^{L*} - Fg_F^{L*}) \quad (14)$$

Выраженная в энтропийных единицах работа разделения остается постоянной в случае проектного расчета и возрастает, достигая наибольшей величины ($T_D \rightarrow \min$) при оптимальном уровне питания, при реализации поверочного расчета.

Таким образом, уравнение (14) как критерий оптимального уровня питания ректификационной колонны непрерывного действия в случае проектного варианта

расчета в принципе неприменимо. В какой-то мере для качественных оценок это уравнение и его аналоги можно использовать для поверочного варианта, учитывая, что ректификация протекает при переменной

температуре, тогда как работа разделения определяется при постоянной температуре и давлении. Критерий, в основу которого было положено уравнение (14), был предложен только для идеальных смесей [17-21].

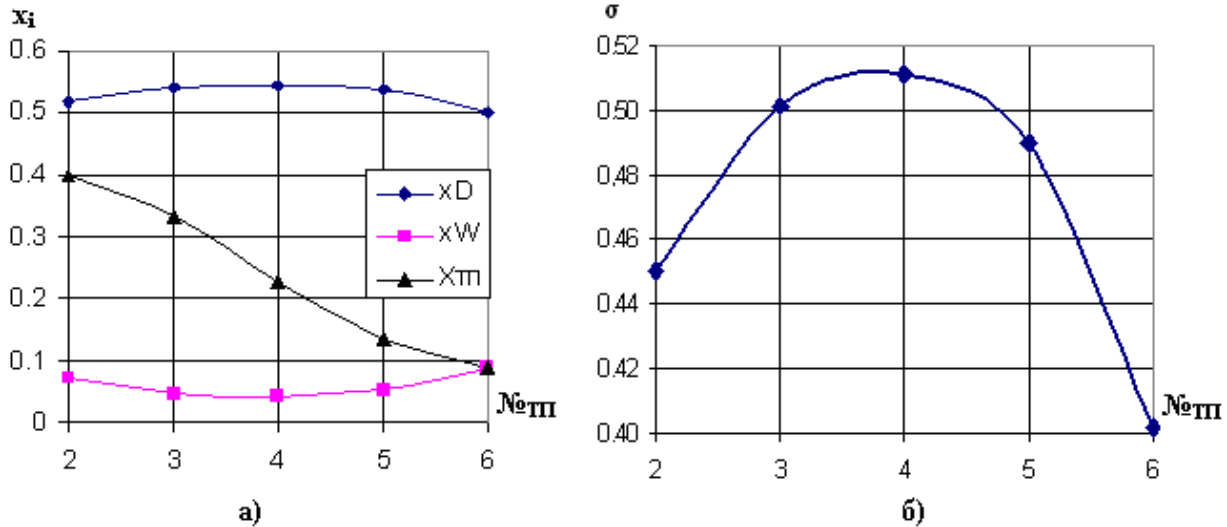


Рис.3. Влияние уровня подачи исходной смеси на составы дистиллята (x_D), кубового продукта (x_W), и на тарелке питания ($x_{ТП}$) (а) и величину производства энтропии σ_i (б) при ректификации смеси бензол – изопропиловый спирт: $x_F = 0.3$, $N = 6$, $R = 2$ (поверочная задача).

При переходе к неидеальным смесям величины g – потенциала становятся функциями температуры и состава, поэтому критерии такого типа, являясь приближенными для идеальных смесей, неприменимы к неидеальным системам.

Необходимо также отметить следующее: если в поверочном расчете задается большое число тарелок, то в случае бинарныхazeotropic смесей состав дистиллята практически представляет 100% легколетучий компонент. В кубовом продукте концентрация легколетучего компонента будет близкой нулю. Если изменение этих величин при вариации тарелки питания находится в пределах ошибки расчёта на ЭВМ, то

поверочный вариант практически становится проектным вариантом. То же происходит, если задать в конечных продуктах концентрации, соответствующие четкой ректификации [1].

Таким образом, проведенный нами общий анализ баланса энтропии и расчеты производства энтропии в процессе непрерывной ректификации бинарных смесей различной природы показали перспективность использования предлагаемого критерия для оценки оптимального уровня подачи питания в двухсекционную колонну.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-03-32958.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

f – число степеней свободы ректификационной колонны непрерывного действия; n – число компонентов; m – число ступеней разделения в укрепляющей секции колонны; m' – число ступеней разделения в исчерпывающей секции колонны; S – энтропия; σ_i – возникновение энтропии; Q – тепло, подаваемое в кипятильник или отбираемое в конденсаторе; T – абсолютная температура; e – доля паровой фазы в исходной смеси; D – количество дистиллята, моль/ч; W – количество кубового продукта, моль/ч; F – количество исходной смеси, моль/ч; g – функция Гиббса; H – энтальпия; x_i – концентрация i -го компонента в потоке; A – работа разделения.

ИНДЕКСЫ относятся:

Нижние: D – к дистилляту; W – к кубовому продукту; F – к исходной смеси; i – к чистому компоненту i , $i = 1, 2$; q – к тепловому потоку; ТП – тарелка питания.

Верхние: D – к конденсатору; W – к кипятильнику; 0 – к чистому компоненту; L, V – к парожидкостной смеси; L – к жидкости; L^* – к жидкости при температуре дистиллята T_D .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Петлюк, Ф. Б. Ректификация. Теория и расчёт / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
2. Petluk, F. B. Distillation theory and its application to optimal design of separation units / F. B. Petluk. – Cambridge : Cambridge university press, 2004. – 336 p.
3. Гиббс, Д. В. Термодинамика, статистическая механика / Д. В. Гиббс. – М. : – Наука, 1982. – 384 с.
4. Тёмкин, О. Н. Стехиометрия сложных реакций / О. Н. Тёмкин, А. В. Солохин. – М. : МИТХТ, 1984. – 56 с.
5. Seader, J. D. Separation process principles / J. D. Seader, E. Henley. – NY : John Wiley & Sons, 1998. – 920 p.
6. Henley, E. Equilibrium Stage Separation operation in Chemical Engineering / E. Henley, J. D. Seader. – NY : John Wiley & Sons, 1956. – 768 p.
7. Хахин, Л. А. Оптимальное расположение уровня подачи исходной смеси при ректификации бинарных азеотропных смесей / Л. А. Хахин, В. М. Раева, А. К. Фролова // Учёные записки МИТХТ. – 2004. – Вып. 11. – С. 84–91.
8. Gilliland, S. R. Degrees of freedom of a rectification column / S. R. Gilliland, C. F. Reed // 2nd Eng Chem. – 1942. – Vol. 34, № 5. – P. 551.
9. Автоматические системы управления процессами ректификации / В. Н. Обремская [и др.] // Метод. пособие для студ. – Куйбышев, 1974. – С. 34.
10. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск : Наука, 1966. – 310 с.
11. Рубин, А. Б. Термодинамика биологических процессов / А. Б. Рубин. – М. : Изд. МГУ, 1976. – 240 с.
12. Salomon, P. A simple example control minimize entropy production / P. Salomon, J. D. Nulton, G. Suragussa // Non-Equilib. Thermodyn. – 2002. – Vol. 27, № 1. – P. 45.
13. Платонов, В. М. Разделение многокомпонентных смесей. / В. М. Платонов, Б. Г. Берго. – М. : Химия, 1965. – 368 с.
14. Захаренко, В. В. Модуль баланса / В. В. Захаренко, Л. А. Серафимов, В. Г. Айнштейн // Высшее образование России. – 1994. – № 1. – С. 173.
15. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
16. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11.
17. Майков, В. П. Синтез оптимальной структуры ректификационных систем / В. П. Майков // Теор. основы хим. технологии. – 1974. – № 3. – С. 435.
18. Майков, В. П. Термодинамическое оптимальное проектирование многоколонных ректификационных установок / В. П. Майков, Т. Т. Вилков, А. В. Гальцов // Химия и технология топлив и масел. – 1971. – № 6. – С. 19.
19. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчетах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 9. – С. 12.
20. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 5. – С. 40.
21. Майков, В. П. Оптимальная статика процесса ректификации в инженерных расчётах / В. П. Майков // Химия и технология топлив и масел. – 1972. – № 5. – С. 40.
22. Гольцов, А. В. Оптимизация процесса ректификации на основе термодинамического критерия / А. В. Гольцов, В. П. Майков // Теор. основы хим. технологии. – 1971. – Т.5, № 2. – С. 308.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВДОЛЬ ТРАЕКТОРИЙ ПРОЦЕССА РАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

А.К. Фролкова, Л.А. Хахин, Т.В. Челюскина, Л.И. Черных

Исследовано изменение температуры вдоль траекторий процесса открытой равновесной конденсации. Получено уравнение температурной зависимости вдоль траектории открытой равновесной конденсации, являющееся экспликацией нового правила, аналогичного правилу Шрейнемакера.

Термодинамика играет важную роль при изучении фазовых процессов. В теории различных фазовых процессов особое место занимают процесс равновесного открытого испарения и процесс равновесной открытой конденсации. Эти процессы являются идеализированными моделями реальных процессов периодической дистилляции и периодической конденсации. Более того, они моделируют движущую силу реального процесса четкой ректификации при бесконечном флегмовом числе [1, 2]. Так, если сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе, то соответствующая траектория ректификации многокомпонентной смеси совпадает с траекторией открытого равновесного испарения, а если сопротивление массопереносу сосредоточено в жидкой фазе, то траектория ректификации совпадает с траекторией открытой равновесной конденсации. Подобная закономерность проявляется, если использовать теорему о топологическом подобии траекторий [3]

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = \frac{A}{L} B[(y^r - x^r) - (y - x)] \quad (1)$$

и траекторий

$$\frac{d\bar{x}}{dh} = E[(y^r - x^r) - (y - x)] \quad (2)$$

При исследовании идеализированных фазовых процессов встает вопрос о зависимости между изменениями температуры, давления и состава. Закономерности изменения состава могут быть разнообразными и сложными. Более определенное решение имеет вопрос о характере изменения температуры и давления. Данные зависимости были ранее рассмотрены в [4] для процессов открытого испарения. Настоящая работа посвящена исследованию процесса открытой равновесной конденсации.

Процесс равновесного открытого испарения, также как и процесс открытой

равновесной конденсации, характеризуются тем, что в каждый момент времени составы жидкости и пара являются термодинамически равновесными составами, причем, единожды испарившись или сконденсировавшись, бесконечно малое количество больше не контактирует с основной массой жидкости и пара.

Отметим также, что траектории рассматриваемых процессов располагаются в разных концентрационных симплексах. Траектории открытого равновесного испарения располагаются в концентрационном симплексе жидкой фазы, в то время как траектории конденсации располагаются в концентрационном симплексе паровой фазы. Совокупности составов, которые соответствуют этим симплексам, сдвинуты относительно друг друга на длину ноды (реноды) [5]. Рассмотрим кратко процесс открытого равновесного испарения. Этому процессу соответствует система однородных дифференциальных уравнений вида:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} &= y_2 - x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= y_3 - x_3 \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dx_{n-1}}{dt} &= y_{n-1} - x_{n-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $dt = d \ln m$, m – количество жидкости в перегонном кубе, y_i и x_i – равновесные концентрации паровой и жидкой фазы. Для исследования используем уравнение Ван-дер-Ваальса-Сторонкина. Для жидкой n -компонентной смеси это уравнение при изобарических условиях имеет вид [6]:

$$-\Delta S^{LV} dT = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L dx_k \quad (4)$$

В этом уравнении

$$\Delta S^{LV} = S^V - S^L - \sum_i^{n-1} (y_i - x_i) \frac{\partial S^L}{\partial x_i} \quad (5)$$

где S^V и S^L – энтропии пара и жидкости при температуре перегонки.

$g_{ik}^L = \frac{\partial^2 g^L}{\partial x_i \partial x_k}$ – вторые производные изотермо-изобарического потенциала Гиббса по составу.

Перейдем от полных дифференциалов dT и dx_k к производным по направлению траектории дистилляции, с получением

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L \frac{dx_k}{dt} \quad (6)$$

Заменяя каждую производную $\frac{dx_k}{dt}$ на $(y_k - x_k)$, используя уравнение (3), получим:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L (y_k - x_k) \quad (7)$$

Уравнение (7) есть квадратичная форма [7], так как индекс $i = 1, 2, 3 \dots n-1$ и индекс $k = 1, 2, 3 \dots n-1$. Коэффициенты g_{ik}^L этой квадратичной формы образуют матрицу вида:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \dots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \dots & g_{3(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{PT}^L \quad (8)$$

Матрица является симметричной относительно главной диагонали. Кроме этого, в силу термодинамической устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений состава, эта матрица положительно определена, также положительно определены все миноры этой матрицы относительно главной диагонали. В силу теоремы Сильвестра [8] квадратичная форма независимо от знаков $(y_i - x_i)$ и $(y_k - x_k)$ будет больше нуля, т.е.

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (y_i - x_i) g_{ik}^L (y_k - x_k) > 0 \quad (9)$$

Следовательно, согласно уравнению (7), так как $dt < 0$ (количество жидкости в процессе перегонки уменьшается), а $\Delta S^{LV} > 0$,

$$\frac{dT}{dt} > 0 \quad (10)$$

Таким образом, температура в процессе открытого равновесного испарения непрерывно растет. Эта закономерность лежит в основе известного правила Шрейнемакера [4], согласно которому любая из траекторий открытого равновесного испарения пересекает изотермо-изобарическое многообразие один и только один раз. Изотермо-изобарическое многообразие в концентрационном симплексе размерности $n-1$, есть гиперповерхность размерности $n-2$.

Перейдем теперь к рассмотрению открытой равновесной конденсации. Прежде всего, выведем дифференциальное уравнение, соответствующее этому процессу.

Для компонента i можно записать мгновенный материальный баланс.

$$d(m'y_i) = x_i dm', \quad (11)$$

где m' – количество паровой фазы.

Проведя дифференцирование и группируя полученные величины, приходим к уравнению:

$$\frac{dy_i}{dt'} = x_i - y_i$$

Следовательно, придавая индексу i значения $1, 2, 3 \dots n-1$ получим, систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt'} &= x_1 - y_1 \\ \frac{dy_2}{dt'} &= x_2 - y_2 \\ \frac{dy_3}{dt'} &= x_3 - y_3 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{dy_{n-1}}{dt'} = x_{n-1} - y_{n-1}$$

Здесь $dt' = d \ln m'$,

Для дальнейших исследований используем уравнение Ван-дер-Ваальса-Сторонкина для паровой фазы [6].

$$-\Delta S^{VL} dT = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V dy_k \quad (13)$$

Здесь

$$\Delta S^{VL} = S^L - S^V - \sum_i^{n-1} (x_i - y_i) \frac{\partial S^V}{\partial y_i} \quad (14)$$

Перейдем от дифференциалов dT и dy_k к производным по направлению траектории открытой равновесной конденсации с получением:

$$-\Delta S^{VL} \frac{dT}{dt'} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V \frac{dy_k}{dt'} \quad (15)$$

Сочетая уравнение (15) с уравнением (12) получим:

$$-\Delta S^{VL} \frac{dT}{dt'} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V (x_k - y_k) \quad (16)$$

Уравнение (16) так же, как и уравнение (7), есть квадратичная форма [7].

Коэффициенты этой формы образуют матрицу вида:

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & \cdots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & \cdots & g_{2(n-1)} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & \cdots & g_{3(n-1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & g_{(n-1)3} & \cdots & g_{(n-1)(n-1)} \end{pmatrix}_{PT}^V \quad (17)$$

Так как $g_{ik}^V = \frac{\partial^2 g^V}{\partial y_i \partial y_k}$, а величины второй

производной не зависят от порядка дифференцирования, матрица (17) является симметрической. Кроме этого в силу устойчивости паровой фазы относительно непрерывных изменений состава, данная матрица и все ее главные миноры положительно определены. Применив повторно теорему Сильвестра [8], получим:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} (x_i - y_i) g_{ik}^V (x_k - y_k) > 0 \quad (18)$$

Вместе с тем, в отличие от ΔS^{LV} в уравнении (4), ΔS^{VL} в уравнении (13) меньше нуля, так как $S^V > S^L$. Но $dt' < 0$, так как количество пара в процессе конденсации уменьшается. В связи с этим

$$\frac{dT}{dt'} < 0, \quad (19)$$

т.е. температура в процессе открытой равновесной конденсации падает. С учетом полученных результатов очевидно, процесс открытого равновесного испарения и процесс открытой равновесной конденсации разнонаправлены по температуре. Условие (19) позволяет сформулировать аналог правила Шрейнемаккера в следующей форме: траектория открытой равновесной конденсации пересекает каждое изотермо-изобарическое многообразие размерности $n-2$ в концентрационном симплексе паровой фазы один и только один раз.

Известно, что число возможных термодинамически непротиворечивых диаграмм хода траекторий рассмотренных фазовых процессов резко возрастает с увеличением числа компонентов [1]. Уже для трех-компонентных смесей это число без учета

антиподов равно 26, а с учетом антиподов имеется 49 диаграмм, так как для трех диаграмм антипод и основная диаграмма совпадают, т.е. они могут быть получены вращением или «опрокидыванием» концентрационного треугольника [1, 9, 10].

Проанализируем, чем отличаются антиподы диаграммы открытого равновесного испарения от диаграммы открытой равновесной конденсации.

На рис. 1 изображены антиподы диаграммы класса 3.1.0 типа 2. Очевидно, антипод – это диаграмма другой смеси, в которой азеотроп с минимумом температуры кипения в бинарной составляющей заменен на азеотроп с максимумом температуры кипения, а легкокипящий и тяжелокипящий компоненты меняются местами согласно

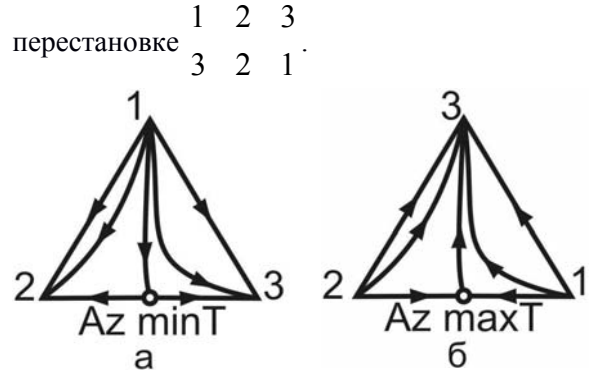


Рис. 1. Антиподы диаграммы траекторий открытого равновесного испарения $\left(\frac{dT}{dt} > 0\right)$

класса 3.1.0-2.

$$\text{а) } T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0 \quad \text{б) } T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0.$$

Таким образом, если температуры кипения (при данном давлении) азеотропа и компонентов определяются для основной диаграммы неравенством

$$T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0, \quad (20)$$

то для антипода эти неравенства имеют вид:

$$T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0 \quad (21)$$

Если рассмотреть корни характеристического уравнения матрицы системы первого приближения нелинейной системы открытого равновесного испарения, то для получения антипода необходимо изменить знаки двух корней, характерных для диаграммы открытого равновесного испарения. Тогда устойчивый узел $(\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0)$ становится неустойчивым $(\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0)$, а неустойчивый – устойчивым. Что касается седла, если для основной диаграммы было $\lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0$, то для антипода получим $\lambda_1 < 0, \lambda_2 > 0$, т.е.

седло остается седлом. Очевидно, если знаки характеристических корней компенсируют друг друга, то диаграмма обладает симметрией, и антиподы в этом случае совпадают с основной диаграммой.

Перейдем к рассмотрению диаграмм траекторий открытой равновесной конденсации.

Здесь фактически последовательность температур остается прежней, однако особые точки с наименьшей температурой конденсации, включая азеотропы и чистые компоненты, являются в основной диаграмме устойчивыми узлами, а точки с наивысшей температурой – неустойчивыми узлами. Седла остаются, как и прежде, седлами.

Таким образом, основные диаграммы и антиподы соответствуют одной и той же смеси, а все траектории меняют свою ориентацию по сравнению с траекториями открытого равновесного испарения.

На рис. 2 представлена основная диаграмма и ее антипод. Сравнивая рис. 1 и 2, можно установить, что основные диаграммы траекторий открытого равновесного испарения и открытой равновесной конденсации имеют одни и те же последовательности неравенств температур, но разную направленность траекторий. Их антиподы также имеют одну и ту же последовательность температур, но также разную направленность. Следовательно, можно сделать вывод, что процессу открытой

равновесной конденсации соответствуют 26 основных фазовых портретов диаграмм, а вместе с антиподами – 49.

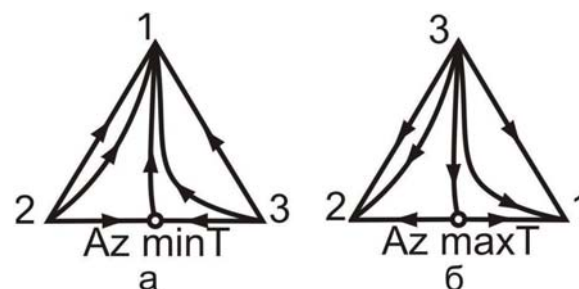


Рис. 2. Антиподы диаграммы траекторий открытого равновесной конденсации

$$\left(\frac{dT}{dt} < 0 \right) \text{ класса 3.1.0-2.}$$

$$\text{а) } T_3^0 > T_{az} > T_2^0 > T_1^0 \quad \text{б) } T_3^0 > T_2^0 > T_{az} > T_1^0$$

Таким образом, в двух множествах диаграмм переход к антиподам осуществляется путем перестановки температур особых точек, являющихся узлами, в то время как переход к другому фазовому процессу изменяет только ориентацию траекторий, оставляя неизменными температуры. И в том, и в другом случае седла не изменяют своего типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-08-00155).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс... докт. техн. наук / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1968. – 44 с.
2. Serafimov, L. A. Rectification of multicomponent mixtures III. Local characteristics of the trajectories of continuous rectification process at finite reflux ratios / L. A. Serafimov, V. S. Timofeev, M. I. Balashov // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. – 1973. – Т. 75 (3). – Р. 235–254.
3. Арнольд, В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения / В. И. Арнольд. – М. : Наука, 1971. – 240 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А.. Введение в теорию концентрационных пространств и преобразование переменных состава / Л. А. Серафимов. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1981. – 134 с.
6. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд. ЛГУ, 1967. – 448 с.
7. Мишина, А. П. Высшая алгебра / А. П. Мишина, И. В. Проскуряков. – М. : Гос. издат. физ. матем. лит-ры, 1962. – 300 с.
8. Математический энциклопедический словарь / Под ред. Ю. В. Прохорова. – М. : Большая Российская энциклопедия, 2003. – 845 с.
9. Серафимов, Л. А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1970. – Т. 44, № 4. – С. 1021.
10. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПЕРВОГО ЗАКОНА КОНОВАЛОВА В БИНАРНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Т.В. Челюскина, А.В. Фролкова, Е.А. Шаронова

Выведены полные условия выполнимости первого закона Коновалова в бинарных идеальных и неидеальных двухфазных системах.

При создании технологии получения различных химических веществ большое внимание уделяется исследованию физико-химических основ процессов дистилляции и ректификации. Одним из основных законов в теории гетерогенных систем является первый закон Д.П.Коновалова, касающийся взаимосвязи между изменением состава, давления и температуры сосуществующих фаз.

В работе [1] рассмотрен этот закон на примере двухфазной бинарной системы, состоящей из компонентов А и В. Запишем закон в современных обозначениях.

Для восходящей кривой упругости пара, т.е. когда $\frac{dP}{dx_B} > 0$, будет справедливо следующее неравенство

$$\frac{\phi_B^V}{\phi_B^V + \phi_A^V} \geq \frac{\phi_B^L}{\phi_B^L + \phi_A^L}, \quad \phi - \text{количество вещества, моли.}$$

Для снижающейся кривой упругости пара, т.е. когда $\frac{dP}{dx_B} < 0$, существует следующее неравенство:

$$\frac{\phi_B^V}{\phi_B^V + \phi_A^V} \leq \frac{\phi_B^L}{\phi_B^L + \phi_A^L}.$$

Приведенные соотношения обоснованы и подтверждены рядом примеров [1]. Таким образом, Коновалов дал математическую запись первого закона, не формулируя его, что впоследствии явилось причиной возникновения большого числа формулировок, представленных разными авторами.

В работе [2] относительно закона, связанного с изменением температуры в зависимости от процентного содержания компонента, автор дает следующую формулировку: «увеличение концентрации компонента, богаче представленного в парах, чем в жидкости, ведет к увеличению общего давления пара». При этом доказательство этого закона он не приводит.

Согласно [3], первый закон Коновалова характеризует соотношения между составами равновесных жидкой и паровой фаз, и влияние добавления того или другого из компонентов на общее давление пара.

Автор формулирует первый закон Коновалова следующим образом:

«В двойной системе пар, по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью, относительно богаче тем из компонентов, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении».

Отметим, что доказательства выполнимости закона автор не приводит, однако отмечает, что закон соблюдается в любой системе, для любого участка состава [3].

Рассмотрим еще одну формулировку обсуждаемого закона, представленную в [4]: «при постоянстве температуры прибавление к жидкому раствору компонента, содержание которого в паре этого раствора больше, чем в жидкости, ведет к повышению давления пара раствора». Отметим, что в отдельный закон авторы данную формулировку не выделяют, а называют следствием закона об однонаправленном изменении состава паровой и жидкой фаз.

В работе [5] первый закон Коновалова рассмотрен применительно к бинарным смесям. В формулировке «пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения» закон соблюдается для идеальных бинарных систем. В случае азеотропных смесей, по мнению автора, для ряда составов возможно несоблюдение закона.

В работе [6] первый закон Коновалова представлен в следующей формулировке: «давление пара раствора возрастает

(уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе».

Используя понятие фазового эффекта, авторы [7] предложили следующую формулировку закона: «при добавлении в жидкость компонента, обладающего большим фазовым эффектом температура кипения жидкости понижается»

Целью настоящей работы является исследование соблюдения первого закона Коновалова для идеальных, неидеальных эзотропных и азеотропных бинарных двухфазных систем.

Для бинарных двухфазных систем справедливо уравнение, которое может быть получено независимым путем из уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина [6] и уравнения связи векторного поля нод и скалярного поля температур [8, 9]. Данное уравнение имеет вид:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_1} = \frac{d^2 g}{dx_1^2} \cdot (y_1 - x_1), P = \text{const.} \quad (1)$$

Для идеальной бинарной смеси g-потенциал определяется уравнением, которое имеет вид:

$$g^{uo} = g_0^{uo} + RT(x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2) \quad (2)$$

Так как g_0^{uo} – стандартное значение g-потенциала, равное постоянной величине при постоянных температуре и давлении, то:

$$\left(\frac{dg}{dx_1} \right)_{PT} = RT(\ln x_1 - \ln x_2) \text{ и} \quad (3)$$

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right).$$

После умножения (3) на ноду $(y_1 - x_1)$, получим:

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} \cdot (y_1 - x_1) = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \cdot (y_1 - x_1) = \quad (4)$$

$$= RT[(K_1 - 1) - (K_2 - 1)]$$

Для идеальной смеси $\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2}$. В этом случае уравнение (4) с учетом уравнения (1) можно переписать следующим образом:

$$-\Delta S^{LV} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_P = RTK_2 \cdot (\alpha_{12} - 1), \quad (5)$$

$$K_2 > 0$$

Допустим компонент 1 легколетучий, то есть $K_1 > 1$, тогда $\alpha_{12} > 1$. Поскольку $R > 0$,

$T > 0$, $\Delta S^{LV} > 0$, то из уравнения (5) получим $\frac{dT}{dx_1} < 0$.

Аналогичные закономерности можно получить и для второго компонента, при этом данный компонент будет уже тяжелолетучим. В этом случае уравнение (5) для второго компонента запишется следующим образом:

$$-\Delta S^{LV} \left(\frac{dT}{dx_2} \right)_P = RTK_1 \cdot (\alpha_{21} - 1) \quad (6)$$

Так как $K_2 < 1$, и следовательно $\alpha_{21} < 1$, то из уравнения (6) имеем $\frac{dT}{dx_2} > 0$.

Данные неравенства справедливы для всего концентрационного симплекса, поскольку в бинарных идеальных системах понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий» носят глобальный характер. А это значит, что увеличение концентрации первого компонента приводит к понижению температуры, а второго – к повышению, что находится в полном соответствии с первым законом Коновалова.

Рассмотрим неидеальные бинарные системы. Для преобразования уравнения (1) запишем выражение для второй производной g-потенциала через химические потенциалы компонентов

$$\frac{d^2 g}{dx_1^2} = \left[\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x_1} \right]_{P,T}. \quad (7)$$

Согласно работам [6, 10] для фазового эффекта, который является свойством гетерогенной равновесной двухфазной системы, можно записать:

$$\sigma_1^L = \frac{d\mu_1}{d \ln m}. \quad (8)$$

Очевидно, для второго компонента имеем:

$$\sigma_2^L = \frac{d\mu_2}{d \ln m}. \quad (9)$$

Так как при конденсации изменяется состав жидкой фазы, уравнения (8) и (9) можно записать в виде:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1^L &= \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \cdot \frac{dx_1}{d \ln m} \\ \sigma_2^L &= \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \cdot \frac{dx_2}{d \ln m} \end{aligned} \right\} P = \text{const}, T = \text{const.} \quad (10)$$

Уравнения мгновенного материального баланса процесса, в результате которого получаются фазовые эффекты, имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{d \ln m} &= y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{d \ln m} &= y_2 - x_2 \end{aligned} \right\} P=\text{const}, T=\text{const}. \quad (11)$$

Следовательно, уравнения (10) с учетом (11) запишем следующим образом:

$$\sigma_1^L = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \cdot (y_1 - x_1) \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 g}{dx_1^2} (y_1 - x_1) &= \frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x_1} (y_1 - x_1) = \sigma_1^L - \sigma_2^L \end{aligned} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d^2 g}{dx_2^2} (y_2 - x_2) &= \frac{\partial(\mu_2 - \mu_1)}{\partial x_2} (y_2 - x_2) = \sigma_2^L - \sigma_1^L \end{aligned} \right. \quad (16)$$

В бинарной зеотропной системе (рис. 1 а, б) во всем симплексе можно принять $y_1 - x_1 > 0$ и $y_2 - x_2 < 0$. То есть, если 1 – легколетучий компонент, то 2 – тяжелолетучий компонент.

Согласно (15) и (16), а также с учетом (1) имеем:

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_1} = \sigma_1^L - \sigma_2^L \quad (17)$$

$$-\Delta S^{LV} \frac{dT}{dx_2} = \sigma_2^L - \sigma_1^L \quad (18)$$

Очевидно, если $y_1 - x_1 > 0$, $\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$ то $\frac{dT}{dx_1} < 0$, а если $y_2 - x_2 < 0$, $\sigma_2^L - \sigma_1^L < 0$ то $\frac{dT}{dx_2} > 0$, т.е. при увеличении на бесконечно

малую величину концентрации легколетучего компонента температура понизится, а тяжелолетучего – повысится.

Разность фазовых эффектов зависит от того, используем ли мы в уравнении (1) концентрацию легколетучего компонента или тяжелолетучего компонента.

Отметим, что для идеальных и зеотропных смесей, рассмотренных выше, понятия «легколетучий» и «тяжелолетучий» сохраняются на всем концентрационном симплексе, то есть носят глобальный характер.

В случае азеотропных систем данные понятия локальны и относятся к определенной области составов. Такие области расположены между особыми точками, то есть точкой чистого компонента и азеотропа, или между двумя соседними азеотропами. Последнее наблюдается в случае систем с количеством азеотропов больше единицы.

Рассмотрим моноазеотропную систему, например, с положительным отклонением от

$$\sigma_2^L = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \cdot (y_2 - x_2) \quad (13)$$

Для бинарной смеси справедливо:

$$(y_1 - x_1) + (y_2 - x_2) = 0 \quad (14)$$

тогда выразив вторую производную g – потенциала от состава с учетом (7), можно получить:

закона Рауля – Дальтона (рис. 1 в, г). Концентрационный симплекс данной системы распадается на две области: от второго чистого компонента до точки азеотропа и от азеотропа до первого чистого компонента. В области, расположенной между точкой чистого компонента 2 и азеотропом, имеем: $K_1 > 1$; а следовательно, $\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$. Из уравнений (17) и (18) имеем для данной области $\frac{dT}{dx_1} < 0$ и $\frac{dT}{dx_2} > 0$, т.е. увеличение

концентрации компонента 1 приводит к уменьшению температуры, а компонента 2 – к увеличению.

Теперь рассмотрим область (азеотроп – 1 компонент), здесь $K_1 < 1$; $K_2 > 1$, а следовательно:

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0.$$

В этом случае произошла инверсия летучестей компонентов 1 и 2, то есть увеличение на бесконечно малую величину концентрации компонента 1 приведет уже к повышению температуры, а компонента 2 – к ее понижению.

Для системы с отрицательным отклонением (рис. 1 д, е) имеем в области (второй компонент – азеотроп): $K_1 < 1$; $K_2 > 1 \Rightarrow$

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0,$$

в области (азеотроп – 1 компонент): $K_1 > 1$; $K_2 < 1 \Rightarrow$

$$\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0 \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} < 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} > 0.$$

И здесь наблюдается полное подчинение закону Коновалова.

В качестве примера рассмотрим еще две системы, в одной из которых имеется два азеотропа, а в другой три. Диаграммы фазового равновесия и зависимости температуры от состава представлены на рис. 1 (ж, з, и, к).

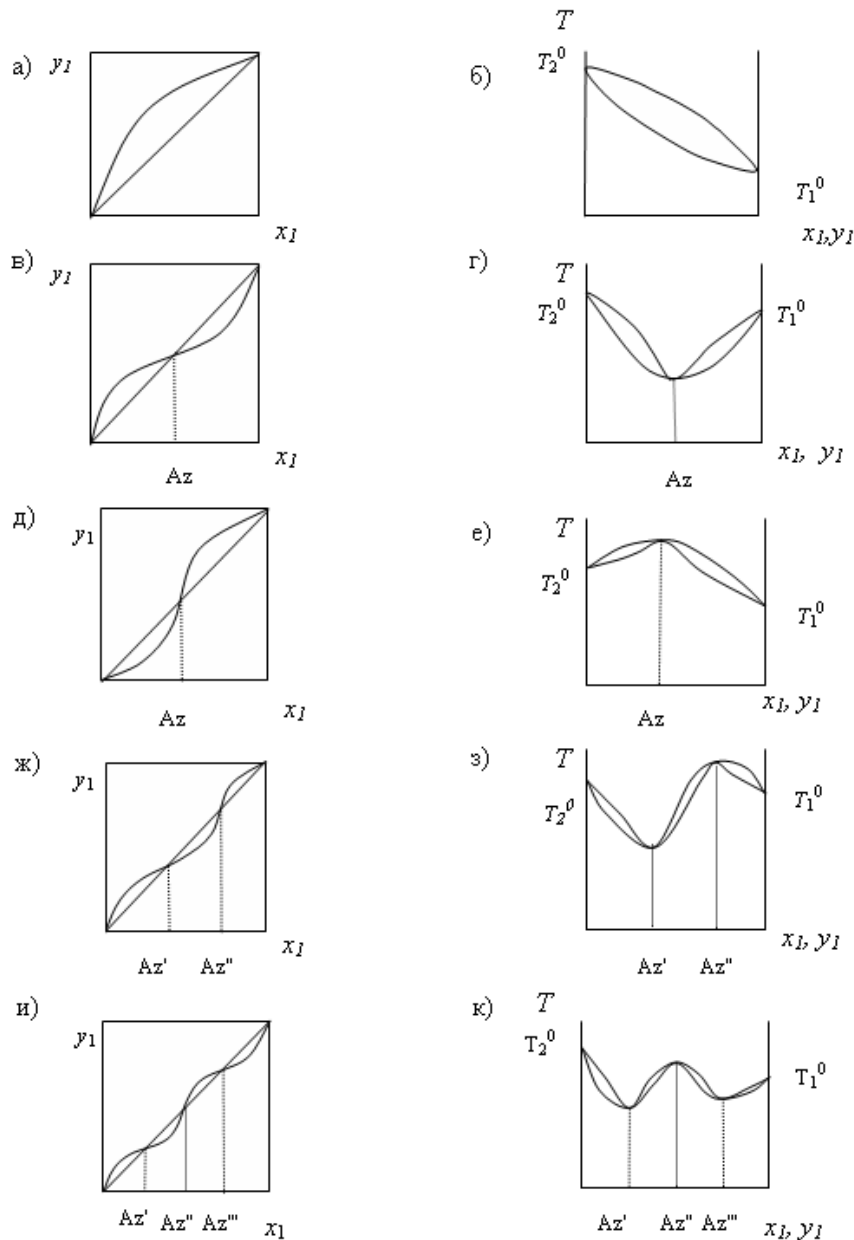


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия и зависимости температуры от состава для бинарных зеотропных, моно-, би- и триазеотропных систем.

В биазеотропной схеме (рис.1 ж, з), которая получена через стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа, концентрационный симплекс разбит на три области. В областях, прилегающих к точкам чистых компонентов, справедливы следующие неравенства:

$$K_1 > 1, K_2 < 1, \sigma_1^L - \sigma_2^L > 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} < 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} > 0.$$

Т.е. увеличение концентрации первого компонента приведет к понижению температуры, а второго – к ее увеличению.

В области, заключенной между

азеотропами, наблюдаются противоположные закономерности, поскольку в данном случае легколетучим является уже компонент 2:

$$K_1 < 1, K_2 > 1, \sigma_1^L - \sigma_2^L < 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dT}{dx_1} > 0 \text{ и } \frac{dT}{dx_2} < 0.$$

Концентрационный симплекс триазеотропной системы, представленной на рис. 1 (и, к), разбит на четыре области. Результаты анализа выполнимости первого закона Коновалова в зависимости от расположения точки исследуемого состава, представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Область	Коэффициенты распределения	Разность фазовых эффектов в жидкой фазе	Производная температуры по составу жидкой фазы
От компонента 2 до Az' , $Az''-Az'''$ $Az'-Az''$, От Az''' до компонента 1	$K_1 > 1; K_2 < 1$	$\sigma_1^L - \sigma_2^L > 0$	$\frac{dT}{dx_1} < 0; \frac{dT}{dx_2} > 0$
	$K_1 < 1; K_2 > 1$	$\sigma_1^L - \sigma_2^L < 0$	$\frac{dT}{dx_1} > 0; \frac{dT}{dx_2} < 0$

В случае триазеотропной системы соблюдение первого закона Коновалова нашло свое полное подтверждение.

Таким образом, доказано, что первый

закон Коновалова неукоснительно соблюдается для бинарных двухфазных систем, однако, при этом необходимо учитывать, в какой области расположен состав исследуемой смеси.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ:

g – мольный изотермо-изобарный потенциал Гиббса, кДж/моль; K_i – коэффициент распределения i -ого вещества между паровой и жидкой фазами; P – давление, мм рт. с.; S – молярная энтропия, Дж/(моль К); ΔS_{LV} – изменение энтропии при дифференциальном фазовом переходе бесконечно малого количества жидкой фазы в паровую, Дж/(моль К); T – температура кипения, К; x – концентрация компонента в жидкой фазе, мол. доли; y – концентрация компонента в паровой фазе, мол. доли; α – коэффициент относительной летучести; ϕ – количество вещества, моли.

СПИСОК ИНДЕКСОВ:

1, 2, ... – индексы компонентов, V – паровая фаза, L – жидкая фаза, ид – идеальное свойство.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коновалов, Д. П. Об упругости паров растворов / Д. П. Коновалов. – Л. : изд-во АН СССР, 1928 – 66 с.
2. Литвинов, Н. Д. Изотермическое равновесие пар + жидкость в системах из трех неограниченно смешивающихся жидкостей / Н. Д. Литвинов // Журн. физ. химии. – 1952. – Т. 20, вып. 12. – С. 1761.
3. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – М. : Химия, 1975. – 776 с.
4. Кириллин, В. А. Термодинамика растворов / В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. – М. -Л. : Госэнергоиздат, 1956. – 272 с.
5. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. – М. : Химия, 1975. – 582 с.
6. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем / А. В. Сторонкин. – Л. : Изд-во Ленинградского государственного университета. – 1967. – 446 с.
7. Серафимов, Л. А. Особенности поведения скалярных стационарных полей температуры многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов, Ю. А. Писаренко, А. С. Шувалов // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, вып. 1. – С. 54
8. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей. / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т. 21, вып. 1. – С. 74.
9. Серафимов, Л. А. Исследование модифицированной формы уравнения Ван-дер-Ваальса – Сторонкина / Л. А. Серафимов, А. К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 341.
10. Сторонкин, А. В. О термодинамически возможных формах изотерм-изобар тройных систем / А. В. Сторонкин // Журн. физ. химии. – 1954. – Т. 28, вып. 11. – С. 2021.

СИНТЕЗ ГЛИЦЕРОФОСФОЛИПИДОВ С ПОЛИМЕРИЗУЕМЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Н.А. Брагина, И.Н. Федулова, И.П. Ушакова, *П.В. Дубовский,
*В.В. Чупин

*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и
Ю.А. Овчинникова РАН

Осуществлен синтез 1,2-ди-(11,13-тетрадекадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолина и 1,2-ди-(2,4-гексадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолина, содержащих полимеризуемые диеновые группировки на концах жирнокислотных цепей. Предполагается, что использование смесей синтезированных фосфолипидов с последующей их полимеризацией приведёт к формированию стабильных наночастиц – бицелл, способных существовать в широком диапазоне концентраций смешиваемых компонентов и устойчивых к действию органических растворителей.

Способность фосфолипидов к самоорганизации в водных средах позволяет использовать их для получения различных наночастиц заданного размера. Липосомы, мицеллы и бицеллы представляют собой основные формы липидных агрегатов, образующихся при взаимодействии липидов с водой. Размеры и свойства этих объектов зависят как от свойств участвующих в их формировании молекул липидов (соотношения размеров полярных и гидрофобных доменов, природы полярной головки и др.), так и физико-химических параметров среды (температуры, pH, ионной силы и др.). Для повышения устойчивости липидных структур к факторам среды актуально получение наночастиц, стабилизированных межмолекулярными ковалентными взаимодействиями липидных молекул. В принципе, этого можно достичь полимеризацией, если липидные молекулы содержат полимеризуемые группы [1].

Как известно, смесь фосфолипидов с длинно- и короткоцепными жирнокислотными остатками приводит к формированию смешанных дискообразных мицелл, именуемых бицеллами. В настоящее время использование бицелл является перспективным подходом к изучению пространственной структуры мембранных белков методами спектроскопии ¹H-ЯМР [2, 3].

Мы предполагаем, что использование смесей фосфолипидов, содержащих полимеризуемые группы, с последующей их полимеризацией приведёт к формированию стабильных бицелл, устойчивых к действию органических растворителей и способных существовать в широком диапазоне концентраций смешиваемых компонентов. В качестве полимеризуемых фрагментов липидов возможно использование диацетиленовых, аллильных, сти-

рольных, метакрильных, диеновых, сульфидрильных и других групп [4].

С этой целью мы ставили задачу осуществить синтез длинноцепочечного и короткоцепочечного липидов, содержащих терминальные сопряжённые диеновые группы. Выбор диеновой группы в качестве полимеризуемой был продиктован ее наиболее близкой структурной аналогией по отношению к природным липидам и высокой склонностью к полимеризации. Кроме того, мы полагаем, что в случае расположения диеновых групп на концах углеводородных цепей, полимеризация должна внести меньшие искажения в свойства поверхности мембран.

В качестве объекта синтеза были выбраны фосфатидилхолины, как наиболее распространённый тип фосфолипидов природных мембран. К настоящему времени в химии липидов разработаны различные методы синтеза фосфатидилхолинов [5, 6]. Эти методы базируются на двух подходах: полный химический синтез и химическая модификация природных или синтетических фосфолипидов. Наиболее распространённый вариант полного химического синтеза основан на получении диглицеридной компоненты и её последующем фосфорилировании. Химическая модификация подразумевает введение в состав молекулы липида определённых функциональных групп с помощью химических и ферментативных методов.

Для синтеза фосфатидилхолинов с полимеризуемыми группами мы использовали подход, основанный на ацилировании коммерческого *sn*-глицеро-3-фосфохолина ангидридами кислот, содержащих полимеризуемые группы. Выбор такой схемы позволяет вводить лабильные полимеризуемые группы в состав липидов на

последней стадии синтеза, а также получать оптически активные фосфолипиды природной конфигурации [7].

1. Синтез сопряжённых диеновых кислот

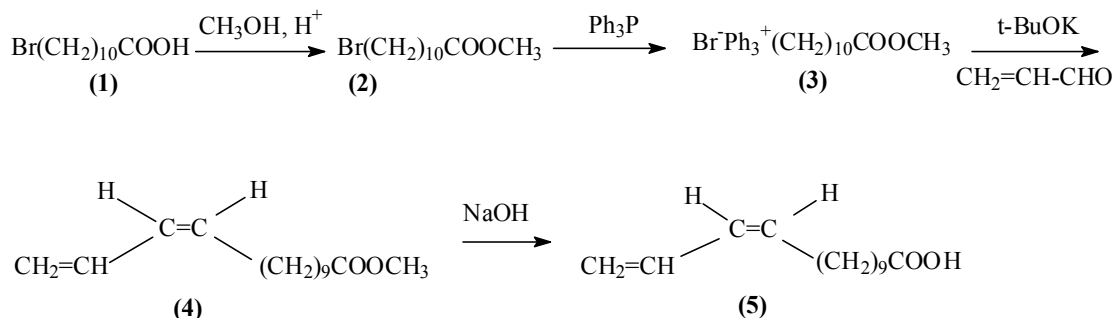


Схема 1.

11-Бромундекановую кислоту (1) переводили в соответствующий метиловый эфир (2) действием метанола в кислой среде, взаимодействие (2) с трифенилфосфином давало фосфониевую соль (3). Используя *трет*-бутилат калия как основание для получения илида и акролеин в качестве карбонильной компоненты, получали метиловый эфир 11,13-тетрадекадиеновой кислоты (4) с выходом 46%. Щелочной гидролиз последнего давал 11,13-тетрадекадиеновую кислоту (5). Методика [4] была воспроизведена нами с некоторыми изменениями. На стадии получения фосфониевой соли вместо бензола, который обладает канцерогенным и тератогенным действием, мы использовали менее токсичный толуол.

В спектре ^{13}C -ЯМР полученной кислоты (5) наблюдали два набора по 4 сигнала от атомов углерода в составе двойных связей (δ 116.5; 129.1; 132.3; 132.9 и 114.4; 130.8; 135.4; 137.3 м.д.) с соотношением интегральных

Длинноцепочечную жирную кислоту с сопряжённой диеновой группой на конце углеводородной цепи получали по реакции Виттига, исходя из доступной 11-бромундекановой кислоты (Схема 1) [8].

интенсивностей 96 : 4, что свидетельствовало о присутствии двух изомерных диенов. В спектре ^1H -ЯМР константа спин-спинового взаимодействия протонов через двойную связь преобладающего изомера составила 11 Гц, что соответствует (*Z*)-конфигурации двойной связи. Таким образом, 11,13-тетрадекадиеновая кислота (5) была представлена на 96% (*Z*)- и на 4% (*E*)-изомером.

В качестве короткоцепочечного аналога мы ставили задачу синтезировать структурно аналогичную 3,5-гексадиеновую кислоту с терминальным расположением сопряжённой диеновой системы. В качестве метода получения 3,5-гексадиеновой кислоты была выбрана изомеризация 2,4-гексадиеновой (сорбиновой) кислоты по методике [9]. Для этого получали хлорангидрид 2,4-гексадиеновой кислоты действием хлористого тионила на соответствующую кислоту при температуре 70°C [9] и проводили изомеризацию (Схема 2).

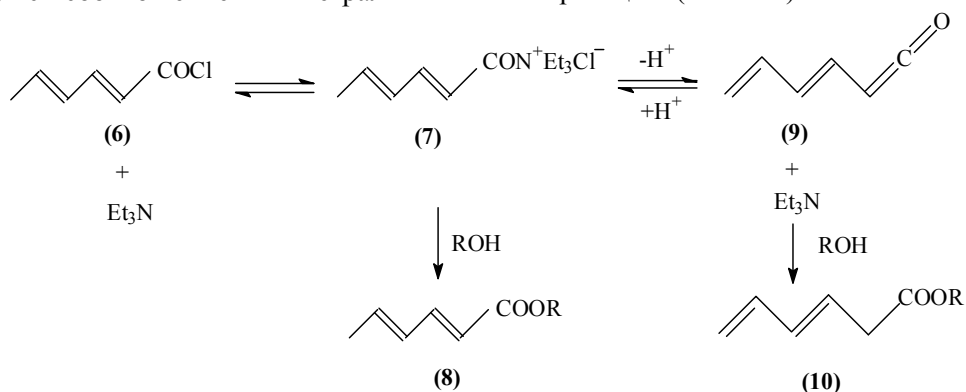


Схема 2.

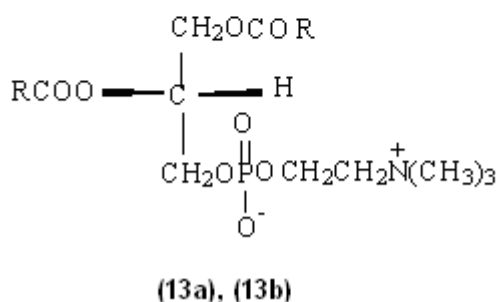
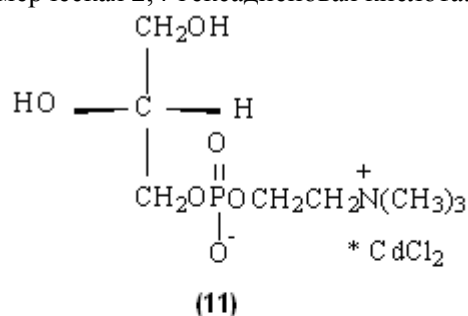
По мнению авторов [9], при добавлении одного эквивалента триэтиламина к сорбиноилхлориду (6) образуется ион ацилтриэтиламмония (7), при взаимодействии которого со спиртом получают конъюгированный эфир (8). Помимо эфира (8), наблюдали образование деконъюгированного эфира (10).

Предположили, что избыток основания Et_3N принимает участие в образовании кетена (9), который, в свою очередь, реагирует со спиртом и образует соответствующий эфир (10) [9].

Для того, чтобы увеличить выход соединения (10), мы добавляли сорбиноилхлорид по каплям к раствору

абсолютного этанола и триэтиламина в хлористом метиле при температуре -30°C . Полученный эфир экстрагировали хлористым метилом, промывали водой, концентрировали и очищали хроматографически. Данные ^1H -ЯМР свидетельствовали о том, что изомеризация 2,4-гексадиеновой кислоты в этиловый эфир 3,5-гексадиеновой кислоты протекала полностью. К сожалению, попытка перевести этиловый эфир 3,5-гексадиеновой кислоты в свободную 3,5-гексадиеновую кислоту действием пятикратного избытка NaOH в метаноле при температуре 15°C закончилась неудачей. Характерные сигналы протонов ^1H -ЯМР спектра продукта гидролиза соответствовали исходной 2,4-гексадиеновой кислоте. Получить 3,5-гексадиеновую кислоту в свободном виде нам не удалось.

В связи с вышесказанным, в качестве короткоцепочечной кислоты для получения фосфатидилхолинов нами была использована коммерческая 2,4-гексадиеновая кислота.



2. Синтез фосфатидилхолинов с остатками полимеризуемых кислот

Синтез фосфатидилхолинов осуществляли путём ацилирования комплекса *sn*-глицеро-3-фосфохолина с дихлоридом кадмия (**11**) ангидридами соответствующих кислот (**12a**, **12b**) в присутствии 4-диметиламинопиридина (DMAP) (Схема 3) [5]. Ангидриды кислот получали действием 0.55 экв. дициклогексилкарбодиимида (DCC) в среде четырёххлористого углерода. Увеличение времени реакции с 2 до 8 час. приводило к увеличению выхода целевых фосфатидилхолинов. Таким образом, синтезировали 1,2-ди-(2,4-гексадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (**13a**) с выходом 75%, и 1,2-ди-(11,13-тетрадекадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (**13b**) с выходом 85%. Индивидуальность и структуру полученных соединений подтверждали данными ТСХ, элементного анализа, УФ-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

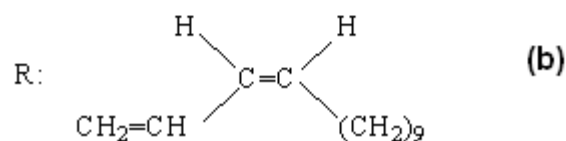
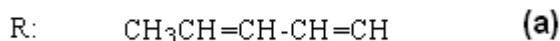
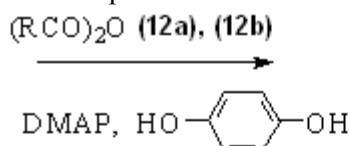


Схема 3.

В отличие от природных фосфолипидов, фосфатидилхолины с остатками сопряжённых диеновых кислот (**13a**) и (**13b**) обладают повышенной склонностью к реакциям полимеризации при хранении в сухом виде при комнатной температуре. В связи с этим после хроматографической очистки фосфатидилхолины (**13a**) и (**13b**) хранили в виде растворов в абсолютном этаноле при -15°C в атмосфере аргона и в присутствии антиоксиданта гидрохинона.

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрид кальция, пятиокись фосфора, гидрохинон, калий металлический, хлористый тионил,

триэтиламин, органические растворители отечественного производства, 4-(N,N-диметиламино)пиридин (DMAP), 11-бромундекановую кислоту, *tert*-бутанол, сорбиновую кислоту (Aldrich), дициклогексилкарбодиимид (DCC), комплекс *sn*-глицеро-3-фосфохолина с дихлоридом кадмия, акролеин, трифенилфосфин, алюмогидрид лития (Sigma). Хлороформ и хлористый метилен перегоняли над пятиокисью фосфора, триэтиламин – над гидридом кальция, ацетон – над карбонатом калия, тетрагидрофуран – над алюмогидридом лития.

Спектры ЯМР регистрировали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-

300 (Германия) с рабочей частотой на ядрах ^1H 300.13 МГц, на ядрах ^{13}C 75.3 МГц. Измерения химических сдвигов проводили по шкале δ , внутренний стандарт TMS, растворитель CDCl_3 . Электронные спектры снимали на спектрофотометре Jasco UV-7800 (Япония). Элементный анализ проводили на C,H,N,S-элементном анализаторе Flash EA 112 (Италия). Температуры плавления определяли на приборе Boetus (Германия). ТСХ проводили на пластинках Silufol UV-254 (Kavalier, Чехия), детектировали пятна в парах йода и обработкой насыщенным раствором KMnO_4 . Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем G 60 (Sigma).

Метилловый эфир 11-бромундекановой кислоты (2)

К раствору 18.07 г (0.068 моль) 11-бромундекановой кислоты (1) в 100 мл метанола добавляли 0.2 мл тионилхлорида. Оставляли на ночь при комнатной температуре. Экстрагировали петролевым эфиром, экстракт промывали водой до pH 7, сушили сульфатом натрия, фильтровали через слой окиси алюминия, фильтрат упаривали в вакууме. Выход: 18.6 г (97.6%). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.29 (уш. с, 12 H, $(\text{CH}_2)_6$), 1.62 (т т, $J=7.0$ и 7.5 Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 1.82 (т т, $J=6.7$ и 7.0 Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.32 (т, $J=7.5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.35 (т, $J=6.7$ Гц, 2H, CH_2Br), 3.65 (с, 3H, OCH_3).

(10-Метоксикарбонилдецил)трифенилфосфонийбромид (3)

Раствор 18.6 г (0.067 моль) метилового эфира 11-бромундекановой кислоты (2) и 20.93 г (0.08 моль) трифенилфосфина в 200 мл толуола кипятили с обратным холодильником в токе азота 50 час. Из реакционной массы отгоняли 100 мл толуола. К охлажденному до 10°C остатку добавляли 200 мл диэтилового эфира, оставляли на 1 час. Раствор декантировали, маслообразный осадок промывали 150 мл эфира, сушили в вакууме (80°C , 1 мм рт. ст., 3 час.). Выход: 33.8 г (94%). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.29 (уш. с, 12 H, $(\text{CH}_2)_6$), 1.6 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 1.82 (т т, $J=6.7$ и 7.0 Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.32 (т, $J=7.5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.35 (т, $J=6.7$ Гц, 2H, CH_2P), 3.65 (с, 3H, OCH_3), 7.76 (м, 15H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Найдено, %: C 66.82; H 7.18; P 5.02. $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{PBr}$. Вычислено, %: C 66.5; H 7.18; P 5.5.

Метилловый эфир 11,13-тетрадекадиеновой кислоты (4)

1.25 г (32 ммоль) калия растворяли в течение 3 ч в смеси 2.92 г (30 ммоль) *трет*-бутанола и 100 мл безводного тетрагидрофурана при 65°C в токе азота. Осадок

отфильтровывали, фильтрат добавляли при перемешивании к раствору 10.8 г (20 ммоль) соединения (3) в 250 мл безводного тетрагидрофурана. Через 15 мин. при охлаждении до 0°C по каплям прибавляли раствор 2.24 г (40 ммоль) свежеперегнанного акролеина в 20 мл безводного тетрагидрофурана. Реакционную массу перемешивали 30 мин., выливали в 300 мл 1 н. HCl. Продукты реакции извлекали петролевым эфиром. Органический слой промывали водой (2x150 мл), сушили сульфатом натрия. Петролевым эфир удаляли в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем. Элюировали смесью петролевым эфир – эфир, 19 : 1. Выход: 2.18 г (46%). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.29 (с, 12H, $(\text{CH}_2)_6$), 1.62 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.18 (д т, $J=7$ и 7.5 Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 2.28 (т, $J=7.5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.61 (с, 3H, OCH_3), 5.1 (д, $J=10.5$ Гц, 1H) и 5.2 (д д, $J=2.0$ и 17.0 Гц, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.45 (д т, $J=11.0$ и 7.0 Гц, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 5.98 (т, $J=11.0$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 6.63 (д д д, $J=17.0$, 10.5 , 11.0 и 1.0 Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

11,13-Тетрадекадиеновая кислота (5)

К раствору 2 г (8.4 ммоль) метилового эфира 11,13-тетрадекадиеновой кислоты (4) в 100 мл смеси метанол – вода (9 : 1) добавляли 10 г NaOH. Кипятили 30 мин. с обратным холодильником в токе азота, выливали в 200 мл 1 н. HCl. Экстрагировали петролевым эфиром. Органическую фазу промывали водой до pH 7, сушили сульфатом натрия, фильтровали через слой силикагеля. Сорбент промывали 50 мл смеси петролевым эфир – ацетон, 9 : 1. Фильтрат упаривали в вакууме. Выход: 1.84 г (98%), 96% (*Z*)- и 4% (*E*)-изомера. Т. пл. $26-27^\circ\text{C}$ (из этанола). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.30 (с, 12H, $(\text{CH}_2)_6$), 1.62 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.17 (д т, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 2.34 (т, $J=7.5$ Гц, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 5.08 (д, $J=10.5$ Гц, 1H) и 5.16 (д д, $J=2.0$ и 17.0 Гц, 2H) ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.44 (д т, $J=11.0$ и 7.0 Гц, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.98 (т, $J=11.0$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$), 6.63 (д д д, $J=17.0$, 10.5 , 11.0 и 1.0 Гц, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). Спектр ^{13}C -ЯМР (δ , м.д.): 24.6, 27.6, 28.9, 29.1, 29.3, 29.5, 32.4, 33.9 (9 CH_2), 114.4, 116.5 ($=\text{CH}_2$), 129.1, 130.8, 132.3, 132.9, 135.4, 137.3 (3 $=\text{CH}-$), 179.8 (COO). УФ-спектр (метанол): λ_{max} 228 нм, $\epsilon = 2.25 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Найдено, %: C 74.42; H 10.70; $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Вычислено, %: C 74.98; H 10.72.

Этиловый эфир 3,5-гексадиеновой кислоты (10)

2.7 мл (2.1 г, 0.046 моль) абсолютного этанола и 6.4 мл (4.65 г, 0.046 моль) триэтиламина растворяли в 40 мл безводного

хлористого метилена. При перемешивании и охлаждении до -30°C по каплям за 30 мин добавляли раствор 3 г свежеперегнанного хлорангидрида сорбиновой кислоты (6) в 30 мл хлористого метилена. Реакционную массу перемешивали 4 ч при комнатной температуре, разбавляли 50 мл хлористого метилена, промывали водным раствором 1 н. H_2SO_4 (2x100 мл), водой (2x100 мл), высушивали сульфатом натрия, упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюировали смесью петролейный эфир – эфир, 50 : 1. Выход: 2 г (62.3%). R_f 0.9 (петролейный эфир – эфир, 2 : 1). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.22 (т, $J=7$ Гц, 3H, OCH_2CH_3), 3.08 (д д, $J=1.2$ и 7.5 Гц, 2H, $=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 4.12 (кв, $J=7$ Гц, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.06 (уш. д, $J=17.5$ Гц, 2H) и 5.12 (д д, $J=1.5$ и 22 Гц, 2H) ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.75 (д т, $J=7.5$ и 15 Гц, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$), 6.23 (м, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). УФ-спектр (метанол): λ_{max} 256 нм, $\epsilon = 2.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

1,2-Ди-(2,4-гексадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (13a)

К раствору 500 мг (4.46 ммоль) 2,4-гексадиеновой кислоты и 1 мг гидрохинона в 20 мл безводного CCl_4 добавляли 510 мг (2.45 ммоль) DCC, перемешивали 8 час. в атмосфере инертного газа в защищенном от света месте. Осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток растворяли в 10 мл безводного хлороформа. К полученному раствору добавляли 393 мг (0.89 ммоль) комплекса *sn*-глицеро-3-фосфохолина с дихлоридом кадмия (11) и 220 мг (1.78 ммоль) DMAP, перемешивали 48 час. в атмосфере инертного газа при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали. Остаток хроматографировали на

колонке с силикагелем. Элюировали последовательно смесями хлороформ – метанол, 9 : 1, 5 : 1, 3 : 1 и хлороформ – метанол – вода, 65 : 25 : 4). Выход: 298 мг (75%). R_f 0.33 (хлороформ – метанол – вода, 65 : 25 : 4). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.86 (с, 6H, (CH_3CH_2)), 3.25 (с, 9H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.45 (м, 2H, CH_2N), 3.61 (т, $J=6.0$ Гц, 2H, CHCH_2COP), 4.02 (м, 2H, POCH_2CH_2), 4.06 (д д, $J=12.1$ и 6.8 Гц, 1H) и 4.28 (д д, $J=12.1$ и 3.0 Гц, 1H) ($\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2$), 5.16 (м, 1H, CHOCOCCH_2), 5.75 (д, $J=16.5$ Гц, 2H, $=\text{CH}-\text{CO}$), 6.2 (м, 4H, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$), 7.33 (м, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$).

1,2-Ди-11,13-(тетрадекадиеноил)-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (13b)

Получали в соответствии с методикой получения соединения (13a), используя 0.92 г (4.12 ммоль) 11,13-тетрадекадиеновой кислоты (5), 0.47 г (2.27 ммоль) DCC, 0.364 г (0.82 ммоль) комплекса *sn*-глицеро-3-фосфохолина с дихлоридом кадмия (11), 0.2 г (1.64 ммоль) DMAP. Выход: 0.54 мг (85%). R_f 0.33 (хлороформ – метанол – вода, 65 : 25 : 4). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м.д.): 1.22 (с, 24H, (CH_2)₆), 1.49 (м, 4H, $\text{OCOCCH}_2\text{CH}_2$), 2.14 (уш. кв, $J=7.7$ Гц, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 2.26 (т, $J=7.2$ Гц, 2H) и 2.28 (т, $J=7.2$ Гц, 2H) (OCOCCH_2), 3.11 (с, 9H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 3.5 (м, 2H, CH_2N), 3.71 (т, $J=6.0$ Гц, 2H, CHCH_2COP), 4.02 (м, 2H, POCH_2CH_2), 4.06 (д д, $J=12.1$ и 6.8 Гц, 1H) и 4.28 (д д, $J=12.1$ и 3.0 Гц, 1H) ($\text{CH}_2\text{OCOCCH}_2$), 5.06 (м, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.98 (уш. т, $J=11.1$ Гц, 2H, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$), 6.62 (д д д д, $J=17.0$, 11.1, 10.0 и 1.5 Гц, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$).

Финансовая поддержка работы осуществлялась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ), проекты № 07-04-00910a и № 06-04-49588a.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Everts, S. H-1 and C-13 NMR of multilamellar dispersions of polyunsaturated (22:6) phospholipids / S. Everts, J. H. Davis // *Biophys. J.* – 2000. – Vol. 79. – P. 885–897.
2. Current applications of bicelles in NMR studies of membrane-associated amphiphiles and proteins / R. S. Prosser [et al.] // *Biochemistry.* – 2006. – Vol. 45, № 28. – P. 8453–8463.
3. Marcotte, I. Bicelles as model membranes for solid- and solution-state NMR studies of membrane peptides and proteins / I. Marcotte, M. Auger // *Concepts Magn. Reson., Part A.* – 2005. – Vol. 24. – P. 17–37.
4. Singh, A. Polymerizable phospholipids. In *Phospholipids Handbook* / A. Singh, J. Schur, G. Cevc. Ed. M. Dekker. – New York, 1993. – P. 223–291.
5. Химия липидов / Р. П. Евстигнеева [и др.] – М. : Химия, 1983. – С. 161–162.
6. Брагина, Н. А. Методы синтеза дейтеромеченых липидов / Н. А. Брагина, В. В. Чупин // *Успехи химии.* – 1997. – Т. 66. – С. 1077–1090.
7. Phospholipids polymers – synthesis and spectral characteristics / D. S. Johnston [et al.] // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1980. – Vol. 602, № 1. – P. 183–187.
8. Синтез фосфатидилхолинов с остатками способных к полимеризации жирных кислот / А. В. Аникин [и др.] // *Биоорганич. химия.* – 1990. – Т. 16, № 2. – С. 254–261.
9. Hoye, T. R. 3,5-Hexadienoic esters: a convenient preparation / T. R. Hoye, A. Magee, S. Trumper // *Synth. Commun.* – 1982. – Vol. 12, № 3. – P. 183–187.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ
В ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ**Н.Н. Иванова, *И.Я. Логинова, Т.С. Соловьева***Российская экономическая Академия им. Г.В. Плеханова*

Сложные окислительные процессы, протекающие в жиросодержащих пищевых продуктах – конфетных массах, определяются их многокомпонентным составом. Вторичные продукты окисления, определенные стандартным химическим методом по величине кислотного числа жира, могут реагировать с разнообразными органическими веществами, содержащимися в конфетных массах. Особенности протекания окислительных процессов существенно зависят от состояния пищевого продукта как гетерогенной дисперсной системы.

Современное состояние науки подтвердило необходимость изучения кинетики химических превращений в реальных пищевых продуктах для контроля их качества при хранении и для установления научно-обоснованного срока годности продукта.

Как известно, большая часть пищевых продуктов относится к сложным многокомпонентным гетерогенным дисперсным системам, определяя тем самым сложность протекающих в них химических процессов. Окислительные процессы, протекающие при хранении в реальных условиях, особенно ответственны за снижение качества продукта.

Важными компонентами многих пищевых систем являются жиры и масла, которые влияют на пищевую и биологическую ценность продукта и его вкусовые качества. Нестабильность качества жиросодержащего продукта может быть связана с достаточно высокой реакционной способностью жирового компонента – ацилглицеринов.

Кондитерские изделия при всем многообразии их классов, типов и методов получения практически все содержат то или иное количество жирового компонента, способного влиять на качество продукта. Процессы окисления, происходящие в конфетных массах, являются предметом современных научных исследований, направленных на поиск способов повышения качества конфет и увеличения срока их годности.

Общеизвестно [1–3], что окисление жиров под влиянием атмосферного кислорода протекает как радикальная цепная реакция с образованием широкого набора кислородосодержащих веществ, среди которых в качестве первичных продуктов окисления появляются различные пероксиды и гидропероксиды. Эти вещества в ходе дальнейшего

окислительного процесса превращаются в низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны и кислоты – так называемые вторичные продукты окисления. Содержание первичных продуктов окисления оценивается по величине пероксидного числа жира, которое определяется методом йодометрии [4]. Вторичные продукты окисления определяются физико-химическими методами (например, хроматографией) и химическими – методом нейтрализации при оценке количества свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира, т. е. по величине кислотного числа жира [5].

Процесс окисления жиров и масел как самостоятельных объектов исследования достаточно хорошо изучен. Показана особая роль характера углеводородного радикала жирных кислот в составе молекул ацилглицеринов – его степень неопределимости. Такие факторы, как присутствие влаги, металлов переменной валентности, повышение температуры хранения, воздействие световой энергии, отсутствие антиоксидантов, как известно, ускоряют процесс окисления жира.

При исследовании жирового компонента конфетных масс был выявлен волнообразный характер изменения пероксидного и кислотного чисел жира в процессе хранения продукта [6], т. е. многократно повторяющиеся зона роста и падения этих величин. Нами были получены аналогичные зависимости для шоколадных конфет отечественного производства (рис. 1. и 2).

Указанная особенность кинетики окислительных процессов в реальных пищевых системах может быть достаточно просто и логично объяснена для динамики пероксидного числа жира. Как уже сказано, в системе идут два последовательных процесса:

накопление первичных продуктов окисления со скоростью V_1 и дальнейшее их превращение до вторичных продуктов со

скоростью V_2 . От соотношения этих скоростей зависит возрастание или убывание во времени перексидного числа жира.

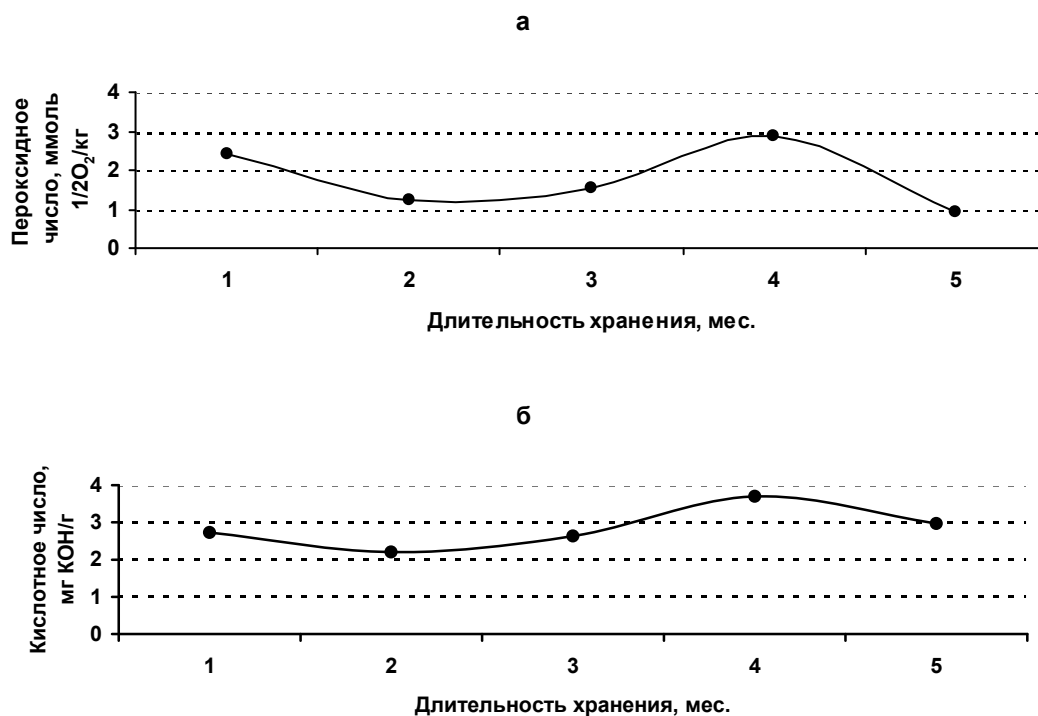


Рис. 1. Изменение перексидного числа жира (а) и кислотного числа жира (б), выделенного из образцов конфет «Кара-кум» (кондитерская фабрика «Красный Октябрь»), в процессе хранения при комнатной температуре.

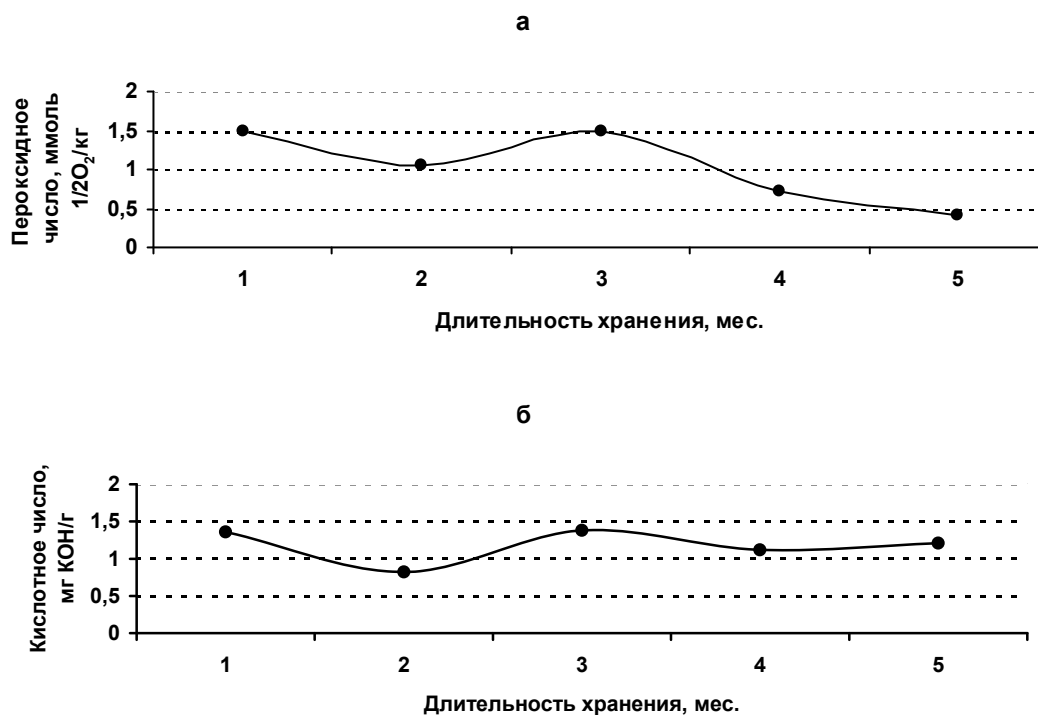


Рис. 2. Изменение перексидного числа жира (а) и кислотного числа жира (б), выделенного из образцов конфет «Маска» (Бабаевская кондитерская фабрика), в процессе хранения при комнатной температуре.

В реальном пищевом продукте (в данном случае, в конфетных массах), являющимся чаще всего гетерогенной дисперсной системой, его компоненты при всем разнообразии химической природы могут иметь разное агрегатное состояние, разную степень дисперсности. С позиции коллоидной химии, конфеты, как и шоколад, относятся к твердым структурам [7], где в твердой дисперсионной среде могут находиться твердые, жидкие и даже газообразные частицы, что определяется типом конфет и технологией их получения. Поэтому кинетика химических превращений в таких системах зависит от агрегатного состояния компонентов, влияя на соотношение скоростей V_1 и V_2 .

Волнообразное изменение кислотного числа жира в процессе хранения продукта нельзя объяснить продолжением окислительного процесса, затрагивающего участие радикала жирных кислот, что должно было бы привести к росту кислотного числа. На наш взгляд, периодическое уменьшение величины кислотного числа жира в процессе хранения продукта связано со сложным химическим составом компонентов системы, многообразием их функциональных групп, особенно тех, которые могут взаимодействовать с карбоксильной группой свободных жирных кислот, например, гидроксильных групп.

Не исключено взаимодействие образующихся свободных жирных кислот с органическими веществами – компонентами конфетных масс, такими как [8]:

- углеводы (сахароза, лактоза или патока), имеющие, как известно, множество гидроксильных групп в составе молекул;
- моно- и диацилглицерины как продукты возможного гидролиза жира. Вероятность гидролиза жира в пищевых продуктах зависит от содержания и состояния молекул воды. Для конфетных масс с твердой структурой и малым содержанием воды гидролиз маловероятен;
- спирты как вторичные продукты окисления;

- белки, имеющие аминокислоты с боковыми группами OH;
- некоторые витамины;
- антиоксиданты – как возможные природные в составе исходного сырья (например, токоферолы в орехах, особенно в фисташках) [6], так и специально добавленные.

Образующиеся как продукты окисления карбоновые кислоты могут взаимодействовать со свободными аминогруппами белков исходных компонентов, что определяется содержанием, характером и состоянием белков в гетерогенной пищевой системе.

Как видно, спектр органических веществ в составе рассматриваемых кондитерских изделий, способных взаимодействовать со свободными жирными кислотами, достаточно широк и может привести к уменьшению кислотного числа жира при хранении продукта.

Отметим, что в конфетных массах как твердых гетерогенных системах с высокой вязкостью (более 10^6 Па·с) [7] затруднена диффузия реагирующих молекул, их доступность к зоне контакта, что резко снижает скорость их химических превращений. Этим можно объяснить повторение во времени хранения зон накопления продуктов реакций и зон их исчезновения в результате последующих превращений, т. е. волнообразное изменение характеристик окислительного процесса.

В заключение отметим, что своеобразная динамика процесса окисления в рассматриваемом пищевом продукте не является типичной для всех видов кондитерских изделий, так как индивидуальный химический состав конфетных масс и индивидуальная коллоидно-химическая характеристика конфет делает каждую конкретную пищевую систему уникальной, не повторяющейся с точки зрения химической кинетики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Нечаев, А. П. Органическая химия / А. П. Нечаев, Т. В. Еременко. – М.: Высшая школа, 1985. – 463 с.
2. Шаробайко, В. И. Биохимия продуктов холодильного консервирования / В. И. Шаробайко. – М.: ВО Агропромиздат, 1991. – 348 с.
3. Пищевая химия / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова [и др.]. – С-Пб.: Гиорд, 2001. – 592 с.
4. ГОСТ Р 51478-99. Масла растительные и жиры животные. Методы определения перексидного числа. – М.: Госстандарт, Россия, 2000. – 6 с.
5. ГОСТ Р 52110-2003. Масла растительные. Методы определения кислотного числа. – М.: Госстандарт, Россия, 2003 – 8 с.

6. Лункина, Т. В. Формирование и оценка качества конфет класса премиум : дис... канд. техн. наук. – М. : РЭА им. В.Г. Плеханова, 2006. – 156 с.
7. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – М. : Агар, 2001. – 320 с.
8. Химический состав пищевых продуктов : справочник / Под ред. И. М. Скурихина, М. Н. Волгарева. – М. : В.О. «Агропромиздат», 1987. – 224 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОГО ОЧИЩЕННОГО ЭКСТРАКТА ИЗ ЛИСТЬЕВ СТЕВИИ

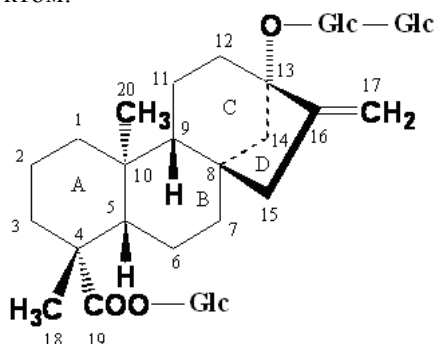
С.А. Кедик, Е.И. Ярцев, И.Е. Станишевская, С.В. Федоров

Предложен усовершенствованный метод получения сухого очищенного экстракта из листьев *Stevia rebaudiana* Bertoni с высоким содержанием стевиозида. Исследованы физико-химические свойства сухого очищенного экстракта стевии.

Введение

Стевия (*Stevia rebaudiana* Bertoni) – многолетнее травянистое растение из семейства астровых – *Asteraceae* (*Compositae*), произрастающее в Южной Америке (Парагвай, Гвиана, Бразилия). Широко культивируется в странах Южной Америки, Японии, Корее, Тайване.

Листья стевии содержат сладкие дитерпеновые гликозиды, основной из них – стевиозид, который в настоящее время является самым сладким природным продуктом:



Содержание стевиозида в высушенных листьях колеблется в пределах 8–15%. Листья стевии в 10-15 раз слаще обычного сахара, экстракт – в 30-40 раз, стевиозид – в 200-300 раз, но в отличие от сахара дитерпеновые гликозиды стевии содержат очень мало калорий и не повышают уровень глюкозы в крови. При употреблении стевиозида не происходит выброса инсулина в организме, что позволяет существенно снизить дозы

инсулина у инсулинозависимых диабетиков. В настоящее время стевиозид считается идеальным заменителем сахара, как для здоровых людей, так и для страдающих диабетом, ожирением, сердечнососудистыми расстройствами и другими нарушениями обмена веществ [1–3].

Экстракты стевии, известные на мировом рынке под названиями «Steviosin», «Stevix» и «Marumillon 50», широко применяются в пищевой промышленности. Особенно ценно их использование в производстве диетических продуктов, где не требуется высокая калорийность [3–7]. На основании фармакологических исследований сухой экстракт стевии предложен в качестве иммуностимулирующего, антиоксидантного, противовоспалительного, антисклеротического и антидиабетического средства [2, 7].

Задача настоящей работы состояла в усовершенствовании метода получения сухого очищенного экстракта стевии.

Обсуждение результатов

Сухой очищенный экстракт из листьев стевии получали по схеме, представленной на рис. 1 (методика приведена в «Эксперимент. части»).

Выход в расчете на сырьё составил 87%. Всего было получено 5 лабораторных серий сухого очищенного экстракта общим количеством 10.9 г из 250 г растительного сырья (табл. 1).

Таблица 1. Результаты выделения суммарной фракции дитерпеновых гликозидов из листьев стевии.

Повторность	Вес сырья, г	Потеря в массе при высушивании, %	Масса сухого очищенного экстракта, г	Температура плавления, °С	$[\alpha]_D^{20}$	Содержание стевиозида в суммарной фракции дитерпеновых гликозидов (ВЭЖХ), %
1	50	5.7	2.5	201-202	-31.9°	68.2
2	50	6.1	2.1	203-204	-33.2°	67.3
3	50	5.3	1.5	199-201	-32.5°	71.3
4	50	6.5	2.9	202-204	-31.9°	65.6
5	50	4.9	1.9	200-201	-33.9°	71.8
Среднее		5.7±0.28	2.18±0.24			68.84±1.19
Всего	250		10.9	199-204		

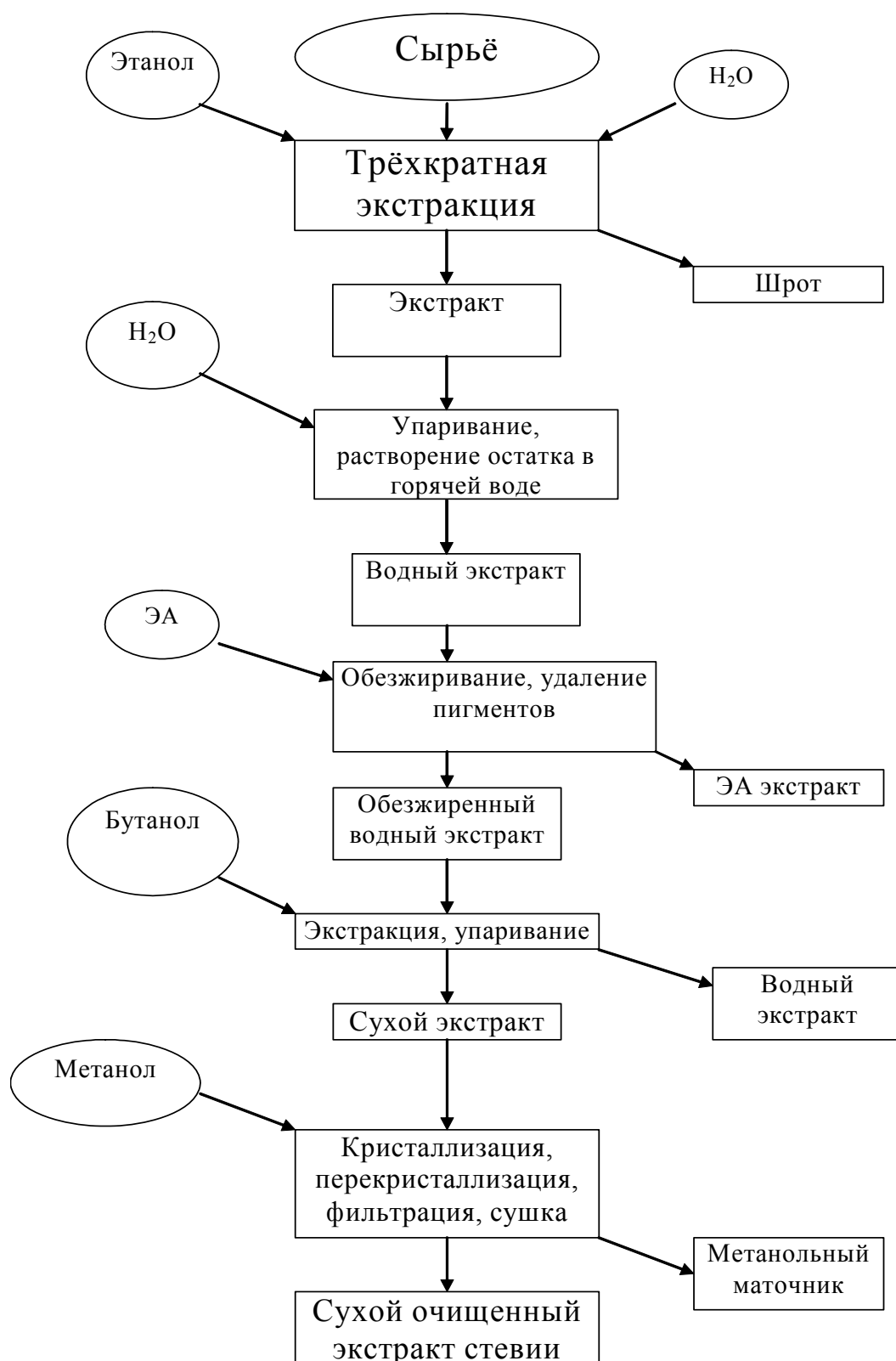


Рис.1. Схема получения сухого очищенного экстракта из листьев стевии. (ЭА – этилацетат)

Основными достоинствами применённой оптимизированной схемы выделения является исключение токсичного метанола или дорогостоящего хлороформа, классически используемых на стадии первичной экстракции, а также существенное снижение объёмов органических растворителей, используемых на последующих стадиях выделения, по сравнению со стандартными промышленными процессами.

Методом ВЭЖХ было установлено, что содержание стевиозида в сухом очищенном экстракте составляет 66–72%. На хроматограмме (рис. 2) помимо пика стевиозида присутствуют ещё два пика, соответствующих соединениям, принадлежащим к классу дитерпеновых гликозидов, предположительно ребаудиозидам А и С, которым свойственно более сильное удерживание на данном сорбенте [8].

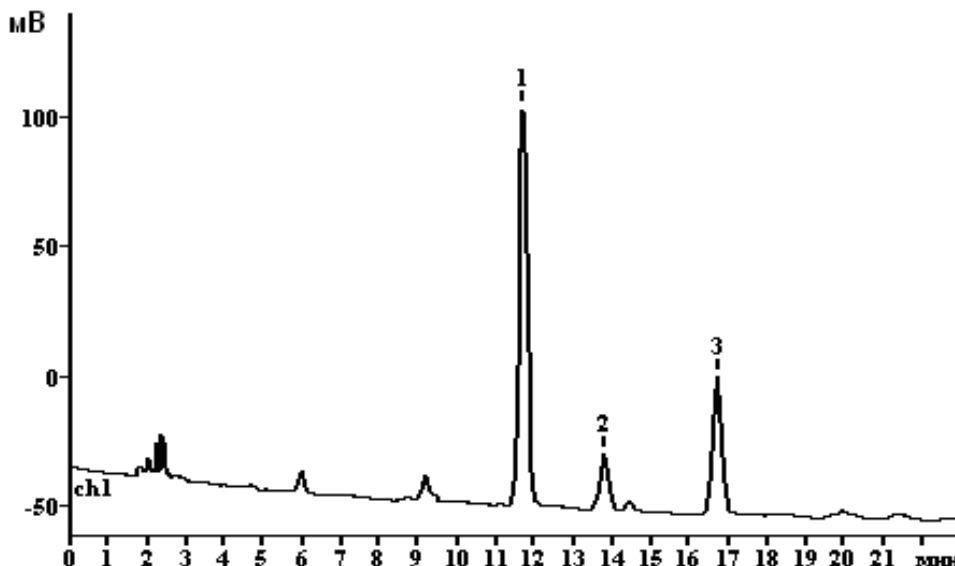


Рис. 2. Хроматограмма сухого очищенного экстракта, выделенного из листьев стевии.
1 – стевиозид, 2 и 3 – примеси дитерпеновых гликозидов.

Подлинность стевиозида была установлена методом ^{13}C -ЯМР. УФ-спектр 0.01% раствора суммы дитерпеновых гликозидов в метаноле обладал ярко выраженным максимумом при 206 нм и плечом при 224–240 нм, что соответствует литературным данным по поглощению дитерпеновых гликозидов [9–12]. Снятый в таблетках КВг ИК-спектр содержал полосы поглощения при 3390, 2930, 1730, 1620, 1080 см^{-1} , хорошо согласующиеся с литературными данными. Также были получены следующие общие числовые показатели: удельное вращение 5% раствора в воде $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ составило $-32 \div -34^\circ$, а температура плавления 199–204°C.

Препаративное выделение стевиозида из сухого очищенного экстракта проводили методом ТСХ (см. «Эксперимент. часть»). Из 0.5 г высушенного до постоянной массы сухого очищенного экстракта из листьев стевии было получено 7.5 мг стевиозида чистотой 85%. Снятый в таблетках КВг ИК-спектр (рис. 3) содержал полосы поглощения при 3390, 2930, 1730, 1080 см^{-1} , хорошо согласующиеся с литературными данными [10, 11].

Таким образом, оптимизированы условия лабораторного выделения сухого очищенного экстракта из листьев *Stevia rebaudiana* Bertoni (Mediplantex, Вьетнам) с содержанием стевиозида 66–72%. Исследованы физико-химические свойства сухого очищенного экстракта стевии и индивидуального стевиозида (УФ-, ИК-, ^{13}C -ЯМР-спектры, удельное вращение), а также общие числовые показатели: температура плавления и потеря в массе при высушивании. Полученные данные могут быть использованы для стандартизации и контроля качества продукции, содержащей сладкие дитерпеновые гликозиды *Stevia rebaudiana* Bertoni.

Экспериментальная часть

В настоящей работе использовались следующие реактивы: этанол-ректификат, этилацетат х.ч. (Реахим), бутанол х.ч., серная кислота о.с.ч. (Лекбиофарм), хлороформ х.ч. (Химмед), метанол (Merck, Германия).

Спектры поглощения в УФ-области регистрировали на спектрофотометре модели HP 8452 A (США), ИК-спектры – на приборе Pharmalyzer Digilab FTS 2000 (США) в таблетках КВг и в вазелиновом масле.

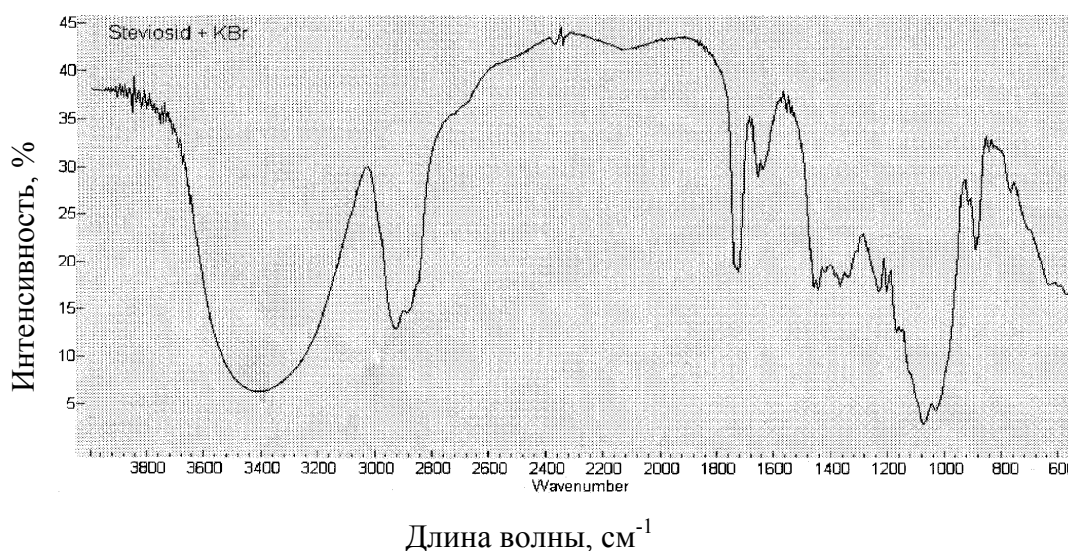


Рис. 3. ИК-спектр выделенного индивидуального стевииозида.

Спектры ^{13}C -ЯМР записывались в дейтерированном пиридине ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) с концентрацией раствора 0.1 г/мл на спектрометре ЯМР «Bruker WP 200» с рабочей частотой на ядрах ^1H 200 МГц. Регистрация спектра проведена в режиме широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами (MOD=1) с помощью автоматической импульсной последовательности WALTZ-16. Для регистрации спектра использованы следующие параметры накопления: частота на ядре ^{13}C – 50.33 МГц; длительность импульса – 4.1 мкс (45°C); время накопления – 0.82 с; ширина спектрального диапазона – 10000 Гц (200 м.д.); количество накоплений – 10000; температура – 303 К.

Препаративное выделение из сухого очищенного экстракта осуществляли методом ТСХ на пластинах «Fertigplatten Kieselgel 60» (Merck, Германия). В качестве стандарта использовали рабочий стандартный образец стевииозида 95% чистоты, приобретённый в фирме Mediplantex (Ханой, Вьетнам). ТСХ проводили в системе растворителей: хлороформ – метанол – вода (10 : 5 : 1).

Количественное определение стевииозида осуществляли методом ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием на колонке Luna NH_2 5 μ (250 x 4.6 мм) (Phenomenex, США), с установленной в линию предколонкой Security Guard Cartridge NH_2 (4 x 3 мм) (Phenomenex, США) в универсальном держателе предколонок. Подвижная фаза: деионизированная вода, pH 5.5. ВЭЖХ выполнялась на хроматографической системе «Стайер» (ЗАО «НПКФ Аквилон», Россия) состоящей из двух насосов Марафон серии II, динамического смесителя, инжектора Rheodyne 7725i с объёмом петли 10 мкл и

спектрофотометрического детектора с фиксированной длиной волны детектирования UVV-104. Управление, сбор и обработка хроматографической информации осуществлялись с помощью программно-аппаратного комплекса «Мультихром 2.0» («Амперсэнд», Россия). Для обеспечения постоянной температуры разделительной колонки использовался термостат колонок ThermaSphere (Phenomenex, США). Подготовку образца перед вводом в хроматографическую систему осуществляли на установке для твердофазной экстракции «Vacuum Manifold» (Phenomenex, США).

Концентрирование извлечений, отгонку растворителей проводили с помощью ротационного испарителя «ИР-1М2» (Клин, Россия). Для определения общих числовых показателей использовали: поляриметр «Polomat A» (Германия), прибор для определения температуры плавления (Клин, Россия).

В качестве сырья использовались листья стевии, с содержанием стевииозида 4.04 %, приобретённые у фирмы Mediplantex (Ханой, Вьетнам).

Методика получения сухого очищенного экстракта из листьев стевии

Навеску (50 г) измельченного, высушенного до постоянной массы сырья помещали в колбу и приливали 300 мл 80% этилового спирта. Экстрагирование проводили в три приема по одному часу при 20°C с перемешиванием. Объединённые спиртовые экстракты упаривали досуха, а сухой остаток растворяли в 500 мл воды при 80°C. Водный раствор экстрагировали в три приёма 300 мл этилацетата по 10 мин. Слои этилацетата отделяли, объединяли и отбрасывали. Водный слой экстрагировали трёхкратно 100 мл бутанола. Объединённые бутанольные слои

упаривали досуха, сухой остаток растворяли в минимальном объёме метанола при 80°C и оставляли на 12 час. при 5°C. Образовавшийся осадок отфильтровывали, высушивали до постоянного веса в вакуумном шкафу и подвергали перекристаллизации из метанола. Образовавшийся осадок, содержащий суммарную фракцию дитерпеновых гликозидов, отфильтровывали и сушили до постоянного веса в вакуумном шкафу. Выход: 2.18 г ± 0.24 г сухого очищенного экстракта, содержащего в среднем 68.8% стевиозида. Выход в расчет на сырьё 87%.

Препаративное выделение стевиозида из сухого очищенного экстракта методом ТСХ

0.5 г высушенного до постоянной массы сухого очищенного экстракта из листьев стевии растворяли в 6 мл смеси метанол – вода, 5 : 1. На стартовую линию пластинки для ТСХ размером 20 x 20 см с толщиной слоя сорбента 0.25 мм микропипеткой наносили 0.2 мл раствора полосой в 10 см. Рядом наносили пятно 1% раствора стевиозида-стандарта в метаноле. Пластинку высушивали на воздухе в течение 10 мин и хроматографировали восходящим способом в камере с системой

растворителей: хлороформ – метанол – вода, 10 : 5 : 1. После того как фронт растворителей проходил около 15 см, пластинку вынимали из камеры и высушивали на воздухе в течение 30 мин., затем часть пластинки с нанесённым раствором стевиозида-стандарта опрыскивали 50% раствором серной кислоты. После выдерживания пластинки в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 15 мин. на хроматограмме идентифицировали пятно чёрного цвета с R_f 0.37, соответствующее стевиозиду. Слой сорбента, находящийся рядом с пятном с R_f 0.37 и соответствующий стевиозиду в растворе сухого очищенного экстракта, соскребали, растворяли в 4 мл воды, фильтровали через бумажный фильтр и упаривали досуха. Выход: 7.5 мг стевиозида чистотой 85.2% (данные ВЭЖХ). Т. пл. 198.5–199.5 °C; $[\alpha]_D^{20}$ – 31.5° (5%, H₂O); УФ-спектр (метанол, $\lambda_{\text{макс}}$ (ε)): 206 нм (59.1); ИК-спектр (ν , см⁻¹): 3390, 2930, 1730, 1080 (KBr); ¹³C-ЯМР-спектр (C₅D₅N, δ, м.д.): 177.0, 154.2, 106.5, 104.4, 97.7, 95.6, 85.8, 84.3, 79.0, 79.0, 77.9, 73.8, 70.8, 62.5, 61.9, 57.2, 53.8, 47.5, 44.3, 42.4, 43.8, 41.5, 40.6, 39.7, 38.2, 36.5, 28.2, 22.0, 20.4, 19.2, 15.4. Потеря в массе при высушивании: 5.1%.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Муравьева, Д. А. Тропические и субтропические лекарственные растения / Д. А. Муравьева. – М. : Медицина, 1997. – 383 с.
2. Разработка эффективного способа выделения суммы дитерпеновых гликозидов из *Stevia rebaudiana* Bertoni / И. Ю. Ситничук, Е. Н. Стрижева, А. А. Ефремов, Г. Г. Первышина // Химия раст. сырья. – 2002. – № 3. – С. 73–75.
3. Chang, S. S. Stability studies of stevioside and rebaudioside A in carbonated beverages / S. S. Chang, J. M. Cook // J. Agricult. & Food Chem. – 1983. – № 31. – P. 409–412.
4. Kroyer, G. Th. The low calorie sweetener stevioside: stability and interaction with food ingredients / G. Th. Kroyer // Lebensm. Wiss. Technol. – 1999. – № 32. – P. 509–512.
5. Мику, В. Е. Стевия – перспективная культура для производства низкокалорийных и диабетических продуктов / В. Е. Мику, Л. П. Кисничан, С. М. Багдасаров // Пищ. пром-сть. – 1999. – № 10. – С. 32.
6. Подпоринова, Г. К. Подсластители и сахарозаменители: технология получения стевиол-гликозидов / Г. К. Подпоринова, Н. Д. Верзилина, К. К. Полянский. – Воронеж, ФГОУ ВПО ВГАУ, 2006. – 156 с.
7. Выбор состава и разработка технологии таблеток сухого экстракта стевии / Ф. Т. Холтоев, Н. С. Файзуллаева, М. У. Усуббаев, Х. М. Хакимов // Хим.-фарм. журнал. – 2003. – Т. 37, № 6. – С. 42–45.
8. Makapugay, H. C. Improved high-performance liquid chromatographic separation of the *Stevia rebaudiana* sweet diterpene glycosides using linear gradient elution / H. C. Makapugay, N. P. D. Nanayakkara, A. D. Kinghorn // J. Chromatogr. – 1984. – № 283. – P. 390–395.
9. Mauri, P. Analysis of *Stevia* glycosides by capillary electrophoresis // P. Mauri, G. Catalano, C. Gardana // Electrophoresis. – 1996. – № 2. – P. 367–371.
10. Mosettig, E. Stevioside. II. The structure of the aglucon / E. Mosettig, W. R. Nes // J. Org. Chem. – 1955. – № 20. – P. 884–899.
11. Wood, H. Stevioside. I. The structure of the glucose moieties // H. Wood, R. Allerton, W. Diehl // J. Org. Chem. – 1955. – № 20. – P. 875–883.
12. Контроль содержания стевиозида в растительном сырье методом ВЭЖХ и ТСХ / С. А. Кедик, С. В. Федоров, Н. А. Януль, Л. В. Прохорова, Е. В. Смирнова, А. В. Панов // Хим.-фарм. журнал. – 2003. – Т. 37, № 10. – С. 19–22.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МАКСИМУМА ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ БАКТЕРИОХЛОРОФИЛЛА *a* С УЧЕТОМ КОНФОРМАЦИОННОЙ ГИБКОСТИ МОЛЕКУЛ

А.А. Мезенцева, Н.А. Миронова, Е.В. Бурляева

Исследована взаимосвязь «структура–свойства» для ряда производных бактериохлорофилла *a*. Процедура прогнозирования термодинамических и спектральных характеристик для этих соединений расширена за счет отбора конформеров, от которых предположительно зависят спектральные характеристики.

Введение

Одной из важнейших задач компьютерной химии является предсказание физических, химических и биологических свойств химических соединений. Такое прогнозирование позволяет проводить дорогостоящие экспериментальные исследования более направленно и оценивать возможность использования соединения в качестве основы для создания лекарственного препарата на ранних стадиях его изучения. В основе исследований лежит предположение о том, что структура соединения определяет свойства, проявляемые этим соединением. На стыке исследований в области химической технологии и прикладной математики на протяжении ряда лет разрабатываются способы формирования гипотез о взаимосвязи между структурой молекулы и ее свойствами на базе анализа данных ранее синтезированных и исследованных молекулах соединениях того же класса. Эту область исследований кратко называют изучением зависимостей «структура – активность» (structure – activity relationships, SAR).

Молекула исследуемого соединения часто является конформационно гибкой: одной и той же структурной формуле соответствует множество трехмерных структур – конформеров. В этом случае зависимость «структура – активность» оказывается неоднозначной – одному соединению, характеризующемуся некоторым значением активности, соответствует несколько различных значений одного и того же параметра, полученных для различных конформеров этого соединения. В последнее время предложен ряд методов, предназначенных для формирования и анализа неоднозначных зависимостей «структура – активность» [1].

При этом методы отбора конформеров, параметры которых будут учитываться при формировании зависимостей «структура – активность», не столь разработаны.

Задачей настоящего исследования являлось прогнозирование спектральных свойств ряда производных бактериохлорофинов с целью анализа их применимости при фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Как известно, в основе этого метода лежит накопление специфических веществ – фотосенсибилизаторов (ФС) в раковых клетках с последующим облучением светом определенной длины волны. Возбужденные молекулы ФС вступают во взаимодействие с кислородом раковой клетки, в результате чего образуется синглетный кислород, который разрушает жизненно важные компоненты этой клетки. С точки зрения эффективности фотодинамической терапии важнейшей характеристикой ФС является наличие в их спектре интенсивной полосы поглощения в красной и ближней инфракрасной областях, поскольку свет с подобной длиной волны глубже проникает в ткани.

Были известны две группы производных бактериохлорофилла *a* – бактериопурпурины (**1a–b**) [2–4] и N-метоксициклоимиды бактериохлорофина *p* (**2a, г**) (рис. 1) [5]. Эти соединения являются перспективными ФС третьего поколения для ФДТ [6]. Производные природного бактериохлорофилла *a*, в силу своих хороших спектральных характеристик, доступности и отсутствия токсичности широко используются в последнее время для этих целей [7, 8].

Следует отметить, что хотя ядро молекулы производных бактериохлорофилла *a* имеет плоскую структуру, отдельные конформеры существенно различаются по своим квантово-

химическим параметрам (так, различия в значении теплот образования конформеров исследованных соединений достигали 50.3 кДж/моль [9]). При этом необходимо учитывать, что за характерный для данного соединения спектр поглощения отвечают конформеры, находящиеся в возбужденном

состоянии, а не наиболее энергетически устойчивые конформеры. Таким образом, при прогнозировании необходимо выполнить конформационный анализ и сформулировать критерии отбора «активных», т.е. находящихся в возбужденном состоянии конформеров.

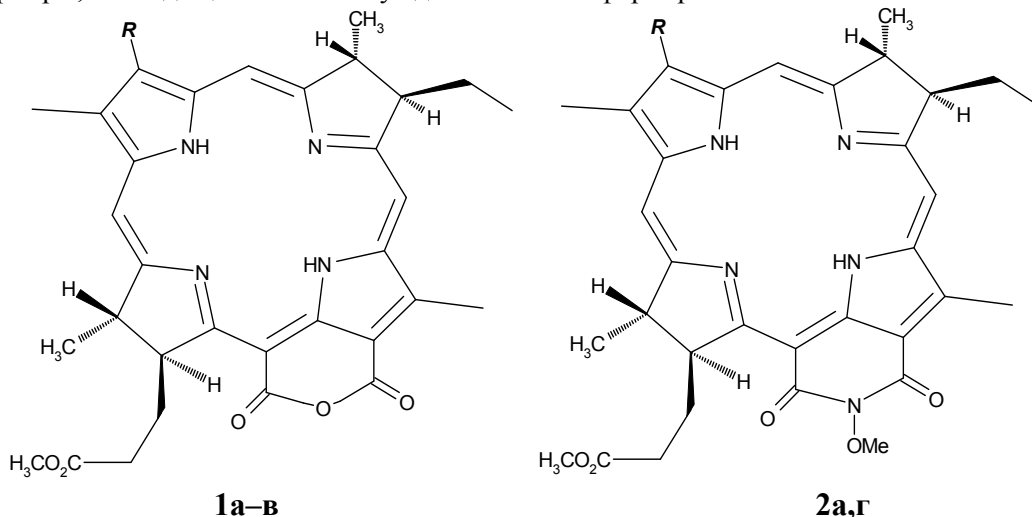


Рис. 1. Исследуемые производные бактериохлорофилла *a*:
R = -CH=CH₂ (а), -COCH₃ (б), -CH(CH₃)OH (в), -C(CH₃)=NOH (г).

Методы исследований

Для выявления и анализа неоднозначных зависимостей при прогнозировании спектральных свойств производных бактериохлорофинов использовался метод комплексных интервальных моделей [10], представляющий собой расширение методов интервального анализа для решения задач индуктивного вывода. Метод реализован в рамках программного комплекса, разработанного на кафедре Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Для квантовохимических расчетов использовались полуэмпирические методы PM3 и ZINDO/S, реализованные в программе HyperChem 8.0 [11, 12]. Расчеты выполнялись на персональном компьютере.

При генерации конформеров для тех связей, которые можно свободно вращать, использовался угол поворота 120°. Предоптимизация молекулы была выполнена методом молекулярной механики MM+ с использованием алгоритма Polak-Ribiere (сопряженного градиента). Условием завершения являлся RMS (Root Mean Square, среднеквадратичный) градиент равный 0.01 ккал/Å*моль.

Оптимизация геометрии исследуемых структур проводилась полуэмпирическим методом PM3 с использованием ограниченного метода Хартри–Фока (Restricted Hartree–Fock method). Предел сходимости устанавливался как 0.01. Электронный спектр рассчитывался параметризованным методом ZINDO/S на основе оптимизированной структуры молекулы с использованием ограниченного метода Хартри–Фока. Рассчитывалась матрица конфигурационных взаимодействий CI, размерность которой выбиралась в диапазоне от (5.5) до (8.8). Для параметра OWF (Overlap Weighting Factor) принимались следующие значения: Sigma–Sigma – 1.267; Pi–Pi – 0.585.

Полученные результаты

Анализ термодинамических характеристик конформеров

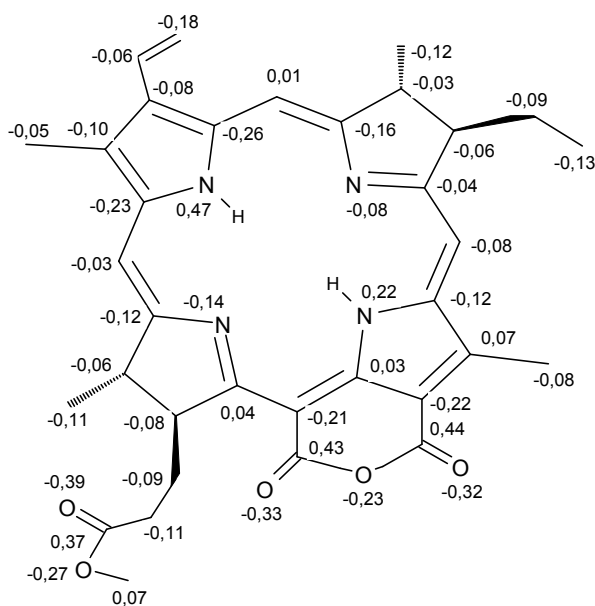
По результатам оптимизации для каждого соединения выбирались энергетически приемлемые конформеры, значения теплот образования которых не превышали 29.33 кДж/моль от теплоты образования наиболее энергетически выгодного конформера. Данные, полученные в результате расчетов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Максимальные и минимальные значения теплоты образования производных бактериохлорофилла *a*.

Структура	Количество конформеров	Теплота образования, ккал/моль	
		мин.	макс.
1a	81	-156.76	-149.84
1б	81	-170.13	-163.04

Распределение зарядов в ядре молекулы практически идентично, отличается оно лишь

в дополнительных циклах [13]. В соединении **2a** парциальный заряд на азоте практически равен нулю, из-за сильного смещения электронной плотности на соседний атом кислорода. Это создает напряжение и, как следствие, ведет к увеличению теплоты образования (ср. с табл.1).



Структура 2а

Рис. 2. Распределение зарядов на атомах в производных бактериохлорофилла *a* (на примере **1a** и **2a**).

Таблица 2. Параметры групп конформеров производных бактериохлорофилла *a*.

Структура	Общее количество конформеров	Количество «активных» конформеров	Теплота образования для «активных» конформеров, ккал/моль	ΔE (НСМО–ВЗМО), еВ	
				для всех конформеров	для «активных» конформеров
1а	81	40	От -156.50 до -151.26	5.57-5.77	5.63-5.77
1б	81	36	От -170.13 до -166.39	5.58-6.19	6.14-6.19
1в	243	139	От -101.35 до -97.09	5.43-6.19	6.10-6.19
2а	27	16	От -82.86 до -77.55	5.59-5.77	5.62-5.77
2г	81	25	От -78.12 до -74.09	5.59-6.15	5.81-6.15

Результаты расчетов показали, что, в зависимости от разности энергий НСМО (нижняя свободная молекулярная орбиталь) и ВЗМО (верхняя занятая молекулярная

орбиталь) (ΔE), энергетически приемлемые конформеры могут быть разбиты на 2 группы. В соответствии с теорией электромагнитного излучения, молекула поглощает квант света такой частицы, которая соответствует ΔE :

$$\Delta E_{(HCMO - B3MO)} = h \cdot \nu \quad (1)$$

$$\Delta E_{(HOMO - VMO)} = h \cdot \frac{C_0}{\lambda} \Rightarrow \lambda = h \cdot \frac{C_0}{\Delta E_{(HOMO - VMO)}} \quad (2)$$

где $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ (Дж·с), $C_0 = 3 \cdot 10^{10}$ (см/с), и в результате переходит в электронно-возбужденное состояние с высоким уровнем энергии. Мы предположили, что за характерный для данного соединения спектр поглощения будут отвечать конформеры с наибольшим значением ΔE (для краткости, как принято в SAR, будем называть такие конформеры «активными» [14]). В табл. 2 представлены основные характеристики как энергетически приемлемых, так и «активных» конформеров.

Для всех энергетически приемлемых структур были рассчитаны величины максимума поглощения. Различие в этих величинах для «активных» и «неактивных» конформеров составляет 20 - 25 нм. Далее значение максимума поглощения было усреднено по всем активным конформерам.

Спектры растворов соединений в хлороформе были получены с помощью спектрофотометра Jasco UV-7800 (рис. 3).

Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений приведены в табл. 3.

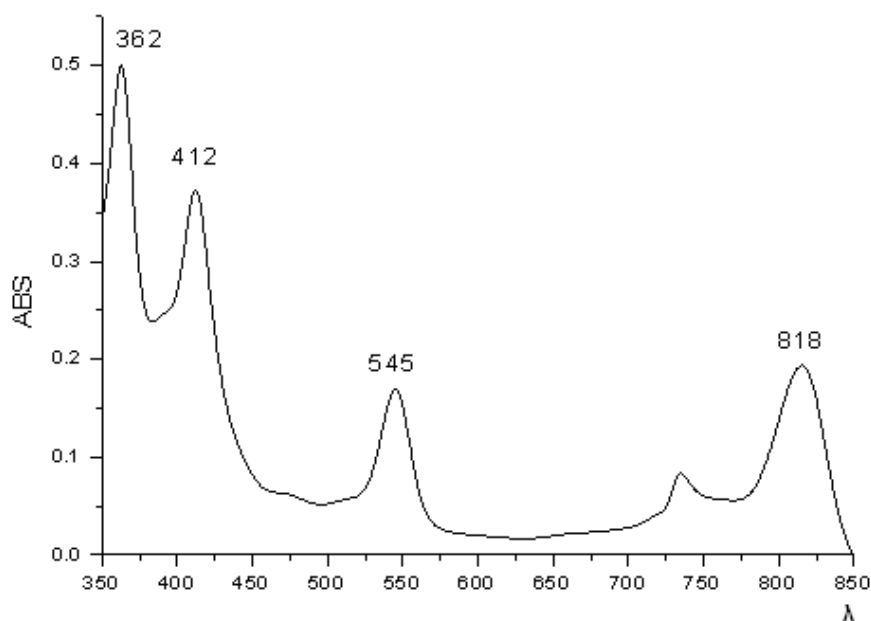


Рис. 3. Электронный спектр соединения **16** в хлороформе.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения длины волны максимумов поглощения производных бактериохлорофилла *a*.

Структура	Длина волны, нм (экспериментальная)	Длина волны, нм (расчетная)	Относительный разброс, %
1a	818	816.8	0.14
16	775	778.2	0.41
1в	783	781.8	0.15
2a	812	811.9	0.00
2г	799.5	795.3	0.53

Величина относительного разброса рассчитывалась по формуле:

$$\text{Относительный разброс} = \pm \frac{\lambda_{\text{экспер}} - \lambda_{\text{расч}}}{\lambda_{\text{экспер}}} \cdot 100\%$$

Величина среднего значения относительного разброса не превышала 0.25%.

Взаимосвязь между экспериментальными и расчетными значениями длины волны (рис. 4) носит монотонный характер – если экспериментально полученное значение длины

волны у одного соединения больше, чем у второго, то и расчетное значение у первого

соединения будет больше. Таким образом, расчетные значения длины волны можно использовать для прогнозирования спектральных свойств производных бактериохлорина с целью отбора наиболее перспективных сенсibilизаторов.

Выводы

Отбор конформеров на этапе прогнозирования длины волны максимума поглощения бактериохлоринов по критерию разности энергий НСМО и ВЗМО позволяет существенно повысить точность прогнозов, и использовать полученные данные таким для отбора наиболее перспективных фотосенсibilизаторов.

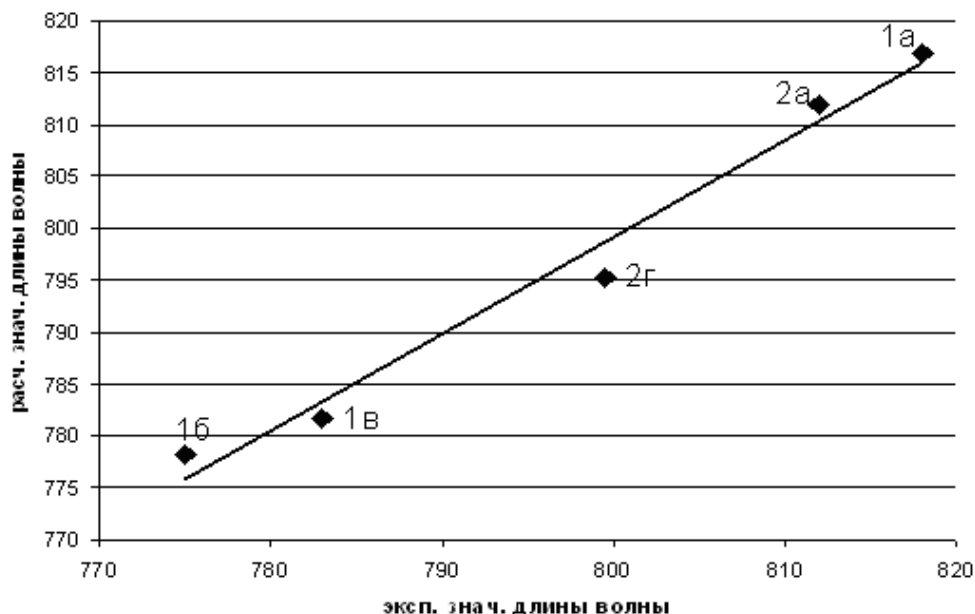


Рис. 4. Взаимосвязь экспериментальных и расчетных значений максимумов поглощения производных бактериохлорофилла *a*.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Mekenyan, O. G. Accounting for conformational flexibility of molecules in sar/qsar studies / O. G. Mekenyan, A. E. Tarkhov, V. I. Shvets // *Biomed. Chem.* – 1997. – Vol. 43. – № 3. – P. 127–138.
2. Synthesis of vinyl-containing analogue of bacteriochlorophyll *a* / A. F. Mironov, M. A. Grin, D. V. Dzardanov, K. V. Golovin, Y. K. Shim // *Mendeleev Commun.* – 2001. – № 6. – P. 205–206.
3. Synthesis and unusual spectroscopic properties of novel ketobacteriochlorins / A. N. Kozyrev, R. K. Pandey, C. J. Medforth, G. Zheng, T. I. Dougherty, K. M. Smith // *Tetrahedron Lett.* – 1996. – Vol. 37. – P. 747–751.
4. Bacteriochlorophyll *a* series photosensitizers with hydroxyl substitutes in the pyrrole A / A. F. Mironov, M. A. Grin, R. A. Titeev, I. S. Lonin, A. V. Feofanov, G. V. Sharonov, R. I. Yakubovskaya, T. A. Karmakova, I. G. Meerovich, G. A. Meerovich // *J. Porphyrins & Phthalocyanines*. – 2006. – Vol. 10. – P. 770–771.
5. Mironov, A. F. Synthesis of the first N-hydroxycycloimide in the bacteriochlorophyll *a* series / A. F. Mironov, M. A. Grin, A. G. Tsiprovskiy // *J. Porphyrins & Phthalocyanines*. – 2002. – Vol. 6, № 5. – P. 358–361.
6. Cycloimide bacteriochlorin *p* derivatives: photodynamic properties and cellular and tissue distribution / G. V. Sharonov, T. A. Karmakova, R. Kassies, A. D. Pljutinskaya, M. A. Grin, M. Refregiers, R. I. Yakubovskaya, A. F. Mironov, J.-C. Maurizot, P. Vigny, C. Otto, A. V. Feofanov // *Free Radical Biology & Medicine*. – 2006. – Vol. 40. – P. 407–419.
7. Миронов, А. Ф. Сенсibilизаторы бактериохлоринового ряда: перспективы использования в фотодинамической терапии / А. Ф. Миронов, М. А. Грин // *Вестник МИТХТ*. – 2006. – Т. 1, № 4. – С. 5–28.
8. Миронов, А. Ф. Разработка сенсibilизаторов второго поколения на основе природных хлорофиллов / А. Ф. Миронов // *Российский хим. журнал*. – 1998. – Т. 42, № 5. – С. 23–36.
9. Миронов, А. Ф. Расчеты квантовохимических параметров производных бактериохлорина с дополнительными циклами / А. Ф. Миронов, Е. В. Бурляева, А. А. Мезенцева // *Сб. тез. VI Съезда фотобиологов России*. – Саратов : СГУ, 2005. – С. 139.

10. Бурляева, Е. В. Использование комплексных интервальных моделей на примере прогнозирования ингибирующей активности ненуклеозидных ингибиторов обратной транскриптазы / Е. В. Бурляева, А. Е. Тархов, В. В. Бурляев // Вопросы мед. химии. – 2002. – Т. 48, № 2. – С. 219–230.
11. HyperChem®Computational Chemistry. – Hypercube, Inc., printed in Canada, 1996. – 356 p.
12. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М. : Мир, 1990. – 383 с.
13. Мезенцева, А. А. Расчеты квантовохимических параметров производных хлорина с дополнительными циклами / А. А. Мезенцева, Е. В. Бурляева, А. Ф. Миронов. – Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 4. – С. 50–54.
14. Karelson, M. Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies // M. Karelson, V. S. Lobanov // Chem. Rev. – 1996. – Vol. 96. – P. 1027–1043.

УДК 547.298.1 ÷ 547.554

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА (±)-ТРАНС-2- ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛАМИНОЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ

Ву Хон Шон, Н.Ю. Борисова, *Е.Ю. Афанасьева, *Г.А. Фомичева,
Т.П. Колобова, Е.Я. Борисова

*Российский кардиологический научно-производственный комплекс МЗ РФ

Данная статья посвящена разработке метода синтеза и изучению свойств (±)-транс-2-диалкиламиноэтиламиноциклогексанолюв. Выявлено, что изученные соединения – малотоксичные вещества и обладают выраженными антиаритмическими свойствами.

Аминоспирты и их синтетические аналоги занимают большое место в арсенале современных лекарственных средств благодаря двум функциональным группам, которые присутствуют почти во всех лекарственных препаратах. В недавнем обзоре [1] приведены многочисленные примеры выделения природных и синтеза фармакологически активных соединений со структурными фрагментами аминоспиртов. В число действующих лекарств включены различные аминоспирты, их производные по гидроксильной группе и атому азота, проявляющие разнообразную активность [2].

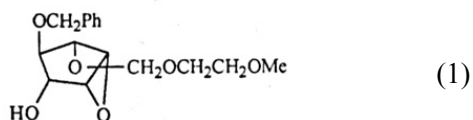
Среди биологически активных циклических аминоспиртов известны циклопентаноидные аналоги нуклеозидов (непланоцин А, аристеромицин, дезоксигуанозин), применяющиеся в химиотерапии антивирусных средств, влияющих на репликацию вирусов, но не вторгающихся в важные клеточные процессы [3]. Позднее с помощью молекулярных моделей было показано, что циклобутановый фрагмент может быть использован для замены фуранового, включенного в природные дезоксинуклеозиды. Новый нуклеозидный антивирусный агент получен из производного циклобутена, содержащего бензилоксиметильную группу, управляющую стереохимией последующих процессов [4].

В 90-х годах аналогичным путем получен как рацемический, так и оптически активный агент «Cyclobut-A» и его аналоги [5–7].

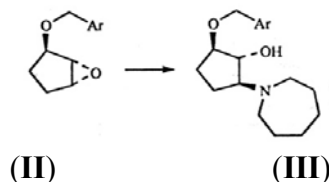
Среди аминциклитолов алициклического ряда и аналогов встречаются антибиотики или синтоны для их получения [8]. Осуществлен полный синтез антрациклинового антибиотика (±)-*con-o*-метилногарола [8], в основе которого лежит аминлиз эпоксида.

На основе замещенного эпоксициклопентана получено соединение, являющееся промежуточным продуктом в синтезе антибиотика аристеромицина.

Базовый моноэфир (I) выделен в результате энзиматического гидролиза, далее он обеспечивает оптическую активность продуктов трансформации. Недавно среди аминциклитолов найдены сердечно-сосудистые средства, полученные на основе 3,4-эпокси-3,4-дигидро-2,2-диметил-2H-1-бензопирана.



Весьма интересны синтез на основе эпоксида (II) и фармакологическая оценка действия новых аминпростаноидов [9]. Один из них (соединение III) относится к числу наиболее эффективных и длительно действующих антагонистов тромбосана, используемых при лечении тромбозов.



Раскрытие эпоксидного цикла пропил-амином осуществлено в ряду новых сложных оксиранов, родственных динемину А. Изучение их химических превращений, в частности, эпоксида при действии аминов, способствовало установлению механизма активности названной группы важных биологически активных соединений [10].

Аминоспирты также входят в состав некоторых растительных алкалоидов. Типичным представителем является аймалин (раувольфин, неоаймалин, раувонин, тахмалин), содержащийся в некоторых видах растений рода раувольфия (*Rauwolfia*) семейства кутровых (*Apocynaceae*). Аймалин снижает артериальное давление, замедляет частоту сердечных сокращений, обладает антихолинэстеразным действием и применя-

ется как антиаритмическое лекарственное средство (ЛД₅₀ 130 мг/кг).

В литературе [1] перечислено множество методов получения циклических аминоспиртов. Наиболее распространенным до сих пор методом, который находит применение в промышленном производстве, является раскрытие эпоксидных соединений аминами.

Данная статья посвящена разработке метода синтеза и изучению свойств ($\pm$)-*транс*-

2-диалкиламиноэтиламиноциклогексанолю с целью получения нового типа аминоспиртов, которые являются исходными соединениями для синтеза разнообразных аминоксидов и аминоксидов циклогексанового ряда.

Для получения ($\pm$)-*транс*-2-(N,N-диалкиламиноэтиламино)циклогексанолю нами была разработана схема синтеза, основанная на раскрытии окиси циклогексена (**2**) этилен-диаминами (**7–10**) (схема 1).

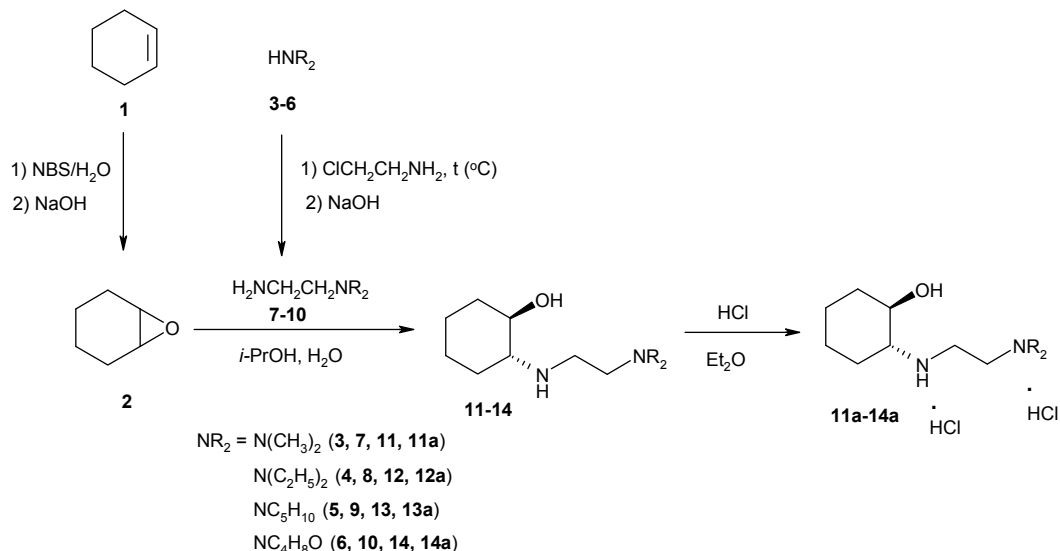


Схема 1. Синтез диаминоспиртов циклогексанового ряда

Реакцию стереонаправленного раскрытия эпоксициклогексана диалкиламиноэтиламинном проводили в среде водного изопропанола при комнатной температуре в течение 48 ч. После отгонки воды, изопропанола, диалкиламиноэтиламина, оставшееся масло кристаллизовали из сухого петролейного эфира; получали ($\pm$)-*транс*-2-[(N,N-диалкиламино)этиламино]-циклогексанолю (**11–14**) с выходами 60–78%. Дихлоргидраты (**11a–14a**) получали путем пропускания хлористого водорода через охлажденные растворы соединений **11–14** в безводном диэтиловом эфире и перекристаллизовывали из ацетона, выходы составили 75–85%.

Гомогенность полученных аминоспиртов и

их дигидрохлоридов подтверждалась тонкослойной хроматографией на силуфол (система – метанол), а их строение – совокупностью данных ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа.

Выходы, температуры плавления, данные масс- и ¹H-ЯМР-спектров соединений **11–14** представлены в табл. 1 и 3; выходы, температуры плавления, данные элементного анализа и ИК-спектров дихлоргидратов аминоспиртов **11a–14a** – в табл. 2.

По данным ¹H-ЯМР-спектров нами доказано, что аминная и гидроксильная группы синтезированных продуктов находятся в *транс*-положении.

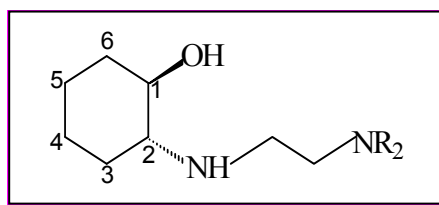
Таблица 1. Выходы, температуры плавления и данные масс-спектров аминоспиртов **11–14**.*

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Масс-спектры, m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
11	60	52-53	186 (1.4); 168 (12.0); 128 (62.5); 111 (58.3); 81 (62.9); 71 (61.8); 58 (100.0); 57 (50.6); 56 (53.8)
12	69	63-64	228 (2.43); 128 (81.2); 113 (57.6); 111 (66.0); 100 (100.0); 81 (62.9); 71 (52.0); 57 (70.1); 56 (62.57)
14	76	58-59	214 (2.5); 197 (14.1); 142 (9.0); 128 (49.1); 86 (100.0); 81 (55.6); 72 (75.1); 57 (56.1); 56 (50.1)

* Для соединения **13**: выход 78%; т. пл. 69-70 °C.

Таблица 2. Выходы, температура плавления, данные элементного анализа и ИК-спектров дихлоргидратов аминоспиртов **11a–14a**.

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %				ИК-спектр, см ⁻¹			
			C	H	Cl	N	C	H	Cl	N	$\nu_{\text{O-H}}$ (связ.)	$\nu_{\text{N-H}}$ (связ.)	ν_{NH^+}	ν_{NH^+}
11a	75	216–217	46.54	9.69	27.33	11.00	46.51	9.30	27.13	10.85	3430	3328	2752	1600
12a	84	190–191	49.60	8.93	23.57	9.56	48.00	8.66	23.33	9.33	3450	3284	2680	1596
13a	85	232–233	52.89	9.12	23.56	9.12	52.17	9.36	23.74	9.36	3365	3224	2612	1576
14a	78	208–209	49.19	9.78	24.52	9.71	50.35	9.79	24.47	9.79	3365	3324	2612	1576

Таблица 3. Данные ¹H-ЯМР-спектров (±)-транс-2-диалкиламиноэтиламино-циклогексанолов **11–14**.

Соединение	NR ₂	¹ H-ЯМР-спектр (CDCl ₃ , δ, м.д.)		
		C ¹ HC ² HC ³ H ₂ C ⁴ H ₂ C ⁵ H ₂ C ⁶ H ₂	CH ₂ CH ₂	NR ₂
11	N(CH ₃) ₂	2.80, 3.20 (m, 1H); 1.10, 1.35, 1.70, 2.0 (m, 2H)	2.50, 2.60 (m, 2H)	2.25 (m, 3H)
12	N(C ₂ H ₅) ₂	2.75, 3.15 (m, 1H); 1.0, 1.20, 1.70, 2.0 (m, 2H)	2.50, 2.60 (m, 2H)	2.60 (m, 4H); 1.05 (m, 6H)
13	NC ₃ H ₁₀	2.85, 3.0 (m, 1H); 1.15, 1.35, 1.60, 2.10 (m, 2H)	2.55, 2.70 (m, 2H)	1.55, 2.50 (m, 4H); 1.45 (m, 2H)
14	N(C ₂ H ₄) ₂ O	2.95, 3.20 (m, 1H); 1.15, 1.25, 1.65, 1.95 (m, 2H)	2.50, 2.70 (m, 2H)	2.35, 3.71 (m, 4H)

Исследование биологической активности аминоспиртов циклогексанового ряда

Новые синтезированные в данной работе аминоспирты циклогексанового ряда в виде дигидрохлоридов были переданы на биологические испытания в Кардиологический научный центр Минздрава РФ.

Биологическая активность изучалась по модели аконитиновой аритмии на лабораторных животных (крысы Wistar, вес 250–300 г). В качестве препаратов сравнения были использованы кордарон, обзидан, лидокаин. В результате исследования было выявлено, что:

- исследованные соединения – аминоспирты циклогексанового ряда малотоксичные вещества (ЛД₅₀ ~507–740 мг/кг);

- аминциклогексанолы обладают выраженными антиаритмическими свойствами, зависящими от строения аминогруппы, и изменяются в ряду:

NC₂H₅ (диэтиламино) > N(CH₃)₂ (диметиламино) > NC₄H₈O (морфолино).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пятиокись фосфора, гидроксид натрия, органические растворители (петролейный эфир, ацетон, метанол) отечественного производства; диалкиламины (**3–6**), окись циклогексена (Aldrich), N-бромсукцинимид, хлорэтиламин (Merck). Петролейный эфир, ацетон перегоняли над пятиокисью фосфора, метанол – над свежим магнием.

Контроль за ходом реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol" (Kavalier, Чехия). Система элюентов для ТСХ: метанол. Детекцию пятен осуществляли в парах йода.

Температуры плавления были определены при помощи прибора «Buchie MP-250».

Элементный анализ был выполнен на приборе CMNS Analyzez Eager300Strip-Chart.

ИК-спектры регистрировали на приборе «Specord M80». Образцы прессовали в таблетки с KBr (прессовка 1 мг/200 мг KBr).

Спектры ЯМР записаны на спектрометрах «Bruker WM-250» и «Bruker DRX-500» при рабочих частотах 250.13 и 500.13 МГц для ^1H , 62.86 и 125.72 МГц для ^{13}C , соответственно. Спектры регистрировали в импульсном режиме с накоплением и Фурье-преобразованием спектра в дейтерохлороформе CDCl_3 . Внутренний стандарт – ТМС.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре «Kratos MS-30» с прямым вводом образца в источник ионов при ускоряющем напряжении 5.0 кВ, токе эмиссии катода 100 мкА, энергии ионизирующих электронов 200 эВ и температуре ионного источника 150°C. В качестве стандарта использован перфторкеросин. Температура системы напуска 20°C.

Окись циклогексена (2) получали из циклогексена (1) согласно известной методике [11]. Т. кип. 28-30 °C/12 мм рт.ст.; n_D^{20} 1.4532; R_f 0.46.

N,N-Диалкиламиноэтиламинны (7–10) получали из хлорэтиламина и соответствующих диалкиламинов (3–6) согласно известной методике [15].

(±)-транс-2-[(N,N-Диметиламино)этиламино]циклогексанола (11)

К 3 мл (0.03 моль) окиси циклогексена (2) в 15 мл воды и 3 мл изопропилового спирта добавляли 3.6 мл (0.06 моль) N,N-диметилэтилендиамина (7) и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 48 ч. Реакционную смесь упаривали

на ротаторном испарителе, избыток N,N-диметилэтилендиамина отгоняли под вакуумом, а кристаллический остаток перекристаллизовывали из безводного петролейного эфира. Выход (11): 3.35 г (60%). R_f 0.47.

Дихлоргидрат (±)-транс-2-[(N,N-диметиламино)этиламино]циклогексанола (11a)

Осадок (11) растворяли в безводном диэтиловом эфире. Охлаждая полученный раствор, пропускали через него хлористый водород до прекращения образования «белых хлопьев». Продукт отфильтровывали, промывая диэтиловым эфиром, и перекристаллизовывали из ацетона. Выход дихлоргидрата (11a): 3.50 г (75%). R_f 0.13.

(±)-транс-2-[(N,N-Диэтиламино)этиламино]циклогексанола (12) получали аналогично (11) из 3 мл (0.03 моль) окиси циклогексена (2) и 5.8 мл (0.06 моль) N,N-диэтилэтилендиамина (8) с выходом 4.87 г (76%). R_f 0.20.

Дихлоргидрат (±)-транс-2-[(N,N-диэтиламино)этиламино]циклогексанола (12a) получали аналогично (11a) с выходом 5.26 г (84%). R_f 0.18.

(±)-транс-2-[Пиперидиноэтиламино]циклогексанола (13) получали аналогично (11) из 3 мл (0.03 моль) окиси циклогексена (2) и 6.9 мл (0.06 моль) пиперидиноэтиламина (9) с выходом 5.28 г (78%). R_f 0.37.

Дихлоргидрат (±)-транс-2-[пиперидиноэтиламино]циклогексанола (13a) получали аналогично (11a) с выходом 5.87 г (85%). R_f 0.29.

(±)-транс-2-[(N-Морфолино)этиламино]циклогексанола (14) получали аналогично (11) из 3 мл (0.03 моль) окиси циклогексена (2) и 6.9 мл (0.06 моль) N-(2-аминоэтил)морфолина (10) с выходом 4.7 г (69%). R_f 0.30.

Дихлоргидрат (±)-транс-2-[(N-морфолино)этиламино]циклогексанола (14a) получали аналогично (11a) с выходом 4.8 г (78%). R_f 0.27.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bergmeier, S. C. The synthesis of vicinal amino alcohols / S. C. Bergmeier // Tetrahedron. – 2000. – Vol. 56. – P. 2561–2576.
2. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М. Д. Машковский. – М. : Новая волна, 2002. – Т. 1 – 608 с.; Т. 2 – 539 с.
3. Joshi, N. N. Enantioselective ring cleavage of *meso*-epoxides with B-halodiisopinocampheyl-boranes / N. N. Joshi, M. Srebnik, H. C. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – P. 6246–6248.
4. Jacobs, G. A. Synthesis of SQ-32,829, a new nucleoside antiviral agent / G. A. Jacobs, J. A. Tino, R. Zahler // Tetrahedron Lett. – 1989. – Vol. 30. – P. 6955–6958.
5. Jung, M. E. Efficient total synthesis of racemic and optically active cyclobut-A and simple analogues / M. E. Jung, A. W. Sledeski // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – P. 589.

6. Gauvry, N. Selective synthesis of a novel methylenecyclobutane nucleoside analogue / N. Gauvry, L. Bhat, L. Mevellec, M. Zucco, F. Huet // *Eur. J. Org. Chem.* – 2000. – P. 2717–2722.
7. Zhou, J. A convenient synthesis of racemic 2'-deoxy carbocyclic thymidines lacking the 5'-methylene group / J. Zhou, P.B. Shevlin // *Tetrahedron Lett.* – 1998. – Vol. 39. – P. 8373–8376.
8. Hauser, F. M. Total synthesis of (–)-(9R)-7,11-dideoxy-13-deoxodaunomycinone / F. M. Hauser, R. A. Tommasi // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56. – P. 5758–5759.
9. Synthesis and pharmacological evaluation of novel amino-prostanoids: potent and orally effective thromboxane A₂ receptor antagonists / I. B. Campbell, E. W. Collington, H. Finch, P. Hallett, R. Hayes, P. Lumles, C. S. Mills, B. P. White // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 1991. – P. 689–694.
10. Total synthesis of hemibrevetoxin B / K. C. Nicolaou, K. R. Reddy, G. Skokotas, F. Sato, Xiao Yi Xiao // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – Vol. 114. – P. 7935–7936.
11. Hawkins, L. R. Ammonolysis of 1,2-epoxycyclohexane and *trans*-2-bromocyclohexanol / L. R. Hawkins, R. A. Bannard // *Can. J. Chem.* – 1958. – Vol. 36. – P. 220.
12. Беркенгейм, А. М. Практикум по синтетическим лекарственным и душистым веществам и фотореактивам / А. М. Беркенгейм. – М. : Гос. научно-техн. изд-во хим. литературы, 1942. – 34 с.

ТИПЫ РЕФЕРЕНЦИИ И ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ДЕСКРИПЦИИ

Л.А. Иванова

Данная статья посвящена изучению типов референции и определенных дескрипций. Рассматриваются случаи употребления определенной и неопределенной референции. Представлены различные интерпретации термина «определенные дескрипции». Проводится разграничение между референтным и атрибутивным употреблением определенных дескрипций.

Глубокая проработка проблем референции позволила ученым определить возможные ее типы.

Так, в работе Е.В. Падучевой «Высказывание и его соотнесенность с действительностью» автор рассматривает денотативные статусы именных групп на материале русского языка. Под денотативным (референтным) статусом именной группы (ИГ) она понимает «тип ее соотнесения с внеязыковыми объектами» [1] или «тип референциального предназначения ИГ» [2]. При этом автор подчеркивает, что реальная соотнесенность ИГ с внеязыковым объектом возникает только в коммуникации, а денотативный статус характеризует ИГ в предложении.

Рассматривая примеры: 1. Врач пришел только к вечеру. 2. Надо найти какого-нибудь врача. 3. Врач должен внимательно послушать больного. 4. Иван – врач. 5. Завтра я пойду к врачу, Е.В. Падучева приходит к выводу о различении денотативных статусов в данных высказываниях. Так, в высказывании (1) «врач» обозначает индивидуализированный объект: один врач выделен из множества всех врачей, иначе говоря, слово «врач» имеет референт (определенная, референтная ИГ). В высказывании (2) не имеется в виду никакой индивидуализированный объект, т.е. ИГ «какого-нибудь врача» не имеет референта (нереферентная экзистенциальная ИГ). В (3) «врач» означает любой, всякий врач и соотносится со всем множеством врачей (универсальная ИГ). В (4) слово «врач» не соотносится с объектами, а указывает свойство Ивана: «врач» здесь предикат (предикатная ИГ). В (5) слово «врач» может толковаться двояко (либо как в (1), если далее следует «он работает в нашей больнице», либо как в (2), если такого рода контекст отсутствует.

Давая структурный анализ именной группы, Е.В. Падучева считает, что ИГ

состоит из общего имени и актуализатора (термин Ш. Балли) [3]. Соединение общего имени с актуализатором дает актуализованную ИГ, «т.е. такую, которая обладает денотативным статусом и предназначена для референции» [2]. Общее имя понимается либо как словарная единица («врач»), либо как синтаксически сложное образование («молодой человек», «молодой человек, который сидит за этим столом», и т.д.).

Актуализаторами считаются слова, которые превращают общее имя в актуализованную именную группу (из общего имени «молодой человек» можно, например, получить ИГ «этот молодой человек», «все молодые люди» и т.д., которые будут иметь какой-то определенный денотативный статус). К числу актуализаторов автор относит такие слова и словосочетания, как «этот», «тот», «такой», «всякий», «любой», «никакой», «оба», «много», «все», «кто-либо» и т.д. [2].

Понятие денотативного статуса в работе Е.В. Падучевой близко к тому, что у Н.Д. Арутюновой называется видом референции. Она выделяет следующие виды референции: 1) отнесение имени к признакам класса (Этот предмет-карандаш); 2) отнесение имени к любому члену класса (Дай мне карандаш); 3) отнесение имени к объекту, известному говорящему, но не знакомому адресату (Вчера я встретил одного приятеля); 4) отнесение имени к единичному, но не идентифицированному предмету (Вчера было совершено ограбление банка. Грабитель не пойман); 5) отнесение имени к идентифицированному объекту (Петя женился на Вере); 6) отнесение имени к целиком взятому классу объектов (Люди смертны) [4].

Таким образом, и для Е.В. Падучевой, и для Н.Д. Арутюновой различные типы денотативных (референтных) употреблений имен и именных словосочетаний – это различные типы их соотношения с внеязыковыми объектами. При этом

оказывается, что референция зависит от многих факторов разного порядка. У Н.Д. Арутюновой, например, отмечается зависимость референции, логической и синтаксической структуры предложения. В частности, она замечает, что «изменение характера референции может иметь своим следствием перестройку синтаксической структуры предложения» [4]. Так, например, в русском языке прослеживается общая тенденция, заключающаяся в том, что «нереферентные имена вытесняются из позиции «классического» подлежащего» [4]. В романских и германских языках зависимость структуры предложения от референции имени выражена в меньшей степени, поскольку в этих языках «процесс унификации структуры предложения по двусоставному образцу прошел более активно, чем в русском» языке. «Тип предметной отнесенности имени стал в них последовательно оформляться системой артиклей и местоименных показателей. Референция имени связана и с коммуникативной перспективой предложения, так что «логическая структура предложения, референция... имен и коммуникативная перспектива высказывания находятся между собой в постоянном взаимодействии, взаимообуславливают друг друга» [4].

Выделенные для русского языка виды референции (денотативные статусы) ИГ принципиально соотносимы с двумя типами референции, которые принято различать в англистике – определенную референцию и неопределенную референцию.

Степень определенности/неопределенности именной группы зависит от того, каким образом это выражение соотносится с классом возможных экстралингвистических объектов, обозначаемых данной языковой единицей. Оно может соотноситься с каким-то произвольным членом этого класса, с целым классом или с определенным, конкретным объектом класса.

Одним из маркеров различения определенной и неопределенной референции является артикль.

С другой стороны, следует отметить семантическую неоднородность в рамках как определенной, так и неопределенной референции. Так, С. Куно выделяет 4 основных типа неопределенной референции: 1) качественную; 2) конкретную; 3) неконкретную; 4) родовую.

Качественная неопределенная референция характеризует неопределенные именные

группы в функции предиката, например: *He is a doctor*. В этом случае ИГ описывает какое-либо свойство, указывает на качество объекта.

При конкретной неопределенной референции именная группа соотносится с определенным предметом или лицом, известным говорящему, например: *I met a doctor. He was tall and good-looking*. Если говорящий, употребляя ИГ, не имеет в виду конкретный предмет или лицо, то имеет место неконкретная референция: *I want to marry a doctor. He must be tall and good-looking*. При родовой референции ИГ отсылает к целому классу объектов: *A beaver builds dams* [5].

Схема, которую обычно представляют, говоря о неопределенной референции, включает асимметрию между знаниями говорящего и знаниями слушающего. Производя определенную референцию, говорящий предполагает, что слушающий знает или сможет узнать объект референции. Это условие отсутствует при неопределенной референции. Ж. Клейбер [6] рассматривает 4 ситуации, которые возможны при осуществлении определенной и неопределенной референции.

Ситуация 1. а) Говорящий предполагает, что между объектом x_1 , к которому он хочет произвести референцию, и слушающим существует каузальная связь, т.е. говорящий предполагает, что слушающий уже знает x_1 (т.е. обладает «идентифицирующим знанием» (термин П.Ф. Стросона) [7]. б) Говорящий хочет, чтобы слушающий идентифицировал x_1 . В данном случае речь может идти о реидентификации.

Это мнение широко распространено и среди других лингвистов. Так, К. Эберт утверждает, что, если говорящий предполагает знакомство слушающего с конкретным референтом, о котором он собирается говорить, он употребит определенную ИГ, которая позволит слушающему идентифицировать предмет речи. При предварительной идентификации референта данный акт референции можно считать реидентификацией [8].

П.Ф. Стросон отмечает, что определенный артикль употребляется в случае, если уже имела место предшествующая референция и определенный артикль сигнализирует о том, что производится та же референция [9].

Здесь важно отметить, что само референтное выражение должно подводить слушающего к узнаванию x_1 . В высказывании «*The professor is dead*» ИГ «*the professor*»

должна предоставить слушающему все необходимые указания для идентификации x_1 (очевидно, что такая именная группа, как «the professor» требует дополнительных знаний о референте. Если слушающий не идентифицировал x_1 , он вправе спросить: какой профессор? Естественно, что в таком случае говорящий должен предоставить сведения (например, употребив имя собственное), которые позволили бы слушающему идентифицировать предмет референции.

Ситуация 2. а) Говорящий предполагает, что между объектом x_1 , к которому он хочет произвести референцию, и слушающим существует каузальная связь. б) Говорящий не хочет по каким-то причинам, чтобы слушающий узнал, что речь идет о x_1 . Говорящий может произвести только неопределенную референцию. В случае неопределенной референции языковое выражение не позволяет, по мнению Ж. Клейбера (какими бы знаниями не обладал слушающий), идентифицировать объект. Предположим, что говорящий и слушающий знают тов. N. Говорящий может употребить фразу: «Один депутат вышел в отставку» вместо «тов. N вышел в отставку». В таких случаях обычно говорят о неполной или частичной информации. Говорящий предполагает, что неопределенная дескрипция всегда будет неполной, недостаточной для слушающего.

Ситуация 3. а) Предположения говорящего относительно знаний слушающего неопределенны, говорящий не знает точно, существует ли каузальная связь между слушающим и x_1 . б) Говорящий предполагает, что референтное выражение либо позволит слушающему реидентифицировать объект (если он уже с ним знаком), либо узнать о данном предмете. В данном случае говорящий употребляет определенную референцию, как и в первой ситуации. Однако языковое референтное выражение должно обладать такими качествами, чтобы в процессе его произнесения слушающий поверил в существование и единственность референта, например: «пойди и принеси пакет, который я оставил в машине». (Ср. пример К. Эберт: «Журналист может написать: «Собрание, которое состоялось вчера вечером с участием членов профсоюзов и партии в клубе им. Макаренко, закончилось принятием резолюции, которую подписали все участники». При этом журналист предполагает, что читателям известно о собрании. Если читатель

не информирован о данном факте, то он может вывести всю необходимую информацию из придаточного предложения [8].

Ситуация 4. а) Говорящий предполагает, что между слушающим и x_1 не существует каузальной связи., б) Говорящий хочет установить такую связь между x_1 и слушающим, но не посредством самого референтного выражения, как в 3-й ситуации, а посредством всего высказывания. В данном случае будет производиться неопределенная референция. Так, произнеся «Un homme a escaladé le Mont Everest», говорящий вводит в предметную область слушающего такой референт, который идентифицировался бы одной ИГ «un homme» лишь частично. Иными словами, слушающий может идентифицировать референт (в каузальном смысле) только на основании информации, заключенной во всем высказывании. В конце акта неопределенной референции слушающий обладает каким-то знанием о референте, однако это знание ограничивается информацией, данной в высказывании.

Рассмотрев основные случаи употребления определенной и неопределенной референции, Ж. Клейбер делает вывод о том, что в 2-х случаях по окончании референциального акта слушающий узнает x_1 . Различие между этими двумя актами референции заключается в следующем: в случае определенной референции слушающий знает, что представляет собой x_1 , исходя из самого референтного выражения, в то время как в случае неопределенной референции референтное выражение всегда является недостаточным, неполным, и уточнение происходит за счет предиката, т.е. контекста всего высказывания [6].

Языковые выражения, которые употребляются для осуществления неопределенной референции, имеют общий вид $a + N$, в то время как языковые выражения, которые используются для осуществления определенной референции, могут включать разные разряды слов. Так, например, П.Ф. Стросон считает, что к осуществлению единичной определенной референции наиболее приспособлены: указательные местоимения в единственном числе (это, то, этот, тот), собственные имена (Венеция, Наполеон, Джон), личные местоимения единственного числа (он, она, я, ты, оно) и сочетания, состоящие из определенного артикля и существительного в единственном

числе с определением или без него (например, формы the so-and-so: the table «стол», the old man «старик», the King of France «король Франции» [9].

В науке о языке сочетания артикля и существительного принято называть дескрипциями. В англистике данная традиция ведется от Б. Рассела, который различал неопределенные и определенные дескрипции. Неопределенные дескрипции (по Б. Расселу) имеют форму «a so-and-so», а определенные дескрипции – «the so-and-so». Он считает, что определенные дескрипции отличаются от неопределенных «импликацией единичности» референта. В основе теории Б. Рассела лежит постулат о существовании реальных предметов референции, причем референтность дескрипции связывается с критерием истинности высказывания (ср. классический пример «Король Франции лыс») [10].

Проблема определенных дескрипций неоднократно обсуждалась в науке о языке. Термин «определенные дескрипции» подвергался различным интерпретациям и употреблениям, так как он соотносится с неоднородным понятием. Еще у Б. Рассела определенные дескрипции связаны с философским понятием денотативных (обозначающих) выражений с определенным артиклем, где одновременно сталкиваются два критерия: формальный (определенный артикль + языковое выражение) и логический (денотация) [11]. Поскольку определенный артикль указывает на единичность (единственность), то и сама денотация будет единичной (определенной), а определенные дескрипции, следовательно, являются именными группами с определенным артиклем, способным называть один вполне определенный предмет. Иногда при определении определенных дескрипций ограничиваются только формальным критерием (см., например, О. Дюкро и Т. Тодоров, которые под определенными дескрипциями понимают языковые выражения, содержащие имя (существительное, существительное+прилагательное, существительное+придаточное предложение) и определенный артикль [12]. Однако логический (денотационный) критерий является необходимым, для того чтобы различать именные группы с определенным артиклем, которые соотносятся или не соотносятся с определенным референтом. Например, П.Ф. Стросон пишет о разных употреблениях сочетаний с определенным артиклем: «Без сомнения,

когда кто-нибудь говорит: «Кит – млекопитающее», он употребляет выражение «кит» совсем не так, как его употребил бы человек, который, описывая определенную ситуацию, сказал бы: «Кит столкнулся с кораблем». В первом предложении, очевидно, говорится не об определенном ките, а во втором – именно об одном определенном ките» [9].

Итак, определенные дескрипции «регулярно используются для референции к конкретному лицу, или единичному предмету, или отдельному событию, или месту, или процессу в ходе обычного высказывания о данном лице, предмете, месте, событии или процессе» [9].

Важным вопросом, связанным с проблемой определенных дескрипций, является вопрос о том, что позволяет определенным дескрипциям осуществлять референцию к определенному единичному объекту.

Ответ на этот вопрос можно, например, найти у Б. Рассела и П.Ф. Стросона, которые утверждают, что определенные дескрипции опираются на презумпцию существования и единичности объекта (референта), удовлетворяющего этой дескрипции [10, 7]. М.-Л. Риверо вместо термина «единичность» предлагает термин «сопричастность со множеством» («co-extensive with a set»), так как она считает, что определенный артикль указывает на то, что мы ссылаемся (are referring) на все множество объектов (totality), обладающих свойствами, обозначенными в определенной дескрипции [13].

Открытыми для дискуссий остаются такие вопросы, как истинностное значение предложений, содержащих безденотативную определенную дескрипцию, т.е. таких предложений, в которых «не удовлетворено требование существования предмета, обозначенного референтным выражением (типа Нынешний король Франции лыс)» [14]. Сторонники Б. Рассела оценивают это предложение как ложное. Последователи П.Ф. Стросона видят в нем особый тип предложений – предложений с «истинностным провалом» (truth-value gap) (термин У.О. Куайна), которое не является ни истинным, ни ложным, поскольку содержащееся в нем утверждение относится к несуществующему объекту. Б. Рассел, по мнению П.Ф. Стросона, смешал выражение и употребление выражения, т.е. значение и референцию, полагая, что значение выра-

жений и есть тот конкретный предмет, который они называют [9].

Однако некоторые философы языка полагают, что между этими двумя позициями нет непримиримого противоречия, поскольку анализируются два разных объекта: анализ Б. Рассела касается логической пропозиции, а анализ П.Ф. Стросона – логической структуры высказывания. С точки зрения логики, который переводит предложение «Нынешний король Франции лыс» с естественного языка на язык логики и устанавливает его эквивалентность с высказыванием «Ныне существует один и только один король Франции и он лыс», данное предложение является ложным, так как логику приходится здесь оперировать только двумя оценками – истина и ложь, но как факт естественного языка это предложение не является ложным [6].

Целый ряд ученых при исследовании определенных дескрипций разграничивают их референтное и атрибутивное употребление. Впервые подобное разграничение было проведено К.С. Доннеланом [15]. Так, К.С. Доннелан пишет о том, что говорящий, который использует определенную дескрипцию атрибутивно, утверждает нечто относительно того объекта или лица, который удовлетворяет данной дескрипции. Иными словами, при атрибутивном употреблении определенная дескрипция относится к неизвестному для говорящего объекту (или лицу), существование и единичность которого имплицитно сообщается. Можно говорить об авторе картины, не будучи в состоянии идентифицировать это лицо.

С другой стороны, как считает К.С. Доннелан, говорящий, который использует определенную дескрипцию референтно, использует ее для того, чтобы дать возможность слушателям выделить предмет или лицо, о котором идет речь, а потом сообщить нечто про этот предмет или лицо, т.е. референтное употребление определенной дескрипции соответствует ситуации эмпирического знания предмета [15].

При референтном употреблении определенная дескрипция служит средством для выделения объекта, при этом говорящий может пользоваться разными определенными дескрипциями, а также именем собственным. Выбор дескрипции зависит от тех сведений, которыми располагает адресат речи, от ситуации речи и т.д. В широко известном примере К.С. Доннелана «Убийца Смита –

сумасшедший» определенная дескрипция может быть заменена, например, именем преступника Джонс. При атрибутивном употреблении говорящий обычно не стоит перед выбором дескрипций, определенная дескрипция достаточно однозначно имплицитно сообщается предикатом сообщения о событии, иначе говоря, предикат связан с содержанием определенной дескрипции, с отраженными в ней свойствами объекта. Высказывание, приведенное выше, может иметь и атрибутивное прочтение, если личность преступника не была установлена и сам факт убийства или его обстоятельства приводят к выводу, что совершивший его человек – сумасшедший. Тут следует заметить, что чем меньше известно говорящему и его адресату об идентифицирующей личности, тем уже круг дескрипций, которые могут быть отнесены к ней, например, если известно, что было произведено ограбление банка, то не существует больших возможностей в выборе дескрипции для обозначения анонима (в данном случае он будет обозначаться как грабитель).

Приведенное выше описание дает повод некоторым лингвистам, в частности, Ф.Л. Петерсону, Н. Рохас, Дж. Лолеру, сделать вывод в том, что оппозиция референтное/атрибутивное употребление фактически сводится к оппозиции различения референта по степени известности (референт известен/референт неизвестен) [16, 17, 18]. Эти ученые считают, что мы имеем атрибутивное употребление, когда говорящий не знает о лице, которое отвечает дескрипции, и наоборот референтное употребление, если лицо, которое является таким-то и таким-то, известно или может быть идентифицировано говорящим. Дж. Лолер, например, связывает эти два употребления с фондом знаний, которым владеет говорящий о референте. Если говорящий располагает достаточно сложной сеткой информации, то можно предположить, что он идентифицировал данное лицо и речь может идти о референтном прочтении. В том случае, если сетка информации не достигает требуемого уровня сложности, то, по мнению ученого, мы имеем дело с атрибутивным прочтением, поскольку у говорящего не создается впечатления, что он идентифицировал лицо.

Другим лингвистам представляется нецелесообразным связывать степень информированности с референтным прочтением определенных дескрипций. При атрибутивном прочтении примера об убийце Смита подчер-

кивается несущественность того факта, что говорящий не знает, кто в действительности убил Смита. Говорящий может употреблять определенную дескрипцию атрибутивно, зная лицо, которое отвечает дескрипции. Так, Дж. М. Белл подчеркивает, что говорящий может употреблять определенную дескрипцию атрибутивно и осуществлять при этом «определенную неидентифицирующую референцию» (*definite non-identifying reference*) в отличие от определенной идентифицирующей референции, или референтного употребления (*definite identifying reference*), зная лицо, которое отвечает данной дескрипции [19]. По мнению Дж.М. Белла, утверждая «лучший ученик класса получит приз», говорящий хотел бы осуществить референцию к тому, кто удовлетворяет дескрипции «лучший ученик класса». Предположим, что говорящий считает, что Том является этим учеником. И если оказывается, что на самом деле таким учеником является Билл, а не Том, то говорящий тем не менее сделал ссылку на лучшего ученика класса, т.е., по мнению Дж.М. Белла, на Билла. Этот факт является важным, поскольку нарушается параллель между известностью и референтным использованием определенной дескрипции и неизвестностью и атрибутивным употреблением определенной дескрипции. Зная или не зная, референт, который удовлетворяет определенной дескрипции, говорящий может употребить ее атрибутивно. Из этого следует, что если а) говорящему известен референт, то он может употребить определенную дескрипцию либо референтно, либо атрибутивно; если же б) говорящему референт неизвестен, то референтное употребление исключается, и он может использовать определенную референцию только атрибутивно. В первом случае мы имеем дело либо с определенной идентифицирующей референцией, либо с определенной неидентифицирующей референцией (ср. пример «лучший ученик класса получит приз»), а во втором случае речь идет об определенной неидентифицирующей референции. Дж.М. Белл считает, что для говорящего «знать» референт – это значит располагать сведениями, которые ему бы позволили идентифицировать тот референт, который он имеет в виду, независимо от того, удовлетворяет ли он употребляемой определенной дескрипции [19].

Ж. Клейбер при исследовании данного вопроса полагает, что понятие атрибутивного употребления одновременно не зависит (ср.

случай а) у Дж.М. Белла) и зависит (случай б) от оппозиции известность/неизвестность.

Однако он замечает, что разграничение референтного и атрибутивного употребления определенной дескрипции существенно для таких определенных дескрипций, которые являются логическими подлежащими, т.е. выступают в референтной позиции. По его мнению, в других позициях это разграничение нерелевантно.

Так, неуместно задаваться вопросом о референтном или атрибутивном статусе такой дескрипции, как «The capital of Great Britain» в «London is the capital of Great Britain», поскольку определенная дескрипция здесь занимает предикатную позицию. Но, как справедливо замечает Ж. Клейбер, референтное и атрибутивное употребление определенной дескрипции служит целям референции (соотнесенности) к определенному объекту [6].

Одна группа ученых [15, 20, 21] считает, что различие между референтными и атрибутивными определенными дескрипциями связано с прагматикой, т.е. с актами речи и говорящими, и не имеет отношения к синтаксису и семантике. Другими словами, референтное и атрибутивное употребление определенной дескрипции связано с интенцией говорящего в каждом отдельном случае.

Другая группа ученых связывает разное прочтение определенных дескрипций с семантическими или синтаксическими особенностями языка. В частности, М.-Л. Риверо на материале испанского языка показывает, что данная дихотомия сдвигается из прагматики в область грамматики. Иными словами, говорящий на испанском языке узнает о референтности определенной дескрипции не только благодаря знанию прагматических условий произнесения высказываний, но также и вследствие владения грамматикой языка. Таким образом, сама грамматическая форма позволяет различать референтную или атрибутивную определенную дескрипцию, например: *El que asesinó a Smith está loco* – референтное употребление; *El que asesinara a Smith está loco* – атрибутивная референция (два высказывания отличаются формой наклонения глагола) [13].

Следует отметить, что анализ фактического материала позволил сделать вывод о том, что для атрибутивных и референтных определенных дескрипций в английском языке характерно прагматическое, а не грамматическое различие.

В лингвистической литературе отмечается, что определенные дескрипции могут также подразделяться на следующие две группы: определенные дескрипции, допускающие единственно возможный объект *x*, и определенные дескрипции, которые допускают некоторое множество объектов, удовлетворяющих данной дескрипции в разное время. Такие дескрипции, как «автор Гамлета» или «убийство Смита» принадлежат к первой группе, в то время как дескрипции типа «директор школы» или «президент республики» относятся ко второй. Можно себе представить, что существует только одно лицо, которое является автором «Гамлета» и несколько лиц, которые в разные эпохи выполняли обязанности президента республики.

Различие между этими двумя видами дескрипций заключается в различии временных показателей или «возможных миров». В первом случае определенная дескрипция оказывается «закрепленной» во времени, иными словами, она не может служить для референции какого-либо лица или предмета в ином мире (термины «жесткая» (*anchored*) и «нежесткая» (*flottant*) определенные дескрипции принадлежат Е. Фейлзу) [22].

Дескрипции второго типа, наоборот, не зафиксированы во времени: в разных возможных мирах они могут служить для обозначения разных лиц, причем в определенных мирах может не существовать лица, который им бы соответствовал (ср. король Франции), что очевидно исключается с определенными дескрипциями первого типа.

Ж. Клейбер связывает употребление «жестких» и «нежестких» определенных дескрипций только с атрибутивной референцией. Автор различает «нежесткое» атрибутивное использование определенной дескрипции «*usage flottant*», при котором референция связана с самим понятием должности («президент республики является главнокомандующим армии») и «жесткое» атрибутивное применение определенной дескрипции «*usage non flottant*», при котором объект референции – лицо как таковое, занимающее должность («президент республики перегружен работой») [6]. Как отмечает автор, данное разграничение «жесткого»/«нежест-

кого» употребления относится только к дескрипциям, употребляемым атрибутивно, поскольку дескрипции, используемые референтно, всегда «жесткие».

Вероятно, это разграничение не будет приложимо ко всем определенным дескрипциям, в первую очередь оно касается тех дескрипций, которые обозначают конкретных лиц и которые могут быть заменены именем собственным, ведь речь идет о прагматических экстралингвистических знаниях, которые мы имеем об определенном референте дескрипции (ср. разную интерпретацию таких предложений, как «я всегда любил свою жену» и «я всегда любил своего отца»). В первом случае мы имеем «нежесткое» употребление, а во втором – «жесткое»; правда, можно вообразить себе общество, где запрещены повторные браки – в таком случае, первое предложение будет прочитываться «жестко»). По-видимому, в основе разграничения определенных дескрипций на «нежесткие» и «жесткие» лежат эмпирические знания.

Наряду с референтным и атрибутивным употреблением определенных дескрипций иногда выделяют еще и гипотетическую референцию. Референтность гипотетически употребленной дескрипции зависит от осуществления условий (если...). В этом случае говорят о способности предикатов создавать некоторую воображаемую «предметную область» приложения языка. Имя, введенное таким предикатом, может затем в тексте употребляться референтно [4].

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что:

1. В составе именных групп различаются два основных типа референции – определенная и неопределенная.
2. Как определенная, так и неопределенная референция семантически неоднородны.
3. В рамках определенной референции выделяется идентифицирующая, атрибутивная и гипотетическая референция.
4. Языковые выражения, включающие артикль и именную группу и используемые для осуществления определенной референции, рассматриваются нами как определенные дескрипции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Падучева, Е. В. Денотативный статус именной группы и его отражение в семантическом представлении предложения / Е. Я. Падучева // НТИ. Сер.2. – 1979. – № 9. – С. 25–31.
2. Падучева, Е. В. Высказывание и его соотносительность с действительностью / Е. Я. Падучева. – М. : Наука, 1985. – 271 с.

3. Балли, Ш. Общая лингвистика и вопросы французского языка / Ш. Балли. – М. : Издательство иностранной литературы, 1955. – 416 с.
4. Арутюнова, Н. Д. Предложение и его смысл / Н. Д. Арутюнова. – М. : Наука, 1976. – 383 с.
5. Куно, С. Некоторые свойства нереферентных именных групп / С. Куно // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 292–339.
6. Kleiber, G. Problèmes de référence: Descriptions définies et noms propres / G. Kleiber. – Paris : Université de Metz, 1981. – 538 p.
7. Стросон, П. Ф. Идентифицирующая референция и истинностное значение / П. Ф. Стросон // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 109–133.
8. Ebert, K. Functions of Relative Clauses in Reference / K. Ebert // Linguistische Berichte. – 1973. – № 23. – P. 1–11.
9. Стросон, П. Ф. О референции / П. Ф. Стросон // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 55–86.
10. Рассел, Б. Дескрипции / Б. Рассел // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 41–54.
11. Russell, B. Logic and Knowledge / B. Russell. – London : Allen and Unwin, 1956. – 256 p.
12. Ducrot, O Dictionnaire encyclopédique des sciences du langage /O. Ducrot, T. Todorov – Paris : Seuil, 1972. – 480 p.
13. Rivero, M.-L. Referential Properties of Spanish Noun Phrases / M.-L. Rivero // Language. – 1975. – Vol. 51, № 1. – P. 32–48.
14. Арутюнова, Н. Д. Лингвистические проблемы референции / Н. Д. Арутюнова // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 5–40.
15. Доннелан, К. С. Референция и определенные дескрипции / К. С. Доннелан // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 134–160.
16. Peterson, Ph. L. An Abuse of Terminology: Donnellan's Distinction in Recent Grammar / Ph. L. Peterson // Foundations of Language. – 1976. – Vol. 14, № 2. – P. 239–242.
17. Rojas, N. Referentiality in Spanish Noun Phrases / N. Rojas // Language. – 1977 – Vol. 53 – P. 61–69.
18. Lawler, J. Quelques problèmes de référence / J. Lawler // Languages. – 1977. – Vol. 48 – P. 100–119.
19. Bell, G. M. Opacity and Identity / G. M. Bell // Analysis. – 1970. – Vol. 31, № 1. – P. 19–24.
20. Столнейкер, Р. С. Прагматика / Р. С. Столнейкер // Новое в зарубежной лингвистике. – 1985. – № 16. – С. 419–438.
21. Partee, B. H. Opacity, Coreference and Pronouns / B. H. Partee // Semantics of Natural Language. – Dordrecht, 1972. – P. 415–441.
22. Fales, E. Definite Descriptions as Designators / E. Fales // Mind. – 1976. – Vol. 85, № 338. – P. 225–238.

К ВОПРОСУ О НАУЧНОЙ ДИСКУРСИВНОЙ РЕЧИ

Е.Л. Лукомская

Статья посвящена возможностям коммуникативного процесса учащихся и типам дискурсивной речи. Автор подробно анализирует цели и задачи, которые стоят перед преподавателем иностранного языка при подготовке научных работников.

Процесс коммуникации всегда включает в себя – говорящего и либо его собеседника, либо звуковое сообщение. Будет ли отличаться сообщение от того, кем является его автор – преподавателем или журналистом, предназначено ли оно для специалиста или простого обывателя?

Отвечает ли статья из научного журнала *La Recherche* тем же дискурсивным требованиям, что и статья из популярного журнала *Le Point*, даже если она будет посвящена одной и той же проблеме.

Обычно рассматривают следующие типы дискурсивной речи: *специальная, не специальная, научно-популярная, рекламная, научно-педагогическая, научная письменная и официальная и т.д.*

Мы всегда, стараемся сделать нашу речь

понятной нашему собеседнику.

Если Вы преподаете французский язык начинающим – Ваша речь будет медленной, а лексический минимум скромным, вы будете стараться употреблять простейшие синтаксические конструкции. Вы будете чаще употреблять различные жесты и повторять несколько раз одну и ту же фразу, чтобы удостовериться в том, что Ваши ученики Вас понимают. Но, ситуация будет иной, если речь идет о более продвинутом этапе обучения – Ваш речевой поток будет более быстрым, словарный запас более богатым, а синтаксические конструкции более сложными.

Те же явления характерны и для научной речи – как письменной, так и устной.

В данной статье будут затронуты несколько типов, дискурсивной речи.

1. СПЕЦИАЛЬНАЯ.

говорящий	сообщение носитель	собеседник
Научный работник	<u>письменный</u>	Научный работник
ИТР	(ex. Journal de physique,	ИТР
Техник	La Recherche)	Техник
	<u>устный</u>	Аспирант
	конференции, переговоры	

Если говорящий и его собеседник являются специалистами в одной области знаний, то тема разговора будет сосредоточена на этом вопросе:

В данной ситуации преподаватель часто может себя чувствовать не совсем комфортно так как:

1) с одной стороны он может скрупулезно разбирать текст, делать грамматический разбор фраз и искать в отраслевых словарях слова, которые ему не знакомы, но смысл сообщения, как таковой, от него ускользает;

2) с другой стороны, ему хочется удовлетворить требования учащегося, который может придавать большое значение изучению специальной литературы. И если конечной

целью учащегося является понимание и воспроизведение текстов по специальности, то этот последний этап он должен осуществить без помощи преподавателя и роль преподавателя заключается в данном случае в подготовке его к овладению необходимыми для этого навыками.

Обычно рекомендуется заниматься изучением специальных документов на конечном этапе обучения или для самообразования.

Что можно порекомендовать преподавателю для решения данной проблемы?

Было бы полезно предложить учащемуся делать устное или письменное изложение прочитанной специальной литературы.

2 НЕ СПЕЦИАЛЬНАЯ

Говорящий	сообщение носитель	Адресат
Научный работник	<u>письменный</u>	Специалист в данной области
Специалист Журналист, специализирующийся на определенной тематике	научный журнал, охватывающий различные области науки (ex. Journal de physique, La Recherche)	Не специалист, имеющий обширные знания
	<u>устный</u> конференции, обсуждения	

Если собеседник не является специалистом в данной области, то сообщение должно предваряться небольшим введением. В устной форме это могут быть многочисленные повторения или перефразирования с целью удостовериться в том, что Вам удалось привлечь внимание Вашего собеседника.

В данной ситуации преподаватель чувствует себя более комфортно, чем в предыдущей, все же он не может быть уверен

в том, что полностью понимает тему сообщения.

Что можно порекомендовать преподавателю?

Преподаватель является организатором, направляющим дискуссию. На начальном этапе обучения рекомендуется организовывать небольшие неформальные конференции, на которых каждый учащийся может высказаться по интересующему всех вопросу.

3. НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ

Говорящий	сообщение носитель	Собеседник
Журналист, специализирующийся в определенной области Журналист, не имеющий отношения к данному вопросу	научно-популярные журналы, <i>Science et Vie, Science et Avenir,</i> <i>Le Monde, Elle,</i> <i>Marie-Claire</i>	широкий круг читателей

Эти журналы доступны широкому кругу читателей, т.к. они продаются во всех киосках и не очень дорогие. В них много иллюстраций и их статьи могут быть посвящены как научным проблемам (*Science et Vie, Science et Avenir*), так и бытовым. В последнем случае учащиеся обычно интересуются проблемами защиты окружающей среды и здоровья – две основные «научные» темы, интересующие широкую публику.

Что посоветовать преподавателю?

Некоторые научно-популярные статьи благоприятствуют активности в классе и подталкивают специалистов к обмену мнениями, но студенту они могут показаться не профессиональными. В данном случае следует обратить их внимание на то, что в научно-популярной дискурсивной речи присутствуют те же лексические и грамматические структуры, что и в специальной.

4. РЕКЛАМНАЯ

Говорящий	сообщение носитель	Собеседник
Рекламный работник Ответственный за внешние связи государственных и частных организаций	<u>письменный</u> рекламная вкладка, афиши, табло, листовки <u>устный</u> реклама по радио <u>устный/письменный</u> телевизионный рекламный ролик	все окружающие

Характерной чертой рекламы является ясность, простота и эмоциональность. Она должна поражать воображение и обольщать.

Какова же в данном случае роль преподавателя?

Преподаватель может помочь изменить формулировки и обратить внимание учащегося на повторение некоторых синтаксических структур.

Реклама может послужить исходной

точкой для различных творческих заданий: дебаты, ролевые игры и упражнения направленные на отработку различных син-

таксических структур (утвердительная и отрицательная форма повелительного наклонения, модальность...)

5. НАУЧНО – ПЕДАГОГИЧЕСКАЯ

Говорящий	сообщение носитель	Собеседник
Преподаватель, Научный руководитель, методист, иногда студент	школьные и университетские работы; размноженный курс лекций	учащийся, студент
Некоторые университетские пособия рассчитаны на студентов уровня «<i>bas + 3 ou 4</i>» и их язык очень напоминает язык специальной литературы, язык же учебников, созданных для лицеев и различных профессиональных колледжей часто напоминает научно-популярную речь. Но все вышесказанное подразумевает определенное знание предмета, о котором идет речь. Что же может в данной ситуации сделать преподаватель? Уже при устном общении, начиная с записи лекции, необходимо вызвать у студента интерес к затрагиваемому вопросу. Это можно попытаться сделать при помощи следующих средств: – попытки проверки правильного понимания и восприятия предмета лекции и повторения уже сказанного; – использования таблиц; – при помощи мимики и жестикуляции; – ключевых слов, которые помогут отличить основную информацию от второстепенной.		
Эта работа очень помогает научиться хорошо писать конспекты и в них разбираться. При обучении письменной речи преподавателю рекомендуется попытаться использовать французские университетские и школьные учебные пособия. При этом не следует забывать, что учебные программы разных стран очень отличаются друг от друга, и поэтому иногда бывает трудно работать над материалом, который требует определенного уровня знаний по данному предмету. Например, в Германии при построении курса лекций принято идти от практики к теории, в то время как французская методология, чаще всего, рекомендует делать наоборот. Использование учебных пособий, рассчитанных на более низкий уровень знаний, чем уровень учащегося также не лишено интереса, так как это позволяет провести лингвистический анализ текста, опираясь на документ, содержание которого полностью понятно учащемуся.		

6. НАУЧНАЯ ПИСЬМЕННАЯ

Говорящий	сообщение носитель	Собеседник
Студент, который после защиты становится дипломированным специалистом	диплом диссертация	Научный руководитель экзаменационная комиссия ученый совет
Дипломные работы и диссертации должны отвечать очень строгим академическим требованиям. Их дискурсивная речь вырастает из специальной и дидактической. Редактирование диплома или диссертации является работой над стилем, которым не очень хорошо владеют, как франкоговорящие соискатели, так и иностранцы. Какую помощь может оказать в данном вопросе преподаватель? Центры изучения французского языка в Гренобле и Монпелье предлагают каждому будущему соискателю ученой степени в конце языковой стажировки индивидуальное задание, которое можно сравнить с предва-		
рительной защитой. С помощью научного руководителя и преподавателя французского языка каждый стажер должен представить небольшой реферат (примерно пятнадцать страниц) о своей научной работе, сделанной во Франции. Затем этот реферат защищается перед комиссией, состоящей из специалистов по данному вопросу и преподавателей французского языка, как иностранного, и оценивается по определенной системе. Использование текстового редактора заставляет учащегося быть более внимательным к аспектам научного редактирования текста (ясность порядок подачи информации, стиля ...)		

7. ОФИЦИАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ.

Говорящий	сообщение носитель	Собеседник
Научный работник, научный руководитель, студент	таблица доклад различные запросы автобиография	финансовый и экономический директор директор по науке

Эти документы носят финансовый или политический характер (просьбы о финансировании, увеличении научно-исследовательских групп, направление исследований...) и являются аргументативными. Исходя из этого при их составлении следует обращать внимание как на научную, так и на общую аргументацию.

В чем будет заключаться роль

преподавателя?

Примером данного вида дискурсивной речи являются CV и автобиография, которые должны уметь составить зарубежные стажеры.

Исходя из всего сказанного можно сделать вывод, что на каждом этапе обучения роль преподавателя меняется в зависимости от целей и задач, которые ставятся перед ним.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Balmet ,Simone Eurin. Pratique du Français scientifique / Simone Eurin Balmet, Martine Henao de Legge. – Paris : Hachette, 1992. – 320 p.
2. Loffler-Laurian, A. M. Typologie des discours scientifiques / A. M. Loffler-Laurian // Etudes de Linguistique Appliquée . – 1984. – № 51. – P . 9–10
3. Le Français et les Sciences / A. E. Dalck [et al]. – Louvain : Edition Duculot, 1989. – 250 p.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕОФОРБИДА *a* С ПЕРВИЧНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Е.А. Ларкина, Буй Т. Л. Ань, Е.П. Ткачевская, А.Ф. Мионов

П оказано влияние структуры первичного алифатического амина и условий проведения реакции его с феофорбидом *a* и метилфеофорбидом *a* (растворитель, присутствие третичного амина) на выход конечного продукта – хлорина e_6 -13-алкиламида.

Для применения в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) в различных областях науки и техники тетрапирролы должны обладать соответствующими структурными и физико-химическими свойствами. Так, изменение гидрофильности/липофильности, химической природы, числа и расположения заряженных групп, количества ароматических колец в молекуле, присутствие центрального атома металла в тетрапиррольной структуре и т.д. влияет на локализацию молекулы фотосенсибилизатора в клетке или возможность применения ФС в различных искусственных фотокаталитических системах [1–3]. Введение углеводородных заместителей с длинной цепью в молекулу фотосенсибилизатора способствует его взаимодействию с клеткой, проникновению в нее и распределению в органеллах, что в свою очередь влияет на степень проявления фотока-

талитического эффекта. Известно, что увеличение гидрофобности фотосенсибилизатора может повышать степень подавления роста микроорганизмов и инсектицидную активность [4, 5].

В настоящей работе нами было изучено превращение природного феофорбида *a* (I) и его метилового эфира (II) в соответствующие амиды хлорина e_6 (III) и (IV). В основе реакции лежит нуклеофильное раскрытие циклопентанового кольца феофорбида *a* под действием аминов в хлороформе [6, 7] (Схема 1). Поскольку активность нуклеофильного реагента в данном случае в первую очередь зависит от доступности электронной пары на атоме азота, то при работе с высшими алифатическими аминами нами были использованы лишь первичные амины. В случае вторичных аминов наличие второго заместителя создавало бы пространственные затруднения при нуклеофильной атаке.

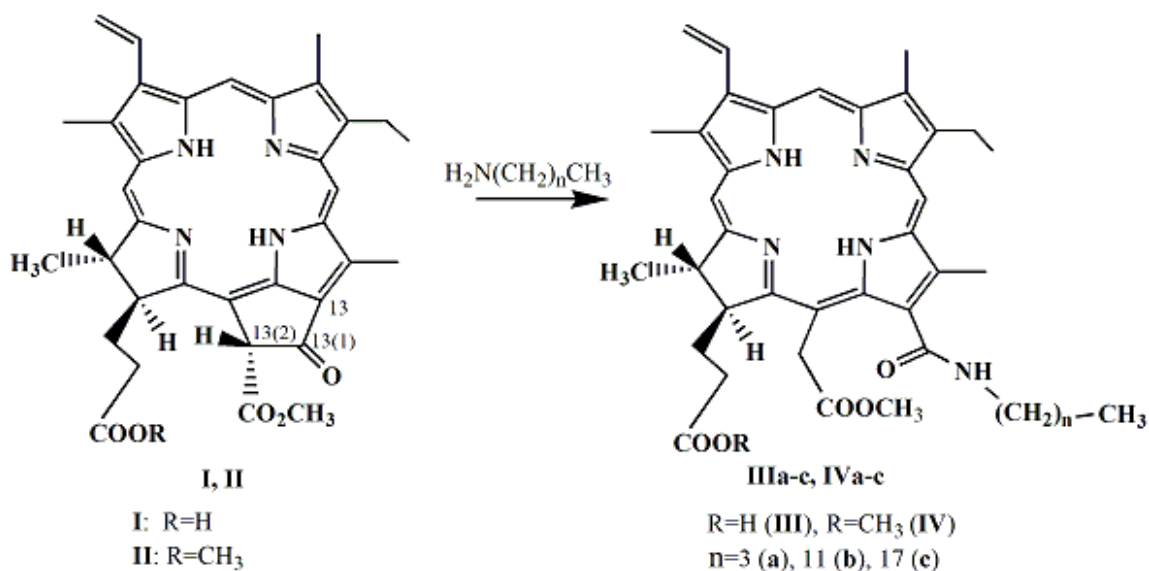


Схема 1. Реакция нуклеофильного замещения при взаимодействии феофорбида *a* (I) или метилфеофорбида *a* (II) с первичными алифатическими аминами.

Можно ожидать корреляцию между нуклеофильным характером атома азота и его основностью, хотя нуклеофильность является кинетическим понятием, а основность обычно рассматривают с точки зрения термодинамики протонирования. Известно, что увеличение

длины алкильного заместителя (при переходе от пропиламина к бутиламину и т.д.) не оказывает существенного влияния на основность амина и, следовательно, его нуклеофильность [8, стр. 284]. В нашем случае при увеличении длины углеводородной цепи

от C₄ до C₁₈ скорость реакции снижалась в 2 раза и выход целевого продукта уменьшался с ~70 до ~50%, что свидетельствовало о большой роли пространственных факторов в процессе нуклеофильного замещения. Таким образом, учет пространственных и электронных факторов необходим для объяснения протекания этой реакции.

Присутствие в реакционной смеси соединений, способных изменить кислотно-основные свойства амина, может оказать влияние на легкость протекания реакции. Первичный амин проявляет свойства слабой кислоты, отдавая протон более сильному основанию. Третичные амины и пиридин, введенные нами в сферу реакции, провоцируя проявление кислотных свойств первичным амином, способствовали локализации отрицательного заряда на атоме азота жирного амина, и это новое переходное состояние является более сильным нуклеофилом по сравнению с исходным амином, что приводило к сокращению времени реакции и увеличению выхода, максимально на 10%. Применение диметилформаида (ДМФА) как компонента среды для проведения реакции значительно сокращало время реакции, что

может быть связано с сольватацией переходного состояния [9, стр. 117-118].

Наряду с атакой реакционного центра (C13(1)) нельзя исключать возможность взаимодействия амина с карбоксильной группой (образования соли). Это побудило нас использовать существенный избыток амина (20-ти-кратный по молям).

Для исключения возможности солеобразования между амином и карбоксильной группой последнюю модифицировали, получая из феофорбида *a* (I) его метиловый эфир (II). В последнем случае реакция с амином протекала как минимум в два раза быстрее и наблюдалось небольшое увеличение выхода (на ~5%).

Таким образом, при изучении реакции нуклеофильного замещения природных хлоринов было установлено, что реакция облегчается в случае этерифицированной карбоксильной группы остатка пропионовой кислоты феофорбида *a*. Увеличение реакционной способности амина жирного ряда находится в зависимости от основности среды (от присутствия сильного амина), а также от пространственных факторов, обусловленных взаимодействиями нековалентного характера.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Миронов, А. Ф. Современное состояние химии фотосенсибилизаторов на основе природных порфиринов, хлоринов и бактериохлоринов / А. Ф. Миронов // Успехи химии порфиринов. – С.-Пб. : ВВМ, 2004. – С. 271–292.
2. Osterloh, J. Mechanisms of porphyrinoid localization in tumors / J. Osterloh, G. H. Vicente // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2002. – Vol. 6, № 5. – P. 305–324.
3. Залесский, В. Н. Молекулярная медицина: трансформация процессов внутриклеточной релокализации фотосенсибилизаторов как резерв эффективности их фотодетоксического действия / В. Н. Залесский, О. Б. Дынник // Український медичний часопис. – 2005. – № 1 (45). – С. 92–97.
4. Фотоинактивация микроорганизмов *in vitro* в присутствии фотосенсибилизаторов / В. П. Романов [и др.] // Сибирский мед. журнал. – 2001. – № 1. – С. 39–41.
5. Ben Amor, T. Porphyrins and related compounds as photoactivatable insecticides. 2. Phototoxic activity of meso-substituted porphyrins / T. Ben Amor, L. Bortolotto, G. Jori // Photochem. Photobiol. – 1998. – Vol. 68. – P. 314–318.
6. Synthesis of chlorine e6 amide derivatives / D. V. Belykh, L. P. Karmanova, L. V. Spirikhin, A. V. Kutchin // Mendeleev Commun. – 2002. – Vol. 12. – P. 77–78.
7. Chlorin-based symmetrical and unsymmetrical dimers with amide linkages: effect of the substituents on photodynamic and photophysical properties / G. Zheng [et al.] // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2000. – P. 3113–3121.
8. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4-х ч. Ч. 3 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 544 с.
9. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4-х ч. Ч. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – 623 с.

ABSTRACT

S.A. Semenov, K.Z. Gumargalieva, G.E. Zaikov. Process characteristics and peculiarities of damages of materials by microorganisms in the exploitation conditions.

The review gives some characteristics and methods of determination of microbiological damages of materials (adhesion, growing of microbe cells and changing of material properties under the action of microorganisms). These methods and characteristics give quantitative estimation of damages process.

Authors of paper gave new method of microbiological damages investigation. This investigation is including several microbiological, chemical, biochemical and mechanical methods. It was shown that this complex of methods are very effective in case of investigation of material samples damages.

E.J. Bulychov, L.V. Mironov, S.M. Sukhorukova. Chemical technological decisions of the problem of firm household waste products and their social, ecological and economic aspects.

The analysis of defects of the ways for burial of solid waste and technologies of incinerations, combustion of solid waste used in our country is represented. The concept of Universal Biokompleks is offered for the purpose of ecological and economic optimization of these ways.

E.A. Demcheva, M.V. Tsarikovskaya, E.I. Khabarova, V.B. Lukmanov. Marketing monitoring of biotechnological internet resources and internet market of ecology related biotechnological developments.

The development grade of biotechnological branch is varies significantly according to every different branch direction. One of such direction is the market of ecology related biotechnological developments, which was monitored using marketing research in 2002-2006.

A.L. Taran, E.V. Dolgalyov, A.J. Holin. Ecologyco-economically effective technologys of produsing of nitrogen containing mineral fertilizers developed in MITHT.

In work the most modern and demanded in the industry ways of produsing of technologically and ecologically safe nitrogen containing mineral fertilizers are presented. This manufacture of Calcium -ammonium nitrate (CAN), supergranulated carbamide for intrasoil entering and effective fertilizers mixturing, capsulated NK, NS, NPK fertilizers with adjustable allocation of target components, etc.

V.I. Zhuchkov, A.V. Anisimov, S.A. Reshetov, P.G. Rumjantsev, A.K. Frolkova. Study of the dependence of the pressure of vapors of dimethylsulfoxide and perfluorinebenzene on the temperature.

Are obtained the experimental dependences of the pressure of the saturated vapor on the temperature for the clean of dimethylsulfoxide and perfluorinebenzene in the range of temperatures, that corresponds to extractive rectification under the atmospheric pressure.

G.A. Nosov, G.A. Kesojan, D.A. Popov. Contact crystallization with using of cooled solution.

The new technique of contact crystallization with using of cooled solvent has been proposed and theoretically analyzed. This technique allows to exclude contamination of separated products by coolants and to simplify its instrumentation.

Serafimov, A. V. Frolkova. Konovalov's First Law Validity in Reactive Distillation Processes With Inert.

The questions of Distillation Process and Reactive Distillation Process into inert stream are considered.

A.K. Frolkova, L.A. Hahin. Entropic estimation of rectification binary mixes at various variants of process computation.

Optimization of power supply level of a two-unit rectification column on preproject stage of development unit of division indissolubly is connected to used process computation variant, which the certain set of explanatory variables answers. In clause production of entropy is considered as criterion of an optimal arrangement of power supply at rectification of binary mixes various nature. The analysis of entropy production is carried out at design and verifying variants.

A.K. Frolkova, L.A. Hahin, T.V. Chelyuskina, L.I. Chernyh. The temperature change along trajectories of process of equilibrium condensation of multicomponent mixtures.

The temperature change along trajectories of process of open equilibrium condensation is

investigated. The equation of temperature dependence along a trajectory of the open equilibrium condensation, similar to Schreinemakers' rule is received.

T.V. Chelyuskina, A.V. Frolova, Ye.A. Sharonova. Konovalov's first law validity in binary two-phase systems.

Complete conditions for the validity of Konovalov's first law in binary ideal and not ideal two-phase systems are found.

N.A. Bragina, I.N. Fedulova, I.P. Ushakova, P.V. Dubovskij, V.V. Chupin. Synthesis of the glycerophospholipids with polymerizable groups for the stable nanoparticles formation.

71

Synthesis of 1,2-di-(11,13-tetradecadienoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine and 1,2-di-(2,4-hexadienoyl)-sn-glycero-3-phosphocholine, containing terminal polymerizable diene groups has been carried out. It is supposed that using of synthesized phospholipids mixtures followed by their polymerization will lead to formation of stable nanoparticles – bicelles, which will be capable to exist in a wide range of concentration of mixed components and resistant to organic solvents action.

N.N. Ivanova, I.Y. Loginova, T.S. Solov'eva. Some features of oxidative processes in fat-containing confectionary products.

76

The complex oxidative processes taking place in fat-containing products – pastes – during storage are defined by their multiple compositions. Secondary products of oxidation determined by the standard chemical method from the acid number value of the fat can react with various organic substances of pastes. Character of oxidative processes essentially depends on a state of foodstuff as heterogeneous disperse system.

S.A. Kedik, E.I. Jartsev, I.E. Stanishevskaja, Fedorov S.V. Technology of reception of the dry cleared extract from leaves stevia.

79

The optimized method of reception of the dry cleared extract from leaves *Stevia rebaudiana* Bertoni with the high contents steviol is offered. Physical and chemical properties of the dry cleared extract *Stevia* are investigated.

A.A. Mezentseva, N.A. Mironova, E.V. Burlyeva. Forecasting the maximum absorption of bacteriochlorophyll *a* derivatives subject to conformational flexibility of molecules.

84

The relationship "structure – property" of the bacteriochlorophyll *a* derivatives has been investigated. The prognostic procedure of thermodynamic and spectral characteristics for group of these compounds has been offered.

Vu Hon Shon, N.Yu. Borisova, E.Yu. Afanasieva, T.P. Kolobova, E.Ya. Borisova. Synthesis and properties of (±)-trans-2-dialkylaminoethylaminocyclohexanols.

89

This article is devoted method of synthesis and study of the properties of (±)-trans-2-dialkylaminoethylaminocyclohexanols. It was found that the studied compounds are not toxic and have expressed antiarrhythmic properties. It was found that the explored compounds are low-toxicity substances having pronounced antiarrhythmic properties.

L.A. Ivanova. The types of reference and definite descriptions.

94

The article deals with the study of the types of reference and definite descriptions. The use of definite and indefinite reference is considered. The term «definite descriptions» is interpreted. The attributive and referential use of definite descriptions is discriminated.

E.L. Loukomskaia. On types of discursive speech.

102

The article describes some potentialities of the communicative process of students and types of discursive speech. The author analyses the tasks and purposes confronting a foreign language teacher in training research workers.

E.A. Larkina, T.L.A. Bui, E.P. Tkachevskaya, A.F. Mironov. Interaction between pheophorbide *a* and primary aliphatic amines.

106

The effect of primary aliphatic amine structure and conditions (solvent, the presence of tertiary amine) in course of its reaction with pheophorbide *a* and methylpheophorbide *a* on the yield of the final product – chlorine *e*-13-alkylamide has been shown.

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

- К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.