

Федеральное
агентство по
образованию

**Вестник
МИТХТ**

6/2007
декабрь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006
г.

Выходит один раз в два
месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев

Зам. главного
редактора:
А.К. Фролова
В.В. Фомичев

Редакционная
коллегия:

Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

- С.А. Семенов, К.З. Гумаргалиева, И.Г. Калинина, Г.Е. Заиков. Био-разрушения материалов и изделий техники..... 3
- С.В. Леонтьева, Е.И. Хабарова, А.К. Фролова. Нововведения в обращении с химическими веществами на территории евросоюза (краткий обзор материалов, предоставленных организацией АНО ЭСЦ «ВОСТОК», для информирования представителей российской промышленности)..... 27
- Л.М. Карташов, А.А. Коблов, Д.В. Ткач. Эколого-экономические аспекты технологий переработки отходов производства винилхлорида..... 35

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

- М.А. Грачева, З.М. Галушкина, Н.Н. Полетаева, Л.В. Верховская, В.Г. Лунин, В.И. Швец. Клонирование и экспрессия в *escherichia coli* генов А- и В-субъединиц рицина в составе химерных конструкций с геном дигидрофолатредуктазы 40
- Н.Г. Чабан, В.И. Букин, Л.М. Рапопорт, Д.Г. Цариченко. Литолиз *in vitro* нефролитов ксидифоном и его смесями с калганом..... 48

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

- М.К. Захаров, А.С. Козлова. Анализ энергосбережения при ректификации идеальных бинарных смесей..... 53
- А.В. Анисимов, П.Г. Румянцев, В.И. Жучков. Использование математической модели хроматографической колонки для обработки хроматограмм с перекрывающимися пиками..... 60
- Е.В. Еськова, Г.А. Григорьев, М.С. Еськов. О кинетике роста эмульсионного слоя на границе жидкость – жидкость в условиях контролируемой конвекции..... 64
- И.А. Митюшкина, Т.В. Челюскина, А.К. Фролова. Математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных биазеотропных системах..... 69
- В.М. Мясоеденков, Г.А. Носов, Е.М. Хайбулина, М.Е. Уваров. Противоточная кристаллизация с тепловым насосом 76

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

- Бу Хон Шон, Д.М. Зверев, Н.Ю. Борисова, Е.Ю. Афанасьева, Т.П. Колобова, Е. Я. Борисова. Синтез, свойства и биологическое действие (±)-транс-2-диалкиламиноциклогексанола и их сложных эфиров..... 84

ЯЗЫКОЗНАНИЕ

- Л.А. Иванова. К вопросу о референции и референтности языковых единиц..... 88
- Е.Л. Лукомская. Употребление определенного артикля перед именами собственными (на материале французского языка)..... 92

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- С.Г. Синичкина, Ю.А. Синичкина, В.С. Юровский, А.Е. Корнев, В.С. Кузин. Разработка «двухрецептурных» манжет для уплотнения раструбных стыков чугунных нефтепроводов. 99

СТРАНИЦЫ ИСТОРИИ

- В.И. Марченко. У истоков науки о получении материалов с заданными свойствами и наноматериаловедения. К 90-летию со дня рождения Григория Валентиновича Самсонова..... 101
- Abstract..... 106

Review MITHT

6/2007

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

Подписано в печать
20.12.2007г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 458.
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета
в «ГЕЛИОПРИНТ»
119602, Москва, Ак. Анохина, 38 к. 1

CONTENTS

ECOLOGO

- S.A. Semenov, K.Z. Gumargalieva, I.G. Kalinina, G.E. Zaikov. Bio-damages of materials and of material samples. 3
S.V. Leont`eva, E.I. Chabárova, A.K. Frolkova. Innovation in treatment with chemical substances in Europe 27
L.M. Kartashov, A.A. Koblov, D.V. Tkach. Ecologi-economical aspects of technologies of waste recycling of vinyl chloride production 35

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

- M.A. Gracheva, Z.M. Galushkina, N.N. Poletaeva, L.V. Verhovskaya, V.G. Lunin, V.I. Shvets. Cloning and expression of ricin a- and b-subunits genes in fusion constructions with dihydrofolate reductase gene in *escherichia coli* 40
N.P. Boyarskaya, Yu.G. Kirillova, D.S. Esipov, V.I. Shvets. Solid-phase synthesis of negatively charged PNA decamer with *Glyyl-L-Glu* pseudopeptide bond..... 48

TEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY

- M.K. Zakharov, A.S. Kozlova. Methods of energy-saving in processes of distillation of binary mixtures 53
A. V. Anisimov, P. G. Rumyantsev, V. I. Zhuchkov. The use of a mathematical model of the chromatographic column for processing chromatograms with overlapping peaks 60
E.V. Eskova, G.A. Grigoriev, M.C. Eskov. About the kinetics of the emulsion layer growth at the liquid-liquid boundary under the conditions of controllable convection 64
I.A. Mitushkina, T.V. Cheluskina, A.K. Frolkova. Mathematical simulation of vapour-liquid equilibria in binary biazeotropic systems 69
M. Miasoedenkov, G. A. Nosov, E. M. Khaibulina, M. E. Yvarov. Antielectric crystallization by means of calorific pump... 76

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCE

- Vu Hon Shon, D.M. Zverev, N.Yu. Borisova, E.Yu. Afanasieva, T.P. Kolobova, E.Ya. Borisova. Synthesis, biological properties and effects of trans-2-(substituted amino)-cyclohehyl esters..... 84

LINGUSTICS

- L.A. Ivanova. On reference and referentiality of linguistic units 88
E.L. Loukomskaya. The use of definite article with proper nouns in the French language 92

SHORT COMMUNICATIONS

- S.G. Sinichkina, Y.A. Sinichkina, V.S. Yurovsky, A.E. Kornev, V.S. Kusun. The desining of dual-recipe cuffs for purpose of packing of cast-ironoil lines expanded joints 99

HISTORY

- V.I. Marchenko. At the origins of creating materials science with given properties and science of nanomaterials 101
Abstract..... 106

БИО-РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ТЕХНИКИ

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

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

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

В обзоре показано развитие теоретических представлений о механизме повреждающего действия микроорганизмов на материалы в условиях эксплуатации и разработаны рекомендации по защите изделий техники.

Введение

Надежность изделий техники во многом определяется их стойкостью к воздействию внешней среды, естественной составляющей которой являются микроорганизмы (микроскопические грибы, бактерии, дрожжи и др.). Микроорганизмы деструкторы (биофактор, биодеструкторы), воздействуя на объекты техники, вызывают повреждения последних (биоповреждение, микробиологическое повреждение): изменение структурных и функциональных характеристик вплоть до разрушения.

Биодеструкторы способны быстро адаптироваться к различным материалам как к источникам питания, условиям внешней среды и к средствам защиты. Кроме того, в процессе эксплуатации при воздействии различных факторов первоначальная, заложенная при изготовлении, стойкость материалов к биофактору может значительно снижаться. В связи с этим практически все известные материалы подвержены биоповреждению. Экономический ущерб от него оценивается в 2 - 3% стоимости всего объема промышленной продукции.

Вместе с тем особенности и закономерности воздействия биофактора изучены гораздо в меньшей степени, чем влияние на объекты техники небиологических факторов таких, как температура, механические напряжения, световое излучение, агрессивные среды техногенного происхождения и др. В настоящее время большое внимание исследователей сосредоточено на экологобиологической составляющей проблемы. Изучаются видовой состав, особенности свойств, способность микроорганизмов заселять материалы, а подбор средств защиты в

большинстве случаев производится эмпирически. Несмотря на большой объем выполненных в этом направлении работ, используемые средства часто не обеспечивают достаточной стойкости изделий к воздействию микроорганизмов. В условиях эксплуатации отмечаются, обусловленные микробиологическим повреждением материалов, случаи отказов и неисправностей самолетов, кораблей, автомобилей, инженерных машин и средств, стрелкового оружия и других изделий техники.

Низкая эффективность защиты во многом связана с недостаточной изученностью материаловедческих аспектов повреждающего воздействия микроорганизмов. Отсутствуют количественные данные о процессах биоповреждения техники в реальных условиях эксплуатации. Имеющаяся информация носит описательный характер, нередко не имеет достаточного экспериментального подтверждения. К настоящему времени не разработаны достоверные методы диагностики и прогнозирования.

Успешное решение проблемы может быть достигнуто исследованиями природы и кинетических закономерностей взаимодействий материалов с биодеструкторами. Эти исследования позволят обосновать научно-методические подходы к объективной, достоверной оценке и прогнозированию микробиологической стойкости изделий техники, будет способствовать разработке биостойких материалов, конструкций, эффективных средств и методов защиты. В конечном итоге это дает значительную экономию финансовых ресурсов, направляемых на восстановление

оборудования, пришедшего в негодность.

Цель данного обзора заключается в том, чтобы показать развитие теоретических представлений о механизме повреждающего воздействия микроорганизмов на материалы в условиях эксплуатации, и разработать рекомендации по защите изделий техники.

При этом особое внимание необходимо обратить на:

- экспериментальное обоснование характеристик процесса взаимодействия материалов с биодеструкторами на этапах закрепления (адгезии), роста микроорганизмов на материалах, изменения свойств последних;
- установление кинетических закономерностей, аналитических моделей и количественных показателей этапов биоповреждения материала;
- изучение влияния свойств материала, особенностей микроорганизма, температуры, влажности и других факторов на взаимодействие материала с биодеструктором;
- разработку рекомендаций по определению и прогнозированию биостойкости материалов, созданию средств и методов защиты, оценке их эффективности.

Биоповреждение (биологическое повреждение) – это любое изменение (нарушение) структурных и функциональных характеристик объекта, вызываемое биологическим фактором [1, 2]. Под биологическим фактором подразумевают организмы или их сообщества, воздействие которых на объект техники нарушает его исправное или работоспособное состояние. Наиболее агрессивны по отношению к материалам и изделиям микроорганизмы (микроорганизмы-деструкторы, биодеструкторы): микроскопические грибы, бактерии, дрожжи [2 – 4]. Являясь составной частью окружающей среды, биодеструкторы, в силу специфики своей жизнедеятельности, способны быстро адаптироваться к самым различным материалам и постоянно изменяющимся условиям. Практически все используемые в изделиях техники материалы

подвержены микробиологическому повреждению [2, 4].

Наличие и интенсивность микробиологического повреждения характеризует стойкость объекта техники к микробиологическому фактору (микробиологическую стойкость) – свойство объекта (материала, детали, изделия) сохранять значение показателей в пределах, установленных нормативно-технической документацией в течение заданного времени в процессе или после воздействия микробиологического фактора [1].

Значимость проблемы биоповреждений подчеркивается многими специалистами. Так, мировой экономический ущерб от биоповреждений в 1950-х годах оценивался в 2% от объема промышленной продукции, а в 70-х он превысил 5%. Что составляет десятки млрд. долларов. Около половины общего объема приходится на микробиологические повреждения. От коррозии железных труб в США, вызываемой сульфатвосстанавливающими бактериями, ущерб оценивается в 2 млрд. долларов в год [3]. Считается, что более 50% всех коррозионных процессов связано с воздействием микроорганизмов [4].

Повреждаемые материалы и микроорганизмы-деструкторы

Наиболее полно исследованы микробиологические повреждения горюче-смазочных материалов (ГСМ) [5 – 11]. Установлено, что ряд видов микроорганизмов, обладая способностью ферментативного окисления жидких углеводов, используют их в качестве источника питания. Ассимилируя такие углеводороды и воздействуя на них продуктами жизнедеятельности микроорганизмов-деструкторы приводят к разложению и потере рабочих свойств материала. Нефтяные топлива подвержены микробиологическому повреждению как при хранении и транспортировании, так и при эксплуатации [12 – 16].

Изучение вопросов, связанных с развитием микроорганизмов в топливах,

началось в США в период создания реактивной авиации. Было показано, что накопление в топливных системах продуктов роста и жизнедеятельности микроскопических грибов и бактерий может вызывать засорение фильтров и других агрегатов, нарушение работы датчиков топливоизмерительной аппаратуры, повреждение внутренних защитных покрытий и коррозионные поражения материалов топливных систем [17-22].

Установлено [23-27], что практически все топлива, в том числе и авиационные керосины, не устойчивы к воздействию микроорганизмов и являются достаточно благоприятной средой для развития ряда видов микроскопических грибов и бактерий. Рост микроорганизмов может приводить к накоплению в топливных системах большого количества биомассы и агрессивных продуктов жизнедеятельности (органических кислот, аминокислот, ферментов и т.д.), что в случае непринятия необходимых мер приводит к отказам и неисправностям в работе технических изделий.

В печати сообщается [28], что в период рейсов морских судов в топливных резервуарах развиваются интенсивные микробиологические процессы. За одни сутки микро-организмы «перерабатывают и портят» от 100 до 900 мг горючего (дизельного топлива) на каждый его кубометр. При этом такой показатель как «количество механических примесей» для дизтоплива может в десятки и сотни раз превышать допустимую норму.

Авторами отмечается [29], что все моторные, дизельные, вазелиновые, веретенные, авиационные, почти все трансмиссионные и изоляционные масла и пластичные смазки неустойчивы к грибам и бактериям. При воздействии этих микроорганизмов большинство показателей свойств масел и смазок (вязкость, кислотное число, стойкость к окислению и др.) существенно изменяет свои значения. Возникает коррозия узлов и деталей, контактирующих с поврежденными маслами и смазками. Имели место случаи отказов в работе маслоагрегатов в

результате микробиологических повреждений рабочих масел [28].

Многие авторы отмечают большую зависимость микробиологической стойкости ГСМ даже одного и того же типа от исходного сырья и технологии изготовления. Так, масла различного назначения из анастасиевской нефти самые устойчивые, а трансформаторное масло из этой нефти считают «абсолютно устойчивым» по отношению к микроорганизмам [29]. Такие отличия обусловлены особенностями группового и индивидуального углеводородного состава конкретного материала. Установлено также, что многие соединения серы, имеющиеся в сернистой нефти, значительно снижают микробиологическую стойкость изготовленных из нее масел. В то же время имеющиеся в смолистых фракциях нефти азотсодержащие соединения оказываются активными биоцидами – веществами, убивающими микроорганизм.

Среди многочисленных внешних условий, способствующих микробиологическим повреждениям ГСМ, определяющими являются наличие в материале воды, минеральных примесей (загрязнений) и температура.

Характерными, способными развиваться в топливах микроорганизмами являются бактерии родов *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Desulfovibrio*; грибы родов *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Chaetomium*; дрожжи родов *Candidas*, *Torula* [2, 4, 29].

Масла и смазки наиболее часто повреждаются грибами *Aspergillus niger*, *Penicillium variabile*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium verrucosum*, *Scopulariopsis brevicaulis*; бактериями *Bacillus subtilis*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus licheniformis* [2, 4, 29].

Большое количество работ посвящено вопросам воздействия микроорганизмов на металлы и их сплавы [4, 30, 31]. В результате жизнедеятельности микроорганизмов на поверхности металла формируется специфическая агрессивная среда, образуются электрохимические концентрационные элементы, в

окружающей среде (растворе) и (или) на поверхности создаются агрессивные химические соединения и изменяются электрохимические потенциалы. Грибы и бактерии способны инициировать и интенсифицировать различные виды коррозии.

Многие бактерии могут инициировать коррозию даже обычно коррозионно-стойких металлов и сплавов, таких, например, как медь, свинец и др. [30]. Грибная коррозия наиболее часто проявляется на технических изделиях (оборудование, приборы, сложные узлы и агрегаты), в которых металлические детали контактируют с материалами, способствующими развитию грибов [32-38].

В печати [39, 40] приведены результаты экспериментальных исследований разрушений алюминиевых и магниевых сплавов, вызываемых грибами *Aspergillus niger* и др. Отмечено разнообразие коррозионных поражений (расслоение, питтинг, межкристаллитная). Предел усталости испытываемых образцов снижается в большей степени, чем после обычного химического воздействия.

В процессах коррозии алюминевых и стальных сплавов принимают активное участие грибы родов *Aureobasidium*, *Alternaria*, *Stemphylium* [41].

Испытания стальной, алюминевый и медной проволоки под воздействием микроскопических грибов [42, 43] показали, что менее стойкими являются стальные образцы. Наиболее агрессивны культуры *Aspergillus niger*, *Aspergillus amstelodami* и *Penicillium cyclopium*. В то же время культуры *Chaetomium globosum* и *Stachybetris atra* заметных изменений не вызвали. Разрушение медной проволоки отмечено лишь под воздействием *Penicillium cyclopium*.

Многие лакокрасочные покрытия (ЛКП), полимерные материалы, резинотехнические изделия подвержены отрицательному воздействию микроорганизмов [44, 45], что связывают, главным образом, с воздействием веществ, продуцируемых микроскопическими грибами и бактериями в процессе

жизнедеятельности. Изменение свойств материалов наступает в результате различных реакций – окисления, восстановления, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и др. [3].

Решающее значение для микробиологической стойкости ЛКП имеет химический состав пленкообразующего полимера и физические свойства полученной из него пленки покрытия (набухаемость, твердость, пористость, гидрофобность и др.) [2]. Используемые в качестве пигментов вещества в зависимости от наличия в них биоцидных свойств могут существенно влиять на стойкость ЛКП к микроорганизмам. Авторы [45-47] показывают, что окись железа в составе ЛКП стимулирует рост микроорганизмов, двуокись титана – инертна, а окись цинка замедляет его. Из наполнителей асбест и тальк увеличивают, а карбонат кальция уменьшает интенсивность роста. Низкая грибостойкость ряда ЛКП связана с наличием в их составе в качестве наполнителя окиси магния, которая, обладая гигроскопичностью, поглощает влагу, набухает и тем способствует интенсивному развитию микроорганизмов [48].

Многие исследователи подчеркивают большое влияние на микробиологическую стойкость ЛКП таких внешних факторов, как солнечная радиация, колебания температуры и влажности воздуха, загрязнение поверхности пылью и солями, воздействие различных газов и др. Они способствуют процессам старения ЛКП и подготавливают питательную среду для микроорганизмов [49-56]. Микробиологическим повреждениям ЛКП благоприятствуют также нарушения технологий нанесения покрытий и требований по уходу за ними в эксплуатации [57, 58]. При исследовании эпоксидных эмалей (ЭП-525, ЭП-567), нанесенных по грунту АК-070, выявлено, что основными факторами, снижающими физико-механические и защитные свойства ЛКП, являются влажность воздуха, температура и метаболиты грибов во взаимодействии. Наибольшее

снижение прочностных характеристик наблюдается в первые 15 – 30 суток в период активного роста грибов [59].

Основными агентами микробиологических повреждений ЛКП являются плесневые грибы. Бактериальные поражения встречаются реже. Грибы, повреждающие ЛКП наиболее часто принадлежат родам *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Cephalosporium*, *Pullularia*, а бактерии - родам *Pseudomonas*, *Flavobacterium* [2, 53].

Микробиологические повреждения полимеров, применяемых в конструкциях машин и оборудования, встречаются достаточно часто. Подсчитано, что из числа повреждений, вызываемых микроорганизмами, на детали из пластмасс приходится около 25% [60]. Свыше 60% используемых в технике полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью [4]. Чаще всего их микробиологические повреждения возникают под воздействием микроскопических грибов, изменяющих цвет, структуру полимера. А в тонких пленках - герметичность и прочность.

Следует отметить существующую противоречивость сообщений о грибостойкости различного вида полимеров. Достаточно стойкими считают авторы [61, 62] полиэтилены, поливинилхлориды, фторопласты, пенопласты, поливинилацетат. В то же время в работах [63, 64] сообщается, что под действием грибов происходит повреждение нейлона и неопрена, полиэтилена и поливинилхлорида. В работах [65, 66] наблюдалось обрастание полиэтилена грибом *Neurospora sitophila*, а авторы [67] считают этот материал наиболее устойчивым, так как нанесенные на него споры грибов вообще не развивались в течение длительного времени.

К наиболее характерным микроорганизмам-деструкторам полимеров относятся следующие виды грибов: *Aspergillus wamori*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Trichoderma sp.*, *Aspergillus amstelodami*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomim globosum*, *Trichoderma lignorum*, *Cephalosporium aeremonium*,

Penicillium sp., *Rhizopus nigricans*, *Fusarium roseum* [68 - 71].

Микробиологическая стойкость резинотехнических изделий (РТИ) во многом зависит от их компонентного состава. О низкой стойкости к воздействию микроорганизмов основного компонента – каучука сообщается в работах [68-75]. Росту микроорганизмов способствуют также и другие компоненты (стеарин, дибутилфталат) [76]. Грибостойкость также связана с технологией изготовления РТИ, в частности зависит от процесса вулканизации [77].

Многие исследователи связывают интенсивность роста микроорганизмов на РТИ с процессами их старения под воздействием внешних факторов (свет, температура, давление, озон, влага и др.) [78, 79]. Под их воздействием происходит разрыв макромолекулярных цепей, изменение состава отдельных звеньев, разрушение поверхностного слоя резины. Все это создает благоприятные условия для развития микроорганизмов.

Исследования процессов микробиологических повреждений оптического стекла показывают, что даже незначительные повреждения поверхности стекол приводит к существенному снижению и даже потере работоспособности оптических приборов.

Авторами [80, 81] установлено, что уже при слабом развитии плесневых грибов на поверхности оптического стекла (монокуляра), коэффициент светопропускания уменьшается в среднем на 28%, а коэффициент светорассеяния увеличивается в среднем в 5.2 раза. Выявлены микробиологические повреждения окуляров и призм бинокулярных луп, конденсаторов микроскопов [82].

Интенсивность развития микроорганизмов во многом зависит от вида (состава) стекла. Так, на кроновых стеклах, содержащих большое количество кремнезема, плесень развивается быстрее, чем на флитовых, в составе которых меньше кремниевой кислоты, значительную часть занимают окислы тяжелых металлов [82, 83].

Отмечается большая роль в возникновении микробиологических повреждений стекла таких способствующих этому факторов, как его загрязнения при изготовлении и эксплуатации оптических приборов, контакты с небиостойкими деталями (прокладки, смазка и др.), с поврежденных участков которых биодеструкторы переносятся на поверхность стекла [84-87].

С пораженных оптических деталей в различных климатических районах идентифицирован весьма разнообразный видовой состав микроскопических грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium luteum*, *Penicillium spinulasum*, *Penicillium commune*, *Penicillium citrinum*, *Penicillium frequentens*, *Mucor sp.* и др., всего 23 вида [2-4].

Работы, посвященные микробиологическим повреждениям радиоэлектронного оборудования, свидетельствуют об их весьма высокой чувствительности к процессам жизнедеятельности микроорганизмов. Разнородные по составу материала и технологии изготовления детали обладают различной микробиологической стойкостью. Развивающиеся на каком-либо участке микроорганизмы способны приводить к повреждениям и достаточно стойких к их воздействию деталей, снижению рабочих параметров и даже отказам в работе изделий. По заключению специалистов, работающих в области надежности радиоэлектронного оборудования, 0.5% отказов аппаратуры обусловлено действием микробиологической среды [88].

Многие авторы отмечают, что рост плесени на поверхности электроизоляции приводит к резкому падению ее электросопротивления [89 - 91]. Авторами отмечается опасность появления плесневых грибов на материалах электронной аппаратуры [92 - 94]. В работах сообщается, что из-за плесени, образовавшейся вследствие несовершенства системы вентиляции и высокой влажности воздуха на надводных кораблях, наблюдается частый выход из строя радиоэлектронного оборудования

[95, 96].

Отмечается, что наибольшее количество микробиологических повреждений на материалах и деталях радиоэлектронного оборудования наблюдается в районах с тропическим климатом. В то же время они обнаруживаются практически во всех климатических районах [97 - 99].

Исследованиями, проведенными на объектах речного и морского флота, эксплуатирующихся (хранящихся) в различных климатических районах, установлено, что основными очагами распространения плесневых грибов на радиоэлектронном оборудовании являются следующие материалы: х/б нити, дерматин, резина, керамика, фибра, пластмассы, войлок, фетр, лакоткань и др. На пластмассовых платах приборов под воздействием микроорганизмов образуются раковины, вспучивания и трещины. Выявлены случаи разрушения изоляционных материалов (лакотканей, ЛКП, трубок ПВХ), пробоя изоляции электропроводов и плат, выхода из строя трансформаторов и др. Микробиологической коррозии подвержены многие детали электрооборудования из стали, алюминиевых и магниевых сплавов (Ст.10, 45, 30ХГСА, Д16Т, АМГ, АМЦ, МА-16 и др.), а также детали с цинковыми, кадмиевыми, фосфатными, оловянными покрытиями.

Процессы взаимодействия материалов с микроорганизмами-деструкторами

Несмотря на разнообразие причин возникновения и развития микробиологического повреждения они могут быть сведены к ряду общих для любых биоповреждающих ситуаций взаимодействий материала с микроорганизмами. Прежде всего необходимо наличие источника биодеструкторов, затем должен быть осуществлен их (биодеструкторов) перенос от такого источника к потенциально повреждаемой поверхности (материалу, детали, изделию). После этого происходят закрепление, рост на этой поверхности (или в объеме) микроорганизма и изменение свойств

контактирующего с ним материала.

Перечисленные этапы общего процесса изучены не в одинаковой степени. В работах по проблеме биоповреждений рассматриваются, как правило, только рост микроорганизмов и его влияние на свойства материалов.

Отдельные аспекты переноса микробных клеток в атмосфере, их закрепления и роста на различных субстратах отражены в литературе по атмосферной, почвенной и медицинской микробиологии, адгезии мелкодисперсных частиц, роста биологических систем. Изучение влияния на материалы агрессивных сред, к которым, вероятно, могут быть отнесены и микроорганизмы, является предметом многочисленных материаловедческих исследований.

В связи с этим представлялось целесообразным провести анализ имеющихся в литературе сведений о природе, закономерностях и методологии исследований взаимодействия материалов с микроорганизмами, привлекая собственные упомянутым выше научным дисциплинам представления об этих взаимодействиях.

Как известно, микроорганизмы распространены повсеместно. Они населяют почву, воду, воздух, растения, организмы животных и человека [100]. Но все же их основным местом обитания является почва, а видовой состав и количество зависит от ее природных и химических особенностей. Наиболее насыщен слой почвы на глубине 5 - 15 см, 1 г ее содержит до 10^8 единиц микроорганизмов. [100, 101]. Распределение их различных групп определяется типом почвы [102]. Микроорганизмами-космополитами всех типов почв являются грибы родов *Penicillium*, *Aspergillus* и бактерии *Bacillus mycoides*, *Bacillus megaterium*.

Состав микроорганизмов в атмосферном воздухе зависит от их содержания в почве и воде, а также от времени года и метеорологических условий.

Размножение и распространение микроорганизмов происходит преиму-

щественно посредством спор [103]. Несмотря на большое разнообразие размеров и форм, огромное количество спор является одноклеточными образованиями овальной или сферической формы с диаметром 1 - 50 мкм.

У большинства микроскопических грибов распространение спор в природе распадается на две фазы [103]: освобождение спор из непосредственного контакта с материнской тканью и их разнесение ветром, насекомыми и т.д. У живущих на суше грибов споры, как правило, отбрасываются активно, освобождаясь от материнской ткани. Активное освобождение может происходить различными способами: выбрасывание спор лопающимися турисцентными клетками, выбрасывание водяной струей, выдавливание содержащей споры набухающей слизистой массы через стенки клеток и др. Имеются грибы, споры которых отделяются пассивно. Среди пассивного освобождения спор выделяются следующие варианты: отделение под действием силы тяжести; освобождение под действием конвекционных токов; сдувание спор (дефляция); отделение при столкновении с капельками тумана или дождя.

Попав в атмосферу, споры рассеиваются, концентрация их в воздухе убывает по мере удаления от источника. Считается, что основными факторами, определяющими распространение спор, является скорость ветра и скорость падения спор в спокойном воздухе [104, 105]. Скорость падения варьируется от 0.05 см для мелких спор (диаметром 4,2 мкм) до 2.8 см для крупных удлинённых спор (диаметром 29 - 68 мкм). Для спор большинства микроскопических грибов она составляет, примерно, 1 см.

Авторами работ [100, 103] по распределению микроорганизмов в воздухе сделан вывод, что для количественного определения их присутствия в разных местах и в разное время вполне правомерно применять методы математической статистики. Предложены аналитические уравнения,

позволяющие определить концентрацию спор в облаке, образованном различными источниками. Источники по характеру выделения спор разделяют на три типа: мгновенный точечный источник, непрерывный точечный источник, непрерывный линейный источник.

Определение количества спор, находящихся в воздухе, производится различными методами. Широкое распространение получили седиментационные методы, основанные на осаждении частиц под действием силы тяжести. С применением небольших по размерам ящиков, имеющих откидные стенки, исследуют седиментацию из неподвижного воздуха. Из естественного воздушного потока осаждение спор изучают на стеклянных пластинах, экспонирующихся под навесом. Используются и другие способы, в том числе с искусственным приведением в движение воздуха. Для исследования характера распределения и осаждения спор в различных воздушных потоках применяют инерционные методы (с помощью инерционных фильтров, различных сопел, флюгера, насоса, вентилятора, вертикальных цилиндров, центробежных заборников, воздушных шаров и др.).

Следующим этапом и необходимым условием процесса взаимодействия микроорганизмов с материалом является перенос микробных клеток к потенциально повреждаемой поверхности. В исследованиях микробиологии атмосферы этот этап обычно называют осаждением спор.

Под этим термином подразумевают все те процессы, в результате которых находящиеся в воздухе микроорганизмы переходят из взвешенного состояния на поверхность твердых тел (до момента начала закрепления на поверхности материала) или жидкости [100, 103, 106].

Известны следующие основные виды осаждения в естественных условиях: инерционное осаждение, седиментация, обмен в пограничном слое, турбулентное осаждение, осаждение дождем и электростатическое осаждение. Все эти

виды осаждения характеризуются соотношением между количеством спор, присутствующих в воздушном слое толщиной в 1 см над поверхностью, и их количеством, осевшим на данную поверхность.

В исследованиях обычно используют какую-либо стандартную поверхность (обычно поверхность стекла), на которую, как правило, наносят питательную для микроорганизмов среду. Подсчет уловленных поверхностью спор производится известными микробиологическими методами [106 - 108].

Взаимодействие микроорганизмов с материалом начинает проявляться в непосредственной близости от его поверхности на расстоянии порядка сотен ангстрем и приводит к прикреплению клеток к материалу [109, 110]. Эту стадию процесса биоповреждения в литературе обозначают различными терминами: сорбция, адсорбция, адгезия, закрепление, поглощение и др. В то же время, с точки зрения современной физической и коллоидной химии поглощение микробных клеток (спор) твердыми материалами можно рассматривать, как процесс адгезии [111, 112]. Согласно упомянутым представлениям две поверхности могут считаться адгезированными, когда требуется какая-либо работа для разделения их до первоначального состояния.

Имеющиеся данные позволяют рассматривать процесс адгезии микроорганизмов как необходимое условие и первый этап собственно повреждения материала. В [109] показано, что разрушение стекла бактериями происходит именно в местах их прикрепления к поверхности. Установлено, что у термофильного анаэроба *Clostridium thermocellum* при контакте с целлюлозой образуется контактный коридор из целлюлосом, где и происходит ее расщепление. Также показано [113 - 115], что клетки культуры *Mycobacterium globiforme* способны адсорбироваться на кристаллах стероидов – метилтестостерона, кортизона и их ацетатов, растворение кристаллов идет

наиболее быстро в местах прикрепления клеток.

Процессы микробной адгезии рассматриваются в медицинской микробиологии, вирусологии, экологии, почвоведении (микробиология почв). Исследования посвящены, в основном, взаимодействию бактерий с различными субстратами в водных средах. Наиболее подробно вопросы микробной адгезии рассмотрены в монографии [109], а также в ряде статей [116 - 125].

Достаточно полно разработаны физико-химические представления и методология исследования адгезии мелкодисперсных частиц (пыли, порошков) небиологической природы [111, 112].

Адгезионное взаимодействие определяется свойствами контактирующих объектов и окружающей среды.

Поверхность микробных клеток имеет сложную морфологию (выступы, нити, выросты). Отмечается большая мозаичность строения ее внешнего слоя. Он содержит гидрофильные и гидрофобные участки, самые разнообразные функциональные группы, области с положительным и отрицательным электрическим зарядом [126 - 128]. В процессе контакта, приспосабливаясь к субстрату, клетка способна видоизменяться, формируя адгезионные вещества, в том числе и внеклеточные. Адгезионные функции установлены у продуцируемых клетками гетерополисахаридов, мукополисахаридов, некоторых липидов [129 - 131]. Исследования внешнего слоя плазматической мембраны клеток амебы *Dictyostelium discoideum* показали, что при агрегации организмов существенную роль играют лектины.

Такие свойства клетки обеспечивают возможность адгезии микроорганизмов к материалам, обладающим различными физическими и химическими свойствами (шероховатость, гидрофобность и др.). Существенное влияние на этот процесс оказывают такие факторы, как температура и влажность, рН водной среды, наличие в ней различных примесей

[119 - 120].

Адгезия микроорганизмов как и мелкодисперсных частиц небиологической природы, может обуславливаться молекулярными, химическими, капиллярными и электрическими силами [112, 119]. Обычно процесс адгезии рассматривают состоящим из двух стадий. В начальный период контакта (первая стадия), характеризующийся сравнительно слабым прикреплением клетки к поверхности, определяющую роль играют силы физической природы. Затем (вторая стадия) их характер может меняться за счет появления химической составляющей.

Известны количественные описания адгезионного взаимодействия отдельных систем микроорганизм-материал, устанавливающие взаимосвязь числа клеток на субстрате (материале) с их концентрацией в окружающей среде [121 - 125]. Для анализа успешно используются представления физической и коллоидной химии.

Адгезию обычно характеризуют количеством клеток, прикрепившихся к единице поверхности, и силой, необходимой для удаления этих клеток. Экспериментальные методики основаны, как правило, на двух обязательных этапах работ. Это - непосредственный подсчет микробных клеток, проводимый различными методами микроскопирования (световое, люминесцентное, электронное), и воздействие на адгезионную пару силового поля (способом наклона поверхности образцов, центрифугирования, вибрационного отрыва и др.) [112].

Силы адгезии однородных мелкодисперсных частиц к данной поверхности при одних и тех же условиях испытаний не одинаковы по величине [109, 112]. Поэтому в качестве характеристики силы адгезии таких частиц используют так называемое число адгезии. Эта характеристика определяется как отношение количества частиц, которые остались на поверхности материала после воздействия заданного по величине силового поля, к числу частиц,

первоначально находившихся на поверхности. В [109] при исследовании адгезии различных видов бактерий к стеклу впервые был использован метод центрифугального отрыва. Он позволил получить воспроизводимые значения числа адгезии в широком интервале величин воздействующего силового поля.

При благоприятных для микроорганизмов условиях начинается развитие адгезионных клеток, характеризующееся их ростом. Согласно существующим в микробиологии представлениям [132 - 133] рост микроорганизмов - это увеличение их массы (размеров тела и (или) количества клеток) в результате последовательно протекающих биохимических реакций обмена веществ (метаболизма).

Различные аспекты микробиологического ростового процесса исследуются экспериментальной микробиологией [132, 134], генетикой [135], физиологией, биотехнологией получения различных веществ в промышленности [136]. В настоящее время рост микроорганизмов является основной характеристикой микробиологической стойкости материалов и эффективности соответствующих средств защиты [2, 4].

Возможность и интенсивность микробиологического ростового процесса определяются сочетанием свойств субстрата (материала), как питательной среды для микроорганизмов и генетических особенностей последних, обуславливающих их способность использовать субстрат как источник питания и энергии. Существенное влияние на ростовой процесс оказывают и внешние условия (температура, влажность, загрязнения и др.) [137, 138].

Микроорганизмы, растущие на материале, обладают богатым и лабильным ферментативным аппаратом, который позволяет им приспособляться к широкому кругу субстратов. В мицелиальных грибах найдены ферменты, относящиеся ко всем 6 классам по существующей международной классификации [139]. Однако особо важную роль в росте на большинстве

материалов оказывают оксидоредуктазы, гидролазы и липазы [140 - 142].

Среди микроорганизмов, заселяющих материалы на основе целлюлозы, в основном преобладают продуценты целлюлитических ферментов, гидролизующих целлюлозу до глюкозы [143 - 149]. Из разрушителей углеводородсодержащих материалов наиболее активны продуценты липаз и оксидоредуктаз. На материалах, содержащих минеральный компонент, преобладают виды, продуцирующие органические кислоты, а также окислительные ферменты - пероксидазу и каталазу. Со строительных материалов на минеральной основе, содержащих органические компоненты, выделено большое количество кислотообразователей, а также продуцентов глюкозооксидазы и полифенолоксидазы [150].

В литературе [45, 151] приведены закономерности влияния на рост микроорганизмов структуры и состава материала. Так, для полимеров способность обеспечивать микробиологический рост повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Она зависит также от степени замещения, длины и гибкости цепи между функциональными группами. Установлено [152], что полиуретаны с простой эфирной связью более подвержены микробиологическим повреждениям, чем полиуретаны со сложной связью.

В микробиологии [132] различают несколько основных фаз (стадий) роста микроорганизмов. В зависимости от свойств пары микроорганизм-субстрат они могут иметь различную продолжительность и интенсивность. Первая фаза - адаптивная (лаг-фаза). Ее продолжительность определяется интервалом времени от момента инокуляции материала до достижения максимального увеличения скорости роста. В этот период происходит синтез микробной клеткой комплекса ферментов, необходимого для потребления данного питательного субстрата, а также неравномерный ускоренный рост биомассы, свидетельствующий о

завершении формирования в клетках соответствующих биохимических механизмов обмена веществ.

Затем происходит монотонное увеличение биомассы с постоянной максимальной скоростью – экспоненциальная фаза. Эта фаза продолжается до истощения одного из компонентов питательной среды, лимитирующего развитие микроорганизма и (или) до образования продуктов обмена веществ (метаболитов), ингибирующих его рост. Истощение питательной среды и накопление в ней продуктов обмена приводит к постепенному затуханию метаболических процессов, что сопровождается уменьшением скорости, а затем и полным прекращением роста биомассы – стационарная фаза.

В настоящее время предложены многочисленные уравнения зависимости скорости роста от различных факторов [153 - 157]. Многие из них имеют вид близкий к уравнению Моно [158], отражающему зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации компонентов питательного субстрата. Другие схожи с уравнением неконкурентного торможения ферментативных реакций. Они описывают зависимость роста от концентрации ингибирующих его продуктов метаболизма [159, 160]. Указанные модели работают, в основном, в экспоненциальной фазе роста.

Известны также математические модели, базирующиеся на решении дифференциальных уравнений роста, пригодные для описания развития самых различных биологических объектов. Они основаны на использовании удельной скорости роста [161 - 163].

В качестве характеристик роста используют морфологические признаки и количественные показатели биомассы, а также наличие и количество веществ, содержащихся в клетках и (или) выделенных продуктах метаболизма [2, 4].

Экспериментальные исследования микробиологического ростового процесса, как правило, предполагают культивирование микроорганизмов на

материалах и определение контролируемой характеристики роста. Обычно испытания в области биоповреждений предусматривают однократное определение характеристики после 21 - 28 суток культивирования микроскопических грибов и 5 - 28 суток - бактерий.

Рост на материале и за счет материала сопровождается изменением свойств последних. Эти изменения происходят параллельно с микробиологическим ростовым процессом и нередко продолжают после его завершения. Они могут быть вызваны нарушением целостности или загрязнением материала за счет разрастания микробных тел. Но, главным образом, изменения свойств материалов при контакте с биодеструктором связывают, часто без достаточных на то экспериментальных оснований, с воздействием органических кислот и ферментов, продуцируемых микроорганизмами [2, 4]. Наиболее полно кислотообразование микроорганизмов-деструкторов изучено в работах [144, 164 - 166]. Установлено наличие в метаболитах грибов уксусной, пропионовой, масляной, фумаровой, янтарной, яблочной, лимонной, винной, глюконовой и щавелевой кислот. Эти кислоты способны приводить к изменению физико-механических характеристик полимеров лакокрасочных покрытий и оптического стекла, вызывать коррозию металлов [4].

В работах [144, 145, 167 - 170] экспериментально подтверждена способность некоторых ферментативных комплексов оказывать разрушающее воздействие на такие материалы, как полимеры животного происхождения, продукты переработки нефти и целлюлозосодержащие материалы. Закономерности изменения свойств этих материалов микроорганизмами достаточно подробно исследованы в [2, 4]. Там же изложены особенности коррозии металлов в условиях воздействия биофактора изложены в [2, 4].

Методология исследования влияния на материалы агрессивных сред, к которым можно отнести продуцируемые

микроорганизмами органические кислоты, ферменты и другие химические соединения, хорошо разработана [171 - 177]. Агрессивные среды в зависимости от характера их взаимодействия с материалом принято делить на две группы - химически и физически активные. Воздействие каждой из этих двух групп сред часто приводит к одинаковому эффекту. Это может быть изменение прочности, диэлектрических свойств, структуры материала. Однако закономерности, определяющие такие изменения зависят от характера воздействия среды на материал.

Влияние физически активных сред связано с адсорбцией молекул среды, обуславливающей изменение поверхностных свойств материала, или обусловлено набуханием (хотя бы и незначительным) и вызываемой им пластификацией материала. Действие физически активных сред может носить как обратимый, так и необратимый

характер.

Химически активные среды приводят к химической деструкции неметаллических материалов и коррозии металлов. Их действие носит необратимый характер.

Разработан ряд аналитических моделей процессов взаимодействия агрессивных сред с твердыми материалами [173, 175].

Влияние микроорганизмов на свойства материалов характеризуют величиной относительного, по сравнению с исходным, изменения того или иного показателя свойств. Экспериментальные исследования этого этапа микробиологического повреждения обычно осуществляют однократно после определенного времени культивирования биодеструкторов на материале. Определение контролируемого показателя свойств приводят известными в материаловедении методами анализа [2, 4].



Схема системного подхода к повышению микробиологической стойкости изделий техники.

Повышение микробиологической стойкости материалов и изделий

Повышение микробиологической стойкости изделий представляет собой комплекс мероприятий, направленных на предотвращение или снижение интенсивности повреждающих процессов взаимодействия микро-организмов с объектами техники.

Наибольший эффект достигается при увязывании этих мероприятий в единую систему, охватывающую все этапы жизненного цикла изделий (проектирование, производство и эксплуатацию). Необходимые работы проводят на основании общего системного подхода, предложенного для решения проблем защиты конструкций машин от воздействующих факторов среды [4]. Составляющие такого подхода приведены на схеме.

При проведении анализа конструкционно-технологических и эксплуатационных особенностей изделия, влияющих на его микробиологическую стойкость рассматривается информация о микробиологической стойкости изделия, применяемых в нем материалов, рабочих сред, деталей, агрегатов, систем, средств защиты и режимов их использования, а также микроорганизмах-деструкторах. Анализируются данные о влиянии на процессы микробиологического повреждения применяемых в конструкции геометрических форм, имеющихся компоновок, застойных зон, герметичных объемов, а также сведения о факторах внешней среды в условиях эксплуатации.

В настоящее время эти данные носят фрагментарный характер и представляют собой результаты стандартных испытаний устойчивости материалов к воздействию микроорганизмов. Сведения о микробиологических повреждениях материалов и изделий в условиях эксплуатации имеют субъективный характер. Заключение о микробиологическом характере повреждения базируется, в основном, на результатах определения наличия на поврежденном материале клеток микроорганизмов-деструкторов и их

агрессивности.

В результате выполнения этого этапа определяются объекты микробиологических повреждений (материалы, детали и др.), видовой состав микроорганизмов-деструкторов, основные факторы внешней среды, способствующие протеканию процессов взаимодействия микроорганизмов с материалами.

Следующим важным этапом работы является выбор значений показателей микробиологической стойкости и их допустимых значений, основывающийся на результатах специальных исследований с учетом функционального назначения изделия (его элементов) и некоторого известного (задаваемого) интервала времени τ (срока службы, межремонтного периода, периодичности проведения технического обслуживания и т.п.).

В качестве показателей микробиологической стойкости обычно используют характеристики процессов роста микроорганизмов на поверхности (или объеме) материалов (биомассу- m) и (или) изменения свойств последних (показатель свойств - Π), а также скорости (интенсивности) протекания этих процессов. Как правило, рост микроорганизмов оценивают визуально в баллах, учитывающих морфологические признаки колонии на материале после некоторого времени инкубирования заселенного микробными клетками образца [2, 4].

Допустимые значения биомассы ($m_{\text{доп}}$) и изменения свойств ($\Pi_{\text{доп}}$) устанавливают, исходя из величин этих показателей, превышение которых приводит к нежелательному изменению состояния объекта. Для изделий, работающих под электрической нагрузкой, допустимым показателем грибостойкости является рост грибов, оцениваемый баллом 3. Для оптических деталей - баллом 2 [2, 4].

Этап моделирования и прогнозирования микробиологических повреждений изделия (или его элементов) проводят, учитывая его конструктивно-

технологические особенности и эксплуатационные факторы, оказывающие определяющее влияние на взаимодействие микроорганизмов с материалами.

Исходя из объема и характера имеющейся информации, возможно использование различных подходов к моделированию и прогнозированию результатов указанного взаимодействия (экспертная оценка, физическое или математическое моделирование и др.). В настоящее время в связи с отсутствием достоверных количественных данных о процессах микробиологического повреждения применение математических методов затруднено. Используются, как правило, эвристические подходы: метод ранжирования [178], парных сравнений, Дельфа [179]. С их помощью были получены сравнительные характеристики биоцидной активности некоторых химических соединений, определены пути подавления развития микроорганизмов [4].

Оценка микробиологической стойкости изделия проводится путем сравнения величин показателей, полученных на основании моделирования (прогнозирования), с их допустимыми значениями. Невыполнение условия $m(\tau) \leq m_{\text{доп}}$ или $\Pi(\tau) \leq \Pi_{\text{доп}}$ свидетельствует о недостаточной микробиологической стойкости объекта (его элемента) и является основанием для принятия решения о необходимости совершенствования методов и средств защиты.

Разработка мероприятий по повышению микробиологической стойкости проводится на основании анализа информации о существующих средствах и методах защиты и базируется на технической или экономической целесообразности их применения. Сведения о существующих средствах и методах защиты обобщены в ряде монографий [2, 4, 180].

В общем случае ингибирование процессов микробиологического повреждения может осуществляться с помощью следующих 4-х групп

воздействия:

- на среду - изменение состава и характеристик среды, в том числе содержания в ней благоприятных для микроорганизмов примесей и возможных загрязнений, температуры и влажности;
- на микроорганизмы - изменение их видового состава и количественного содержания в среде, введение в среду веществ, ингибирующих процессы жизнедеятельности микробных клеток, удаление или уничтожение микроорганизмов-деструкторов, находящихся на поверхностях (в объеме) материалов, деталей;
- на объект техники - рациональное конструирование, препятствующее возникновению и развитию микробиологических повреждений, очистка объекта от способствующих развитию микроорганизмов загрязнений;
- комплексное – различное сочетание приведенных выше групп.

Существующие средства и методы защиты могут быть классифицированы с учетом их воздействия на процессы взаимодействия микроорганизмов с материалом, приводящие к повреждению последнего. Защита может производиться на каждом из приведенных выше 2 этапов этого процесса.

На этапе распространения и переноса микроорганизмов защиту можно осуществлять: выбором районов эксплуатации, минимизирующих возможность заражения объекта микроорганизмами-деструкторами; стерилизацией воздушных потоков; изоляцией (частичной или полной) объекта от заражения микроорганизмами.

Адгезия может регулироваться: изменением гидрофильно-гидрофобного баланса и водопоглощения; ингибированием клеточных процессов продуцирования метаболитов-адгезивов; изменением шероховатости поверхности и условий внешней среды, минимизирующим силы адгезии.

Интенсивность микробиологического ростового процесса снижается:

уменьшением содержания в материале компонентов, используемых микроорганизмами в качестве источника питания, уменьшением влагопоглощения и гидрофильности материала, введением в состав материалов веществ, ингибирующих процессы обмена веществ в клетке (биоцидов), созданием неблагоприятных для роста микроорганизмов условий внешней среды.

Эффект изменения свойств материала под воздействием микроорганизмов регулируется: изменением структуры материала (увеличением степени кристалличности и ориентации полимеров, сшиванием макромолекул с образованием сетчатых структур), изменением химического строения (введением в макромолекулы полимеров заместителей, стерически затрудняющих подход агрессивных метаболитов к химически нестойким связям, изменением состава материала (введением минеральных наполнителей, способных диффундировать к поверхности и создавать на границе раздела защитный слой, модификацией поверхности материала формированием на ней изолирующего слоя (слоев) с другими физико-химическими свойствами, стойкого к метаболитам, изменением характера напряженного состояния поверхностных слоев материала, детали, изделия, например, созданием остаточных напряжений сжатия, препятствующих облегчению растрескивания материала в присутствии метаболитов, изменением условий внешней среды с целью минимизации скоростей протекания сорбционных, химических (электрохимических) процессов.

Указанные общие направления защиты могут быть реализованы путем создания и использования микробиологически стойких материалов и конструкций, специальных средств и методов защиты, а также корректировкой условий эксплуатации и технического обслуживания изделий, препятствующей процессам микробиологического повреждения.

Оценка эффективности разрабо-

танных мероприятий осуществляется путем моделирования и прогнозирования их влияния на микробиологическую стойкость объекта. О достаточности какого либо мероприятия свидетельствует выполнение условия $m(\tau) \leq m_{\text{доп}}$ или $\Pi(\tau) \leq \Pi_{\text{доп}}$.

Следует подчеркнуть, что проведение рассмотренных выше этапов исследований основывается на поступающих данных о микробиологической стойкости материалов, изделий, средств и методов защиты и прогнозе ее изменения в условиях эксплуатации объекта техники. В случае отсутствия указанных данных их получают путем выполнения комплекса испытаний в лабораторных и (или) натуральных условиях.

Таким образом, имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что состав, биосинтетические свойства микроорганизмов-деструкторов, их способность развиваться на материалах техники и вызывать повреждения изделий изучены достаточно полно. Вместе с тем, используемые средства и методы защиты, а также общий подход к их разработке нередко оказываются малоэффективными. Успешное решение проблемы во многом связано с развитием представлений о природе реального процесса микробиологического повреждения материалов и наличием объективной количественной информации о закономерностях его возникновения и протекания.

Однако в настоящее время механизм биоповреждения рассматривается, как правило, с позиции биохимических превращений материала, вызываемых биодеструктором и обеспечивающих возможность его (материала) ассимиляции этим биодеструктором в качестве источника питательных веществ. Количественные данные об этом процессе практически отсутствуют. Не исследованы начальные, предшествующие собственно повреждению, взаимодействия материала с присутствующими во внешней среде микроорганизмами. Невыясненным

остается вопрос о причинах изменения свойств материалов под воздействием биодеструкторов, роль в этих изменениях продуцируемых микроорганизмами соединений (метабо-литов) и других (не биологических) факторов внешней среды.

Проведенный анализ современного состояния работ по проблеме позволяет сделать вывод о перспективности применения в исследованиях реального процесса микробиологического повреждения материалов формально-кинетических представлений о его механизме. Такие представления предполагают рассмотрение изучаемого процесса, как совокупности ряда этапов, протекание каждого из которых подчиняется отражающими его механизм кинетическому закону и аналитической модели.

Имеющиеся в литературе сведения позволяют предполагать, что процесс биоповреждения может быть представлен состоящим из трех основных этапов - взаимодействий материала с

микроорганизмом: 1 - закрепления (адгезии), 2 - роста биодеструктора на материале и 3 - изменения свойств последнего. При этом исследования природы и количественных закономерностей каждого из этих этапов целесообразно проводить с помощью хорошо разработанных представлений и методических подходов, используемых при изучении соответствующих взаимодействий такими научными дисциплинами, как атмосферная, почвенная, медицинская микробиология, адгезия мелкодисперсных частиц, химическая стойкость материалов.

Такие исследования позволяют обосновать научно-методические подходы к решению всего комплекса практически важных задач повышения микробиологической стойкости изделий техники, повышает экономическую эффективность их использования за счет продления времени их эксплуатации и снижения расходов по капремонту.

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 : VSP International Science Publishers, 2003, – 199 p.
2. Биоповреждения / Под ред. проф. В. Д. Ильичева. – М. : Высшая школа, 1987. – 352 с.
3. Анисимов, А. А. Биоповреждения в промышленности и защита от них / А. А. Анисимов, В. Ф. Смирнов. – Горький : Издание ГГУ, 1980. – 82 с.
4. Герасименко, А. А. Защита машин от биоповреждений / А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1984. – 111 с.
5. Осницкая, Л. К. // Микробиология. – 1946. – Т. 15, вып. 2. – С. 249-263.
6. Rehm, Jurgen / Erdol u Rohll-Erdgal. – Petrochem. – 1991. – Vol. 44. – P. 149.
7. Скрыбина, Т. Г. Бактериальная зараженность дизельных топлив / Т. Г. Скрыбина, И. В. Лазарева // Нефтепереработка и нефтехимия (научно-технические достижения и передовой опыт). – 1994. – № 6. – С. 14-17.
8. Lesdbetter, E. R. / E. R. Lesdbetter, J. R. Foster // Arch. Microbiol. – 1960. – Vol. 35, № 2. – P. 104-134.
9. Бирштейн, Э. Нефтяная микробиология / Э. Бирштейн Э. – Л. : Гостоптехиздат, 1957. – 314 с.
10. Поглазова, М.Н. / М. Н. Поглазова, И. Н. Мацкевич // Микробиология. – 1984. –Т. 53. – С. 850-858 .
11. Foster, J. W. / J. W. Foster // J. Microbiol. a. Serol. – 1962. – Vol. 28, № 3. – P. 242--287.
12. Розанова, Е. П. Микрофлора нефтяных месторождений / Е. П. Розанова, С. И. Кузнецов – М. : Наука, 1974. – 198 с.
13. Krynitsky, G. A.. Naval Research Rev. – 1964. – Vol. 17, № 2. – P. 62-69.

14. Chem. Week. – 1964. – Vol. 9. – P. 71-75.
15. Hill, E. C. // J. Inst. Petrol. – 1967. – Vol. 53. – P. 280-284.
16. Hitzmann, D. O. / D. O. Hitzmann, R. E. Linnard // Confr. Petr. VII. – Mexico, 1967. – Simp. 36. – P. 33-35.
17. Arnold, J. B. Effekts of microbial growth and its by products on coalescing filtration of hydrocarbon fuels and oils / J. B. Arnold // Filtr and Separ. – 1984. – Vol. 21, № 2. – P. 108-111.
18. Reviere Jacques. Microorganisms et carburants accidents et remedes // Petrole et techn. – 1986, № 322. – P. 73-76.
19. Hill, E. C. Microorganisms in marihe fuel: fouling and corrosion / E. C. Hill, J. C. Hill // Mar., Eng. Rev. – 1985. – Dec. – P. 14-16.
20. Parbery, D. G. // Intern. Biodeterior. Bull. – 1968. – Vol. 4, № 2. – P. 79-81.
21. Iverson, V. R. // Vhem. Eng. – 1968. – Vol. 1-2, № 8. – P. 242-244.
22. Iverson, V. R. // Corros. Preven. a. Control – 1969. – Vol. 16, № 1. – P. 15-19.
23. Ермоленко, З. М. Физиологические, ультраструктурные и морфо-популяционные особенности бактерий *Mycobacterium flavescens*, утилизирующих нефть и нефтепродукты / З. М. Ермоленко, Г. В. Штучная, И. А. Мартовецкая // Биотехнология. – 1996. – № 5. – С. 17-24.
24. Скрибачилин, В. Б. О биоповреждении топлив / В. Б. Скрибачилин, Е. А. Лаптева, Л. К. Михайлова // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 12. – С. 29-30.
25. Литвиненко, С. Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении / С. Н. Литвиненко. – М. : Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 51 с.
26. Крейн, С. Э. / С. Э. Крейн // Прикладная биохимия и микробиология. – 1969. – Т. 5, вып. 2 – С. 233-236.
27. Крейн С. Э. / С. Э. Крейн // Прикладная биохимия и микробиология. – 1973. – Т. 9, вып.1 – С. 143-145.
28. Микрофлора и нефть // Материалы VIII мирового нефтяного конгресса. – М. : Изд-во АН СССР, 1971. – 112 с.
29. Литвиненко, С. Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов / С. Н. Литвиненко. – М. : Химия, 1977. – 142 с.
30. Андреюк, Е. И. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия / Е. И. Андреюк, И. А. Козлова. – Киев : Наукова думка, 1977. – 162 с.
31. Емелин, М. И. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации / М. И. Емелин, А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1980. – 224 с.
32. Защита радиоэлектронной аппаратуры от внешних климатических условий./ Под ред. Г. Юбиша. – М. : Изд-во Энергия, 1970. – 232 с.
33. Занина, В. В. Влияние биокоррозионной активности грунта на биостойкость изоляционных покрытий / В. В. Занина, А. Е. Коптева, И. А. Козлова // Микробиология. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 88-96.
34. Романова, Н. С. / Н. С. Романова, Г. С. Жилина / В кн.: Новые атмосферостойкие и декоративные покрытия. – М. : МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1976. – С.126-132.
35. Проэктор, Е. Г. Защита кабельных и воздушных линий электропередачи от коррозии / Е. Г. Проэктор, П. И. Анастасиев, А. В. Коляда. – М. : Энергия, 1974. – 158 с.
36. Могильницкий, Г. М. К вопросу о методах испытаний биостойкости изоляционных покрытий / Г. М. Могильницкий, С. В. Жукова, В. Ф. Храмихина / В кн. : Методы определения биостойкости материалов. – М. : ВНИИСТ Миннефтегазстроя, 1979. – С. 106-112.
37. Лугаускас, А. Ю. Видовой состав микроскопических грибов и ассоциации микроорганизмов на полимерных материалах. / А. Ю. Лугаускас, Л. М. Гиригайте, Ю. П. Репечкене / В кн. : Актуальные вопросы биоповреждений. – М. : Наука, 1983. – С. 115.

38. Рихтера, М. Тропикализация электрооборудования / М. Рихтера, Б. Бартакова. – М. : Госэнергоиздат, 1962. – 400 с.
39. Hedrick, N. G. Microbiological corrosion of aluminum / N. G. Hedrick // Mater. Prot. – 1970. – Vol. 9, № 1. – P. 27-31.
40. Parbery, D. G. The role of *Cladosporium resinae* in the corrosion of aluminium alloys / D. G. Parbery // Intern. biodeter. Bull. – 1968. – Vol.4, № 2. – P.79-81.
41. Заикина, Н. А. Плесневые грибы при микробиологических повреждениях./ Н. А. Заикина, Н. П. Елинов, Г. Г. Голованенко // Теоретич. проблемы биологических повреждений материалов :докл.. Всес. Симп. Москва. – М. : 1971. – 26 с.
42. Mikrobiologically inflamed corrosion // Anti-Corros. Meth. And Mater. – 1994. – Vol. 41, № 6. – P. 26.
43. Eating away at the infrastructure-the heavy cost of microbial corrosion // Water Qual. – 1995. – № 4. – P. 16-19
44. Жебровский, В. В Новые лакокрасочные покрытия для стран с тропическим климатом / В. В. Жебровский, Ф. И. Рубинштейн // В сб. : Лакокрасочные покрытия для условий тропического климата. – М. : Профиздат, 1997. – № 1. – С. 19-26.
45. Благник, Р. Микробиологическая коррозия / Р. Благник, В. Занова. – М. : Химия, 1965. – 222 с.
46. Забырина, К. И. Электроизоляционные лаки и материалы, предназначенные для работы в условиях тропического климата / К. И. Забырина // В сб. : Лакокрасочные покрытия для условий тропического климата. – М. : Профиздат, 1977. – № 1. – С. 27-44.
47. Карякина, М. И. / М. И. Карякина, Н. В. Майорова // Лакокрасочные материалы. – 1985. – № 5. – С. 35-37.
48. Бактерицидные коррозионностойкие эпоксидные покрытия различного назначения./ Л. А. Сухарева [и др.] // В сб. : Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производств. – Пенза. : НИИ Химии НГУ, 1998. – С. 9-12.
49. Яманов, С. А. Тропикоустойчивость и тропическая защита электроизоляционных материалов / С. А. Яманов // Труды 1-ой межвузовской конф. по соврем. техн. диэлектриков и полупроводников. – М., 1967. – 125 с.
50. Сапожникова, С. А. Некоторые особенности климатов тропической и субтропической Азии / С. А. Сапожникова // В сб. : Лакокрасочные покрытия для условий тропического климата. – М. : Профиздат, 1977. – № 1. – С. 4-11.
51. Лисина-Кулик, Е. С. Оценка влияния некоторых факторов на устойчивость лакокрасочных покрытий к поражению грибами / Е. С. Лисина-Кулик // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1971. – № 4. – С. 58-61.
52. Moiseev, Yu. V. Chemical resistance of polymers in reactive media / Yu. V. Moiseev, G. E. Zaikov. – New York : Plenum Press, 1987. – 586 p.
53. Лисина-Кулик, Е. С. Выживаемость спор грибов на лакокрасочных покрытиях для приборов с режимом систематического нагрева / Е. С. Лисина-Кулик, Н. Г. Моисеева / Лакокрасочные материалы и их применение. – 1972. – № 3. – С. 33-34.
54. Насонов, К. В. Консервация судов / К. В. Насонов, В. Д. Шарапов // Судостроение. – 1972. – № 17, вып. 31. – С. 133-134.
55. Blahnick, R. Smery soncasnelo vyzkumu v oblasti microbialni koroze naterovych hmot ve svete / R. Blahnick // Elektrotech. Klimatotechnol. – 1963, № 4. – P. 3-4.
56. Shagal, D. D. Deterioration of paints by microorganisms / D. D Shagal, P. N Agarwal // Zabdev. g. Sci. and Technol. – 1968. – Vol. 6, № 4. – P. 205-211.
57. Якубович, Д. С. / Д. С. Якубович // В кн. : Атмосферостойкие лакокрасочные покрытия и прогнозирование сроков их службы. – М. : МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, 1982. – С. 7-11.
58. Ницберг, Л. Лакокрасочные покрытия / Л. Ницберг // Техника и вооружение. –

1967. – № 4. – С. 12-13.

59. Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев. : Наукова думка, 1978. – 265 с.

60. Долежел, Б. Коррозия пластических материалов и резин / Б. Ницберг. – Химия, 1964. – 248 с.

61. Исследования стойкости полиэтиленовых изоляционных покрытий к воздействию микроорганизмов / Н. И. Позднева [и др.] // Теоретич. проблемы биологических повреждений материалов : докл. Всес. Симп. Москва. – М. : 1971. – 26 с.

62. Грибостойкие фенопласты с органическим наполнителем / Н.Ф. Белоконь [и др.] // Второй всес. симпозиума по биологическим повреждениям и обрастанию материалов, изделий и сооружений : Реф. докл. – М. : Наука, 1972. – С. 54-55.

63. Рудакова, А. К. Микробиальная коррозия полимерных материалов (полихлорвиниловые пластикаты и полиэтилен), применяемых в кабельной промышленности и способы ее предупреждения : автореф. дисс. . . канд. хим. наук / Рудакова А. К. – М., 1969. – 24 с.

64. Isolation of decomposer fungi with plastic degrading ability // Philipp J.Sci. – 1997. – Vol. 126, № 2. – P. 117-130.

65. Белоконь, Н. Ф. Методы исследования грибостойкости пластических масс / Н. Ф. Белоконь, Е. А. Татевосян, Г. А. Шидкова // Пластические массы – 1974. – № 9. – С. 65-67.

66. Билай, В. И. Исследование грибной коррозии различных материалов / В. И. Билай, Э. З. Коваль, Л. М. Свиридовская // Труды IV съезда микробиологии Украины. – Киев : 1975. – С. 85.

67. Pankhurst, E. S. Protective coatings and wrappings vor buried pipes microbiological aspects / E. S. Pankhurst // J. Oil and Colour Chem. Asso. I. – 1973. – Vol. 6. – № 8. – P. 373-381.

68. Лугаускас, А. Ю. Изучение грибов, населяющих материалы, применяемые в радиотехнической промышленности / А. Ю. Лугаускас, Р. В. Стакишайтите / В кн. : Биологическое повреждение материалов. – Вильнюс, 1979. – С. 72-78.

69. Huang, S. I. The effect of structural variation on the biodegradability of synthetic polymers / S. I. Huang / Amer. Chem. Soc. Polym Prepr. – 1977. – Vol. 1. – P. 438-441.

70. Грибная коррозия материалов, используемых в конструкциях из стеклообразных материалов / Э. З. Коваль Э.З.[и др.] / В кн. : Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев, 1978. – С. 111-112.

71. Аллахвердиев, Г. А. Изменение физико-химических свойств полимеров под воздействием почвенных микроорганизмов / Г. А. Аллахвердиев, Т. А. Мартиросова, З. Д. Гаривердиев // Пластические массы. – 1967. – № 2. – С. 17-20.

72. Зуев, Ю. С. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях / Ю. С. Зуев, Т. Г. Дегтева. – М. : Химия, 1986. – 18 с.

73. Зуев, Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации / Ю. С. Зуев. – М. : Химия, 1980. – 283 с.

74. Новые эластомерные (полиуретановые) материалы в судостроении / О. А. Мудров [и др.] – Л. : ЛДНТП, 1979. – 20 с.

75. Дубок, Н. Н. Биоповреждения резин и способы их защиты / Н. Н. Дубок, Л. Г. Ангерт // В сб. : Первая всесоюзная конференция по биоповреждениям. – М. : Наука, 1978. – С. 16-19

76. Рудакова, А. К. Грибостойкость кабельных материалов и изделий в естественных условиях / А. К. Рудакова, Т. А. Попова // В сб. : Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – М., 1973. – С. 72-79.

77. Рубан, Г. И. Исследование грибоустойчивости некоторых синтетических материалов и защиты их от плесеней / Г. И. Рубан // Второй всес. симпозиума по биологическим повреждениям и обрастанию материалов, изделий и сооружений : Реф. докл. – М. : Наука, 1972. – С. 70-71.

78. Широков, А. М. Основа надежности и эксплуатации электронной аппаратуры / А. М. Широков – Минск : Изд.-во Наука и техника., 1965. – 312 с.
79. Толмачева, Р. Н. Микробиологическое повреждение материалов и изделий, используемых в радиотехнике / Р. Н. Толмачева, Д. В. Цендровский, В. Ф. Смирнов // Сборник ГГУ. – 1987. – С. 30-34.
80. Изменение коэффициентов светопропускания и светорассеяния в зависимости от развития плесневых грибов на оптических системах / М. С. Родионова [и др.] // Опτικο-механич. промышленность. – 1972. – № 2. – С. 62-63.
81. Изменение коэффициентов светопропускания и светорассеяния в зависимости от развития плесневых грибов на оптических системах./ М. С. Родионова [и др.] // Микология и фитопатология. – 1973. – № 7. – С. 472.
82. Лебедев, Е. М. К вопросу о микробиальных разрушениях биологических оптических приборов в приморских районах умеренного климата СССР / Е. М. Лебедев // В сб. : Проблемы биологических повреждений и обрастания материалов, изделий и сооружений. – М. : Наука. – 1972. – № 3. – С. 100-101.
83. Тхоржевский, В. П. Конструирование и изготовление приборов для стран с тропическим климатом / В. П. Тхоржевский. – Машиностроение, 1971. – С. 9-85.
84. Родионова, М.С. Исследование методов защиты силикатных стекол, оптических деталей и смазок от поражения плесневыми грибами : автореф. дисс. . . канд. тех. наук / Родионова М. С. – М., 1964. – 18 с.
85. Родионова, М. С. О разрастании плесневых грибов на поверхности оптических стекол / М. С. Родионова, З. Г. Разумовская // В сб. : Проблемы биологических повреждений и обрастания материалов, изделий и сооружений. – М. : Наука. – 1972. – № 3. – С. 79-91.
86. 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.
87. Kaller, A. Fungysbilding auf optik. Feingeratetech nik. – 1960. – № 1.
88. Надежность наземного радиоэлектронного оборудования // Советское радио. – 1987. – С. 54-306.
89. Extrapolation of biodegradability test data dy use of growth kinetic parameters // Ecotoxicol and Environ. Safety. – 1994. – Vol. 27, № 3. – P. 306-315.
90. Петин О.В., Щербakov Е.Ф. Испытание электрических аппаратов. Уч. пособие для вузов.- М.: Высш. школа, 1985.-214с.
91. Wasserbauer, R. Czechoslovak research into microbiological corrosion of electrical equipment / R. Wasserbauer / Intern. Biadeter. Bull. – 1967. – Vol. 3, № 1, P. 1-2.
92. 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, 1988. – 526 p.
93. Gumargalieva, K. Z. Biodegradation and biodeterioration of polymers: kinetic aspects / K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov. – New York : Nova Science Publ., 1998. – 210 p.
94. Zaikov, G. E. Biomedical application of polymers / G. E. Zaikov. – New York : Nova Science Publ., 1996. – 207 p.
95. 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.
96. Leonard, I. M. Failure of electronic equipment under tropical service Divison U.S. / I. M. Leonard // Naval research laboratory. Wachington. D.C. – February. – 1985.
97. Белоусов, Л. К. Электрические разъемные контакты в радиоэлектронной аппаратуре / Л. К. Белоусов, В. С. Савченко. – М. : Энергия, 1967. – С. 9-12.
98. Творжевский, В. П. Конструирование приборов для стран с тропическим климатом / В. П. Творжевский, И. Г. Перевезенцев. – М. : Машгиз, 1960. – 154 с.
99. Широков, А.М. Надежность радиоэлектронных устройств / А. М. Широков. – М. : Изд-во Высшая школа, 1972. – С. 62-64.

100. Грегори, Ф. Микробиология атмосферы / Ф. Грегори. – М. : Мир, 1964. – 291 с.
101. Методы общей бактериологии // Под ред. Ф.Герхрда. В 3-х т. – М. : Мир, 1983.
102. Обрастание и биоповреждения. Экол. пробл. : сб. науч. тр. – М. : Наука, 1992. – 252 с.
103. Ингольд, Ц. Пути и способы распространения грибов / Ц. Ингольд. – М. : Ин. лит., 1957. – 175 с.
104. Никитина, З. И. Микробиологический мониторинг наземных экосистем / З. И. Никитина. – Новосибирск : Наука, 1991. – 221 с.
105. Кожевин, П. А. Микробные популяции в природе / П. А. Кожевин. – М. : Изд-во ун-та, 1989. – 173 с.
106. Методы экспериментальной микологии. Справочник./ Под ред. В.И.Билай. – Киев : Наукова Думка, 1982. – 550 с.
107. Методы почвенной микробиологии и биохимии. Учебное пособие для студентов университетов. – М. : МГУ, 1991. – 303 с.
108. Кузнецов, С. И. Методы изучения водных микроорганизмов / С. И. Кузнецов, Г. А. Дубинина. – М. : Наука, 1989.
109. Звягинцев, Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями / Д. Г. Звягинцев. – М. : Изд-во МГУ, 1973. – 47 с.
110. Звягинцев, Д. Г. / Д. Г. Звягинцев // Биологические науки. – 1967. – № 3. – 97 с.
111. Дерягин, Б. В. Адгезия / Б. Г. Дерягин, Н. А. Кротова. – М. : Изд-во АН СССР, 1979. – 246 с.
112. Зимон, А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1967. – 43 с.
113. Звягинцева, И. С. Влияние адсорбции клеток микроорганизмов на трансформацию некоторых стероидов / И. С. Звягинцева, Д. Г. Звягинцев. – Биол. наука, 1998. – № 5. – С. 20-28.
114. Архипенко, В. И. Структура и функции межклеточных констант / В. И. Архипенко, Л. В. Гербильский, Ю. П. Черченко // В кн. : Структура и функции биологических мембан. – М. : Наука, 1975. – 347 с.
115. Бобкова, Т. С. Адгезия грибов на ситаллах / Т. С. Бобкова, Л. Н. Чекунова, И. В. Злачевская // Микология и фитопатология. – 1979. – Т. 13, № 3. – С. 208-213.
116. Dijkerman, Rembrandt Adsorption characteristics of cellulolytic enzymes from the anaerobic fungus *Piromyces* sp. strain E2 on microcrystalline cellulose. *Appl. and Environ. Microbiol.* / Rembrandt Dijkerman [et al.] // *Microbiol.* – 1996. – Vol. 62. – № 1. – P. 20-25.
117. Старостина, Н. Г. Гидрофобность клеточной поверхности метанотрофных бактерий: сравнительная оценка и некоторые прикладные аспекты. Автотрофные микроорганизмы / Н. Г. Старостина, А. Г. Кощаев, Е. Н. Ратнер // Труды конф. памяти акад. РАН Е.Н.Кондратьевой. – Москва : МГУ, биофак, 23-25 апреля 1996. – С. 92.
118. The role of physicochemical properties of biomaterials and bacterial cell adhesion in vitro./ T. Kitano [et al.] // *Jnt. Artif. Organs.* – 1996. – Vol. 19, № 6. – P. 353-358.
119. Полная обратимость сорбции биологически активных веществ сильно сшитыми гелевыми карбоксильными катионитами / О. А. Писарев О.А. [и др.] // Прикл. биохимия и микробиол. – 1996. – Т. 32, № 3. – С. 280-283.
120. Влияние некоторых физико-химических факторов среды на адгезию метанотрофных бактерий./ А. Г. Кистень [и др.] // Микробиол. ж. – 1996. – 58, № 3. – С. 62-70.
121. Lindqvist, Roland. Diffusion-limited and chemical-interaction-dependent sorption of soil bacteria and microspheres / Roland Lindqvist, Gorau Bengtsson // *Soil Biol. and Biochem.* – 1995. – Vol. 27, № 7. – P. 941-948.
122. Penalver, Carmen M. Cell wall protein and glycoprotein constituents of *Aspergillus fumigatus* that bind to polystyrene may be responsible for the cell surface hydrophobicity of the mycelium / Carmen M. Penalver, Manuel Casanova, Jose P. Martinez // *Microbiology.* – 1996. – Vol. 142, № 7. – P. 1597-1604.
123. Jansen, B. Prevention of biofilm formazion by polymer modification / B. Jansen, W. Kohnen // *J. Ind. Microbiol.* – 1995. – Vol. 15, № 4. – P. 391-396.

124. James, G. A. Interspecies bacterial interactions in biofilm / G.A. James, L. Beandette, J. W. Costerton // J. Ind. Microbiol. – 1995. – Vol.15, № 4. – P. 257-262.
125. Patti, Joseph M. Mscramm - mediated adherence of microorganisms to host tissues / Joseph M. Patti, Bradley L. Allen // Annu. Rev. Microbiol. – 1994. – Vol. 48. – P. 585-617.
126. Корнев, Н. Р. Электрокинетическая характеристика поверхности клеток грибов рода *Candida albicans* / Н. Р. Корнев, З. О. Караев, Н. К. Солдатенко // Микология и фитопатология. – 1985. – Т. 19, № 6. – С. 490-494.
127. Fletcher, M. An electron microspore demonstration of an acidic polysaccharide in the adhesion of a marine bacterium to solid surfaces / M. Fletcher, I. D. Floodgate // J. Gen. Microbiol. – 1973. – Vol. 74. – P. 325-334.
128. Втюрин, Б. В. Современные методы и приемы электронно-микроскопических исследований биологических объектов / Б. В. Втюрин, А. А. Пальцын. – М. : Радио и связь, 1985. – 56 с.
129. Michell, A.J. An assessment of infrared spectra as indicators of fungal cell wall composition / A. J. Michel, J. Scurfield // Austral. J. Biol. Sci. – 1970. – Vol. 23, № 2. – P. 345-360.
130. Marchall Ed. K.C. // Microbiologic adhesion and aggregation / Ed. K.C. Marchall. – Berlin etc. : Springer- Verlag, 1984. – 124 p.
131. Применение инфракрасной микроскопии для изучения химического состава клеточных стенок дрожжей / Н. Д. Гуляева [и др.] // Микробиология. – 1977. – Т. 46, № 4. – С. 667-671.
132. Шлегель, Г. Общая микробиология / Г. Шлегель. – М. : Мир, 1987. – 566 с.
133. Пат. 5480804 США, МКИ C12M 1/34. Метод и аппарат для обнаружения микроорганизмов / 02.01.96г.
134. Билай, В. И. Основы общей микологии / В. И. Билай. – Киев : Высшая школа, 1980. – 360 с.
135. Браун, В. Генетика бактерий / В. Браун. – М. : Наука, 1968. – 446 с.
136. Билай, В. И. Биологически активные вещества микроскопических грибов и их применение / В. И. Билай. – Киев : Наукова думка, 1965. – 267 с.
137. Перт, С. Д. Основы культивирования микроорганизмов и клеток / С. Д. Перт. – М. : Мир, 1978. – 331 с.
138. Жизнь микробов в экстремальных условиях. – М. : Мир, 1981. – 519 с.
139. Лили, В. Физиология грибов / В. Лили, Г. Барнетт. – М. : Ин. лит-ра, 1953. – 532 с.
140. Билай, Т. И. Ферментативные процессы при биокоррозии / Т. И. Билай // В кн. : Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев : Наук. Думка, 1978. – С. 68-69.
141. Орлова, Е. И. Утилизация полимерных материалов грибами / Е. И. Орлова // Микология и фитопатология. – 1980. – Т. 14, вып. 5. – С. 422-425.
142. Tirpak, G. Microbial degradation of plasticized P. V. / G. Tirpak // C.- Sp. Journal. – 1970. – Vol. 26. – P. 26.
143. Целлюлозолитические свойства грибов, поражающих произведения графики. / В. И. Билай [и др.] // Микробиол. журн. АН УССР. – 1978. – Т. 40, вып. 5. – С. 577.
144. Загуляева, З. А. Некоторые данные о разрушении целлюлозы микромицетами / З. А. Загуляева // В кн. : Проблемы биологических повреждений и обрастаний материалов, изделий и сооружений. – М. : Наука, 1972. – С. 51-54.
145. Нюкша, Ю. П. Ускоренное определение грибостойкости целлюлозных материалов / Ю. П. Нюкша // В кн. : Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев : Наук. Думка, 1978. – С. 158-164.
146. Туркова, З. А. Повреждения некоторых технических материалов грибами / З. А. Туркова // В кн. : Биокоррозия, биоповреждения, обрастание. – М., 1976. – С. 71-80.
147. Фениксова, Р. В. Биосинтез ферментов микроорганизмами / Р. В. Фениксова // В кн. : Проблемы биологических повреждений и обрастаний материалов, изделий и

сооружений. – М. : Наука, 1973. – С. 5-10.

148. Eriksson, K.-C. Fermentation of waste mechanical fibers from a newsprint mill by the rot fungus *Sporotrichum pulverulentum*. / K.-C. Eriksson, K. Larsson // *Biotechnol. and Bioeng.* – 1975. – Vol. 17, № 3. – P. 137-348.

149. Rosenberg, S. L. Cellulose and lignocellulose degradation by thermophilic and thermotolerant fungi / S. L. Rosenberg // *Mucologia.* – 1978. – Vol. LXX, № 1. – P. 1-13.

150. Туркова, З. А. Микофлора материалов на минеральной основе и вероятные механизмы их разрушения / З. А. Туркова // *Микология и фитопатология.* – 1974. – Т. 8, № 3. – С. 219-226.

151. Васнев, В.А. Биоразлагаемые полимеры / В. А. Васнев // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 1997. – Т. 39, № 13. – С. 2073-2086.

152. Huang, S. J. The effect of structural variation on the biodegradability of synthetic polymers / S. J. Huang // *Amer. Chem. Bacteriol. Polym. Preper.* – 1977. – Vol. 1. – P. 438-441.

153. Borrow, A. The metabolism of *Gibberella fugikuroi* in stirred culture / A. Borrow // *Can. J. Microbiol.* – 1961. – Vol. 7, № 2. – P. 227.

154. Bu Lock, I. D. Regulation of 6-methyl-salicylate and patulin synthesis in *Penicillium urticae* / I. D. Bu Lock // *Can. J. Microbiol.* – 1964. – Vol. 15, № 3. – P. 279.

155. Caldwell, I. V. The growth unit of the mould *Georichum candidum* / I. V. Caldwell, A.P. J. Trinci // *Arch. Microbiol.* – 1973. – Vol. 88, № 1. – P. 1-10.

156. Варфоломеев, С. Д. Биотехнология: Кинетические основы микробиологических процессов / С. Д. Варфоломеев, С. В. Каляжный. – М. :Высш. Шк., 1990. – 296 с.

157. Grove, S. N. An ultrastructure basis for hyphal tip growth in *Pythium ultimum* / S. N. Grove, C. E. Bracker, D. J. Marre // *Amer. J. Bot.* – 1975. – Vol. 59, № 2. – P. 245-266.

158. Громов, Б. В. Экология бактерий / Б. В. Громов, Г. В. Павленко. – Л. :Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. – 248 с.

159. Иерусалимский, Н. Д. Основы физиологии микробов / Н. Д. Иерусалимский. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 244 с.

160. Иерусалимский, Н. Д. Количественная зависимость между концентрацией продуктов обмена и скоростью роста микроорганизмов / Н. Д. Иерусалимский, Н. Н. Неронова // *Докл. АН СССР. Сер. биол.* – 1965. – Т. 161, № 6. – С. 1437-1440.

161. Басканьян, И. А. Математическое описание основных кинетических закономерностей процесса культивирования микроорганизмов / И. А. Басканьян, В. В. Бирюков, Ю. М. Крылов // *Микробиология.* – 1976. – вып. 1, № 5. – С. 5-75.

162. Техническая микология / Под ред. Веселова И. Я. – М., 1972.

163. Эммануэль, Н. М. Кинетика экспериментальных опухолевых процессов / Н. М. Эммануэль. – М. : Наука, 1977. – 356 с.

164. Роль изучения экологии грибов в определении грибостойкости лакокрасочных покрытий / Е. С. Кулик [и др.] // В кн. : Микроорганизмы и низшие растения - разрушители материалов и изделий. – М. : Наука, 1979. – С. 90-96.

165. Рубен, Е. Л. Микробные липиды и липазы / Е. Л. Рубен. – М. : Наука, 1977. – 215 с.

166. Абрамова, Н. Ф. Физиологическая активность культур плесневых грибов при росте на пластмассах и изменения ее в зависимости от метода хранения / Н. Ф. Абрамова, Н. Н. Наплекова, Г. А. Шкулова // В кн. : Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев : Наук. Думка, 1978. – С. 69-70.

167. Наплекова, Н. Н. Микробиологическая деградация пластмасс / Н. Н. Наплекова, Н. Ф. Абрамова // *Изв. СО АН СССР. Сер. биол.* – 1978. – № 15/3. – С. 42-47.

168. Huang, C. Mechanochemical studies of enzymatic degradation of insoluble collagen fibers / C. Huang, I. V. Yannas // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1984. – № 8. – P. 137-154.

169. Гумаргалиева К.З., Моисеев Ю.В., Даурова Т.Т. Количественные основы биосовместимости и биodeградируемости полимеров.- М.: ЦБНТИмедпром, сер. Промышленность медицинского стекла и пластических масс, 1981.- 48с.

170. Mlinac, M. Degradactja biorargradljvoy polietilena niske gustoce / M. Mlinac, I. Munjko // The 2-nd Inter. Symp. on degradation and stabilization of polymers, 1978. – P. 100-101.
171. Зуев, Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред / Ю. С. Зуев. – М. : Химия, 1972. – 229 с.
172. Тынный, А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред / А. Н. Тынный. – Киев : Наукова думка, 1975. – 247 с.
173. Манин, В. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В. Н. Манин, А. Н. Громов. – Ленинград : Химия, 1980. – 248 с.
174. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. Я. Воробьева. – М. : Химия, 1981. – 296 с.
175. Моисеев, Ю. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков. – М. : Химия, 1979. – 287 с.
176. Эммануэль, М. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / М. М. Эммануэль, А. Л. Бучаченко. – М. : Наука, 1982. – 359 с.
177. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М. : Металлургия, 1976. – 472 с.
178. Дешелев, С. Ф. Математико-статистические методы экспертных оценок / С. Ф. Дешелев, Ф. Г. Гурвич. – М. : Статистика, 1980. – 262 с.
179. Миркин, Б. Г. Проблемы группового выбора / Б. Г. Миркин. – М. : Наука, 1974. – 253 с.
180. Защита от коррозии, старения и биоповреждения машин, оборудования и сооружений. Справочник. В 2-х томах. / Под ред. А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – 688 с.

НОВОВВЕДЕНИЯ В ОБРАЩЕНИИ С ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ТЕРРИТОРИИ ЕВРОСОЮЗА (КРАТКИЙ ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДОСТАВЛЕННЫХ ОРГАНИЗАЦИЕЙ АНО ЭСЦ «ВОСТОК», ДЛЯ ИНФОРМИРОВАНИЯ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РОССИЙСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ)

С.В. Леонтьева, Е.И. Хабарова, А.К. Фролова

В целях сохранения окружающей среды Евросоюз принял регламент REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), направленный на решение в странах Европы трех основных задач: экономической (промышленная конкурентоспособность и внедрение новых технологий в химическую промышленность европейских стран), социальной (защита здоровья и труда населения) и природоохранной.

Введение

В Европе, как и во всем мире, уже давно обеспокоены экологической обстановкой на планете. Поэтому цель большинства стран ЕС – стимулирование внедрения передовых инновационных технологий и методик для обеспечения высокого уровня защиты потребителя, окружающей среды и содействие в поиске альтернативных методов оценки опасности веществ, находящихся на внутреннем рынке. Основываясь на этом, 29 октября 2003 года Европейская Комиссия приняла к рассмотрению предложение по новой системе регулирования производства и использования химических веществ.

Проект REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals - Регистрация, Оценка и выдача Разрешений на производство и использование Химических веществ), направленный на улучшение защиты здоровья человека и окружающей среды при одновременном усилении конкурентоспособности европейской химической промышленности, является плодом многолетних переговоров между Европейским Парламентом, Странами-Участниками, представленными Советом Министров, и Европейской Комиссией, при этом законопроект находился как в фокусе интенсивного лоббирования экономических и коммерческих интересов от лица промышленности, так и в поле

зрения неправительственных организаций, выступающих за интересы потребителей и окружающей среды.

В процессе разработки системы REACH учитывались соответствующие положения ряда международных соглашений и программ, в частности: 1) программы ОЭСР по веществам, производимым в больших объемах (1990 г.); 2) Женевской конвенции (1979 г.) о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния; 3) Роттердамской конвенции (1998 г.) по торговле опасными веществами; 4) Стокгольмской конвенции (2001 г.) о стойких органических загрязнителях; 5) системы классификации и маркировки химических веществ ЕЭК ООН, гармонизированной на глобальном уровне и впервые опубликованной в 2003 г., исправленной и дополненной в 2005 г [1].

После трех лет дебатов с Европейской Комиссией и Странами-Участниками Европейский Парламент 7 декабря 2006 года внес последние изменения в REACH, один из крупнейших законопроектов за всю его историю, и проголосовал 13 декабря в Страсбурге во Втором Чтении за компромиссное соглашение, достигнутое 30 ноября 2006 года между Докладчиком Гвидо Саккони и Советом Министров Европейского Союза. Этот компромисс в значительной степени отражал обеспокоенность Членов Европейского Парламента относительно обязательного заме-

щения наиболее опасных веществ при наличии альтернативных веществ, признания производителями обязанности соблюдать осторожность и развития альтернативных методов тестирования без использования животных [2].

18 декабря 2006 года Президент Европейского Парламента Жозеф Боррель и Премьер-министр Финляндии Матти Ванханен официально подписали постановление **REACH**. Церемония подписания состоялась в Брюсселе перед началом внеочередной пленарной сессии Парламента. Это Постановление было опубликовано в Официальном Журнале Европейского Союза 30 декабря 2006 года и вступило в силу с 1 июня 2007 года. Его текст составил 720 страниц.

Таким образом, Члены Европейского Парламента одобрили новый европейский закон, который с 2007 года установил систему регистрации, оценки и получения разрешения для производства и использования химических веществ (**REACH**). Этот закон требует от производителей и импортеров составления списка всех производимых веществ и всех возможных опасностей, возникающих вследствие их производства и использования. Он затронет примерно 30000 из 100000 химических веществ, находящихся в настоящее время на рынке Европейского Союза, большинство из которых встречаются в товарах повседневного спроса – например, в мыле, игрушках и садоводческой продукции.

REACH преследует тройную цель: контроль за опасными химическими веществами, замещение наиболее опасных веществ менее вредными химикатами и окончательная замена 40 неясных европейских директив и постановлений одним законом.

Основные элементы REACH это:

1. **регистрация** – обязательная регистрация всех химических веществ;
2. **оценка** – правительства будут иметь возможность внимательно изучить регистрационные документы и потребовать при необходимости предоставления дополнительной информации;
3. **разрешение** – наиболее опасные

вещества (около 1500) должны будут получить разрешение на их производство и использование в новом Европейском Химическом Агентстве, которое будет располагаться в столице Финляндии, Хельсинки [3].

Все вещества должны будут зарегистрированы к 2018 году. Календарный план регистрации зависит от степени риска вещества и его производимого количества.

В марте 2007 года в России состоялся семинар, в котором принимали участие представители крупных предприятий химической, нефтехимической и металлургической отраслей промышленности Российской Федерации, связанных с Европейским Союзом экспортными или импортными поставками. Рассмотренные на семинаре вопросы и подготовленные информационные материалы вызвали интерес слушателей, поскольку в связи с принятием в Европейском Союзе нового регламента **REACH** существенно меняется текущее европейское законодательство в отношении оборота химических веществ. Под действие регламента, который вводит огромное количество новых процедур и методологий по их реализации, с 1 июня 2007 года попали вещества как сами по себе, так и в смесях и в изделиях, которые производятся, импортируются, вводятся на рынок или используются внутри Европейского Союза. Новые требования, которые выдвигает регламент **REACH** к европейским производителям и потребителям химических веществ, также должны быть приняты во внимание экспортерами и импортерами из третьих стран, в том числе и российскими [4, 5].

Предполагается, что в рамках данного Регламента будет зарегистрировано, по меньшей мере, 30000 «*существующих*» и «*новых*» химических соединений. Требования **REACH**, которым должны будут следовать производители/импортеры/потребители химической продукции, зависят от опасных свойств рассматриваемых веществ, их воздействия на окружающую среду и здоровье населения, а также предполагаемых

масштабов их производства и использования. Без регистрации конкретное химическое вещество не будет разрешено для производства, импорта, продажи и использования на территории стран Европейского Союза.

Новая система регулирования производства и использования химических веществ нацелена на решение в рамках Европейского Союза **трех основных задач**: экономической (промышленная конкурентоспособность и внедрение новых технологий в химическую промышленность европейских стран), социальной (защита здоровья и труда населения) и природоохранной.

Основные причины подготовки новой системы регулирования производства и основные цели регламента

Ранее законодательство Европейского Союза в отношении производства и использования химических веществ объединяло около 40 исторически сложившихся Директив и Постановлений. В них были установлены различные правила для «*существующих*» и «*новых*» промышленных веществ, отличие между которыми определяется датой их поступления на рынок. Все химические вещества, поступившие на европейский рынок до сентября 1981 года, называются «*существующими*». В 1981 году насчитывали 100106 подобных соединений. Химикаты, представленные на рынок после 1981 (около 3000 соединений), относятся к «*новым*» веществам. Согласно Директиве Совета министров ЕС 67/548 все «*новые вещества*» (начиная с объема в **10 кг в год и выше**), должны были пройти экспертизу по оценке возможных рисков для здоровья населения и окружающей среды в результате их производства и использования. Однако и по «*существующим*» веществам, которые составляют более 99% общего количества представленных на рынке химикатов, имелось недостаточно информации по оценке вредного воздействия и риска, доступной широкой общественности. Существующее же ранее законодательство, требуя проводить регистрацию и

оценку только «*новых*» веществ, не запрещало использование «*существующих*», не прошедших экспертизу веществ, что не способствовало внедрению инновационных технологий в химическую промышленность.

Кроме того, недостаток ранее применяемого законодательства состоял в том, что ответственность за проведение оценки риска от воздействия химических веществ в значительно большей степени была возложена на органы государственной власти, чем на промышленность, которая производит, импортирует или использует эти соединения. К тому же, требуя от производителей и импортеров химической продукции предоставления соответствующей информации о веществах, существующая законодательная база не возлагала подобные обязательства на последующего потребителя этой химической продукции, из-за чего информация о воздействии в результате последующего использования оказывалась очень ограниченной.

В настоящее время в соответствии с требованиями REACH «*существующие*» и «*новые*» вещества должны будут пройти через одинаковые процедуры оценки риска. **Вещество новое для рынка ЕС («Non-phase-in substances»)** - это требующее регистрации вещество, для которого нельзя воспользоваться гибким переходным режимом регистрации, предоставляемым после регистрации для веществ, находящихся на рынке ЕС.

Вещество, находящееся на рынке ЕС («Phase-in substances») – это вещество, которое соответствует хотя бы одному из следующих критериев:

- вещество перечислено в Европейской Инвентаризации Существующих Коммерческих Веществ (***EINECS***):

- вещество как минимум раз за 15 лет до вступления в силу регламента REACH производилось в ЕС или в странах, присоединившихся к ЕС на 1 января 1995 или на 1 мая 2004, но не было размещено на рынке ЕС производителем или импортером, при условии, что данный производитель или импортер имеет

документальное подтверждение данного факта;

- вещество перед вступлением в силу регламента REACH было размещено производителем или импортером на рынке в ЕС, или в странах, присоединившихся к ЕС на 1 января 1995 или на 1 мая 2004, и рассматривалось как нотифицированное в соответствии со Ст. 8(1) директивы 67/548/ЕЕС, но не соответствует определению полимера, установленного данным регламентом, при условии, что данный производитель или импортер имеет документальное подтверждение данного факта (критерии NLP).

Положение вещества на рынке ЕС

После вступления REACH в силу все системные перечни химических веществ (EINECS, NLP, ELINCS), составляющие систему ЕС по химическим веществам, будут адаптированы к новым требованиям.

1. EINECS (European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances):

Европейская Инвентаризация Существующих Коммерческих химических Веществ – перечень веществ («существующие» вещества), которые находились на Европейском рынке между 1 января 1971 и 18 сентября 1981 года. Номер: 2XX-XXX-X или 3XX-XXX-X.

2. NLP-list (list of No-Longer Polymers): перечень Веществ, Больше не Относящихся к Полимерам – перечень веществ, которые находились на Европейском рынке между 18 сентября 1981 и 31 октября 1993 и которые удовлетворяют следующему требованию: вещества рассматривались как полимеры в рамках правил EINECS, но больше не относятся к полимерам согласно 7-й поправке к Директиве 67/548/ЕЕС (Директива 92/32/ЕЕС). Номер: 5XX-XXX-X.

3. ELINCS (European List of Notified Chemical Substances): Европейский Перечень Нотифицированных Химических Веществ – перечень веществ, которые были нотифицированы и размещены на Европейском рынке после 18 сентября 1981 года. Номер: 4XX-XXX-X.

Кроме того, в рамках действия нового Регламента основная ответственность за

управление возможными рисками, возникающими вследствие производства и использования химикатов, а также за представление информации о токсичности и показателях опасности соединений и оценки риска от негативного воздействия веществ при их производстве и использовании возложена на промышленность. Эта информация должна предоставляться на всех этапах производства химикатов, а также использования их в последующих производственных циклах. При дальнейшей технологической обработке этих химических продуктов потребители также должны будут отвечать за все аспекты безопасности их продукции и предоставлять информацию об их использовании и воздействии.

Основная цель REACH – обеспечить высокий уровень защиты здоровья человека и окружающей среды, включая содействие альтернативным методам оценки опасности веществ, а также свободное обращение веществ на внутреннем рынке Европейского Союза, повышая при этом конкурентоспособность химической промышленности стран ЕС и содействуя внедрению инновационных технологий. Кроме того, новый Регламент нацелен на решение таких задач как:

- прозрачность текущего законодательства,
- интеграция международных усилий в области управления и контроля над химикатами,
- содействие проведению тестирования веществ без использования животных,
- соответствие международным обязательствам Евросоюза в ВТО.

Основные положения REACH

В рамках REACH будет создана единая система для «*существующих*» и «*новых*» веществ, которые подразделяются на вещества, не введенные в действие (не производившиеся или не продававшиеся до вступления в силу REACH), и вещества, введенные в действие (содержащиеся в базе данных EINECS или производившиеся в ЕС, но не

вводившиеся на рынок в последние 15 лет, и т.д.). Основными элементами **REACH** являются следующие важные элементы.

1. Регистрация. Все химические соединения, за исключением ряда веществ, выведенных из зоны действия нового Регламента, должны быть зарегистрированы производителями или импортерами. Регистрация потребует от производителей и импортеров представления технического досье для веществ, производимых или импортируемых в количестве **1 тонны** или более в год, и дополнительно к нему Отчета по Химической Безопасности (**CSR - Chemical Safety Report**) для веществ, производимых или импортируемых начиная с **10 тонн** и выше. При этом последующим потребителям химической продукции необходимо будет гарантировать, что их специфическое использование данного продукта также зарегистрировано. Техническое досье содержит информацию о свойствах, использовании и классификации химического вещества, а также руководство по его безопасному использованию. Отчет по Химической Безопасности документально подтверждает степень опасности вещества, его классификацию и принадлежность к стойким или особенно стойким, способным к биоаккумуляции токсичным веществам. **CSR** также описывает сценарии воздействия подобных веществ при каждом идентифицированном использовании.

2. Оценка. Оценка технического досье и предложений промышленности по экспертизе данного химического вещества будет проводиться Европейским Химическим Агентством. При этом Агентство также будет координировать проведение оценки химического продукта органами власти, которая имеет целью установить вещества, характеризующиеся превышением допустимого риска.

3. Разрешение. Для химических веществ, характеризующихся особо опасными свойствами (канцерогенность, мутагенность, токсичность для репродуктивной системы, стойкость в окружающей среде и способность к био-

накоплению), необходимо будет получить разрешение на производство, использование и введение на рынок. Агентство опубликует список веществ – кандидатов, подпадающих под данную категорию.

4. Ограничение. Производство, введение на рынок или использование конкретных опасных веществ с высокой степенью риска может быть ограничено или запрещено. Руководство техническими, научными и административными аспектами **REACH** будет возложено на Европейское Химическое Агентство (**ЕCHA - European Chemical Agency**).

5. ЕCHA управляет процессом регистрации, проводит оценку технического досье и координирует процесс оценки вещества, и обычно принимает решения относительно этих оценок. Исключение составляют случаи разногласия между представителями Государств – Участников, когда окончательное решение принимает Европейская Комиссия. Агентство представляет Комиссии экспертные мнения по процедурам выдачи разрешений и ограничений, обеспечивает конфиденциальность и регулирует доступ к информации. Оно также рассматривает запросы на исключения из требований по регистрации по исследованиям и разработкам, ориентированным на продукты и процессы. Кроме того, Агентство содействует распространению данных по тестам на животных на стадии пререгистрации посредством организации Форумов по Обмену Информации о Веществе (**SIEFs - Substance Information Exchange Forums**). Предполагается, что Новое Европейское Химическое Агентство должно стать полностью действующим через 12 месяцев после вступления в силу Регламента по **REACH**, т.е. 1 июня 2008 года.

6. Согласованная классификация и маркировка. Инвентаризация классификации и маркировки опасных веществ поможет активизировать процесс согласования классификации конкретного

химического соединения внутри промышленности.

7. Доступ к информации. Правила доступа к информации включают систему доступа к открытой для общественности информации через интернет, текущую систему запросов по доступу к информации и специфические правила **REACH** по защите конфиденциальной бизнес информации.

Виды химической продукции в зоне действия REACH

В зону действия **REACH** попадают все химические вещества, которые производятся, импортируются, вводятся на рынок или используются внутри Европейского Союза как сами по себе, так и в смесях или в изделиях. Так, в соответствии с **REACH**, а также законодательством ЕС с 1967 года и Гармонизированной на Глобальном Уровне Системой Классификации и Маркировки Химикатов ЕЭК ООН (**GHS** – Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals), *металлы* являются химическими веществами и соответственно подлежат обязательной регистрации. При этом минералы и руды исключаются из требований к регистрации, если они не подвергаются химическим превращениям. *Сплавы* относятся к смесям в рамках **REACH**, хотя свойства таких смесей не всегда напрямую соответствуют свойствам ее компонентов. В качестве смесей сплавы не придется регистрировать, но их компоненты металлы должны быть зарегистрированы, если они производятся или импортируются в объеме больше одной тонны. *Стекломасса* (производимая в процессе изготовления стекла) является смесью, хотя и специфической. Те вещества в стекломассе, которые являются минералами и не подвергаются химическим превращениям, не подлежат регистрации производителями или импортерами. Другие используемые вещества, такие как глазуровочные средства, красящие или обесцвечивающие агенты, смазочные материалы и т.д., должны быть зарегистрированы. Стекло становится изделием тогда, когда

ему придают окончательную форму (например, бутылка), но остается смесью, если его охладил до стекломассы, предназначенной для дальнейшей обработки. *Полимеры* исключены из процедуры регистрации и оценки, но они все же могут подвергаться процедуре выдачи разрешений и запрещению. Однако, вещества, используемые как *мономеры*, которые производятся или импортируются в количестве **более 1 тонны**, должны быть зарегистрированы, при этом в рамках требуемой Оценки Химической Безопасности (**CSA** - Chemical Safety Assessment) для этих веществ может потребоваться оценка риска для таких категорий их использования как производство и использование полимера.

Категории веществ, подлежащих обязательной процедуре оформления разрешения на производство и использование

Для веществ, которые характеризуются особо опасными свойствами (**SVHC** - Substances of Very High Concern), необходимо пройти процедуру получения разрешений на их производство и использование. К **SVHC** Статья 56 Положения относит следующие категории химических веществ:

- канцерогены;
- мутагены;
- вещества, токсичные для репродуктивной системы;
- стойкие, способные к накоплению в биологических объектах и токсичные вещества;
- вещества, характеризующиеся особенной стойкостью и способностью к бионакоплению;
- вещества, которые по уровню опасности соответствуют таковому вышеуказанных соединений, в частности, такие как «разрушители» эндокринной системы, по которым существует научно обоснованное доказательство их вероятного серьезного воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

Химические вещества, выведенные из-под действия REACH

Ряд веществ полностью выведен из-под действия **REACH**, а некоторые

исключены из отдельных положений нового Регламента. Согласно Статье 2 Положения по **REACH** полностью исключены радиоактивные вещества; вещества, находящиеся под таможенным надзором во временном хранении, в свободной зоне или в пути; не изолируемые в процессе производства промежуточные продукты, и отходы. Кроме того, данное Положение не применимо к опасным веществам и их смесям во время их железнодорожных, автомобильных, морских, водных и воздушных перевозок. Также к веществам, которые не подчиняются требованиям отдельных положений **REACH**, относятся полимеры, медицин-ские продукты для использования в здравоохранении и ветеринарии и косметические продукты. Продукты питания выведены из-под действия **REACH**, поскольку их нельзя отнести к веществам, смесям или изделиям. Таким образом, **REACH** накладывает определенные обязательства на всех производителей, импортеров, дистрибьюторов и последующих потребителей химической продукции, находящихся далее по производственной цепочке, внутри Европейского Союза, а также на *«только представителей»*, учрежденных в Европейском Союзе производителями третьих стран, экспортирующими свою продукцию на европейский рынок. Это связано с тем, что производители стран, не входящих в ЕС, напрямую не относятся к программе **REACH**, но они могут назначать своих представителей в Сообществе (*«только представитель»*), которые будут регистрировать их продукцию, экспортируемую в ЕС, неся при этом юридическую ответственность по выполнению всех обязательств импортеров в рамках **REACH**. Необходимо отметить, что не-ЕС производитель имеет свободу выбора, назначить ли *«только представителя»* или позволить импортеру регистрировать его продукцию. Назначая *«только представителя»*, производитель получает больший контроль над регистрационным процессом и избегает необходимости

раскрывать потенциально засекреченную информацию импортеру. Также и для ЕС импортеров назначение *«только представителя»* не-ЕС производителем имеет свои преимущества. В этом случае импортер будет освобожден от его обязательства в рамках программы **REACH** действовать как лицо, подающее заявление о регистрации, и будет расценен как последующий потребитель. *«Только представитель»* не-ЕС производителя наряду с импортером вещества, произведенного не-ЕС предприятием, должны будут совместно с другими ЕС производителями, импортерами или *«только представителями»* вносить на рассмотрение информацию об опасности вещества. Они могут также принять решение о совместном представлении Отчета по Химической Безопасности вещества (**CSR** – Chemical Safety Report).

Наибольшее же количество требований нового Регламента напрямую относится к производителям и импортерам веществ. Они должны будут предоставлять данные по свойствам веществ, проводить Оценку Химической Безопасности и принимать меры по управлению рисками от их воздействия. Последующие по технологической цепочке потребители этих химических веществ будут снабжаться информацией по их безопасности, которой и должны будут следовать во время обращения с веществами. Кроме того, эти потребители в свою очередь должны будут убедиться, что последующие пользователи их продукции обладают всей полнотой информации, необходимой для безопасного использования. При наличии такой категории вещества, которая не была включена в первоначальную регистрацию, новые категории применения или меры по снижению риска должны быть представлены в Агентство (при объеме используемого вещества **более 1 тонны**). Дистрибьюторы также должны предоставлять информацию по химической безопасности веществ, которых они продают.

При оценке риска производители и импортеры должны учитывать категории

использования, указанные их потребителями. Однако потребители продукции по желанию могут сохранить информацию конфиденциальной и провести данную процедуру самостоятельно. Для потребителей, использующих вещества в количестве **менее 1 тонны в год**, нет необходимости представлять Отчет по Безопасности Химического вещества.

В результате средние и малые предприятия, которые относятся к производителям, будут пользоваться некоторыми преимуществами, созданными системой **REACH**:

- исключение из требований по регистрации для веществ, производимых в объеме ниже 1 тонны;
- снижение требований к веществам, производимым в малых объемах (регистрационный порог – 1 тонна в год на производителя/импортера; обычно только *in vitro* тестирование для веществ, производимых в пределах 1-10 тонн в год);
- снижение административной нагрузки и стоимости за счет частичного распределения между предприятиями, подающими заявление на регистрацию, во время пререгистрации;
- снижение размера взносов;
- поощрение образования консорциумов, что позволит сэкономить значительное количество денег за подготовку досье за счет разделения стоимости;
- усиление требований к передаче данных по тестированию на животных или других данных.

В декабре 2003 года президентом

Российской Федерации были утверждены «Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности РФ на период до 2010 года и дальнейшую перспективу». Кроме того, российские промышленные предприятия, обменивающиеся продукцией со странами Европы, должны будут соблюдать те же сроки и требования в обращении с химическими веществами, что и европейские производители.

А именно, в связи со вступлением в силу REACH с 1 июня 2007 года промышленникам, в том числе и российским, предстоит преодолеть следующие этапы:

1 июня 2008 года – пререгистрация «существующих» веществ, начало действия форумов по обмену информацией о веществах, начало регистрации новых веществ, начало процедуры оценки и разрешения;

1 декабря 2008 года – начало регистрации для «существующих» веществ, не участвовавших в пререгистрации;

1 июня 2009 года – начало действия новых ограничений по опасным веществам;

1 декабря 2009 года – первый предельный срок идентификации потребителем его использования «существующего» вещества;

1 декабря 2010 года – начало инвентаризации классификации и маркировки;

1 декабря 2010 года – первый предельный срок регистрации для «существующих» веществ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Соколовский, В. Г. REACH : новый законодательный регламент Евросоюза / В. Г. Соколовский, Е.В. Манцева // Экология производства. – 2007. – № 7. – С. 81-85.
2. http://www.europarl.europa.eu/news/expert/tous_les_background/default/default_en.htm
3. http://www.europarl.europa.eu/news/public/story_page/064-1169-345-12-50-911-20061207STO01168-2006-11-12-2006/default_en.htm.
4. www.ecovostok.ru.
5. www.ruschemunion.ru.

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛХЛОРИДА

**Л.М. Карташов, *А.А. Коблов, Д.В. Ткач*

** ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез»*

Проведена эколого-экономическая оценка различных методов переработки хлорорганических отходов производства винилхлорида. Наиболее перспективным в настоящее время представляется метод каталитического гидродехлорирования. Метод отличается низкими капитальными затратами и расходами на переработку.

В настоящее время рынок поливинилхлорида (ПВХ) России еще очень далек от насыщения [1]. Потребление ПВХ растет в первую очередь благодаря активно развивающейся строительной индустрии. Производители ПВХ, сознавая дефицит этого полимера на внутреннем рынке, намерены существенно наращивать мощности по его производству с одновременным увеличением выпуска винилхлорида (ВХ) – мономера для получения ПВХ [2]. Планируется также создание новых комплексов ВХ-ПВХ [3].

Производство ВХ-ПВХ сопровождается образованием хлорорганических отходов, получающихся преимущественно при производстве ВХ. В современных производствах ВХ образуется около 35 кг хлорорганических отходов при получении 1 тонны товарного ВХ. При планируемом увеличении производства ПВХ к 2010г до 1.1 млн. т/год может образовываться 35-39 тыс. тонн хлорорганических отходов.

Особенностью хлорорганических отходов производства ВХ является то, что основные их компоненты являются ксенобиотиками, то есть соединениями, не имеющими аналогов в природе, с выраженными канцерогенными свойствами и способностью к аккумуляции в пищевых цепочках. Ввиду этого необходимо полностью утилизировать эти отходы.

Имеющиеся на отечественных предприятиях мощности по утилизации хлорорганических отходов не позволяют перерабатывать даже объем отходов, образующийся при современном уровне производства ВХ, что не позволяет расширять производство ВХ-ПВХ. К

сожалению, в ряде случаев имеет место захоронение отходов, что наносит непоправимый вред окружающей среде. В связи с этим для обеспечения наращивания выпуска ВХ и ПВХ необходимо введение новых или расширение действующих мощностей по утилизации хлорорганических отходов.

В мировой и отечественной практике отходы производства ВХ в основном утилизируются методом термообезвреживания (сжигания) и в результате теряется углеродная составляющая отходов в виде CO_2 и имеет место загрязнение атмосферы продуктами сгорания. Диоксид углерода, согласно Киотскому протоколу, вступающему в силу в 2008 году, считается парниковым газом, и его выбросы должны быть ограничены. В перспективе может появиться проблема штрафов за выбросы CO_2 , в том числе с установки сжигания. Процесс термообезвреживания протекает при высокой температуре ($>1200^\circ\text{C}$) и характеризуется высокой коррозионной активностью среды. Образующаяся в процессе соляная кислота часто не находит применение. Кроме того, в кислородосодержащей среде имеет место образование высокотоксичных хлордиоксинов и оксидов азота. Стоимость сжигания отходов достаточно высока, и составляет от 3 до 6 тыс. руб. за утилизацию тонны отходов.

Существует ряд альтернативных сжиганию технологий утилизации хлорорганических отходов производства ВХ, имеющих свои преимущества и недостатки, которые обсуждены в ряде работ [4, 5].

Каталитическое окисление отходов [6] позволяет снизить температуру процесса, но проблемы потери углеродной составляющей отходов, выброса диоксида углерода и возможность образования хлордиоксинов в кислородсодержащей среде остаются.

Наиболее перспективными являются методы переработки отходов в целевые продукты, которые можно использовать в органическом синтезе [7].

В промышленности используется метод переработки хлорорганических отходов в перхлорэтилен высокотемпературным хлорированием. Возможна также реализация технологии получения трихлорэтилена и перхлорэтилена методом каталитического хлорирования и окислительного хлорирования [4, 7]. Однако рынок хлорорганических растворителей (трихлорэтилена и перхлорэтилена) ограничен и практически заполнен, что не позволяет рассчитывать на расширение использования указанных методов для переработки от расширяемых или вновь создаваемых производств ВХ.

Разработаны технологии плазмохимической и электрохимической переработки хлорорганических отходов, приводящие к получению ацетилена, этилена, технического углерода и хлористого водорода. Принципиально с использованием этих технологий можно полностью утилизировать отходы производства ВХ, а из ацетилена, этилена и хлористого водорода организовать производство хлорорганических продуктов, в том числе ВХ. Однако высокий расход электроэнергии (2-3 тыс. кВтч на тонну перерабатываемых отходов) и сложность схемы разделения продуктов не позволяет конкурировать этим методам с термическим окислением (сжигание) отходов.

В настоящее время наиболее перспективной для переработки хлорорганических отходов представляется технология каталитического гидродехлорирования. Эту технологию, разработанную ООО НИИЦ «Синтез», возможно, использовать при расширении производства ВХ. Этот метод

обеспечивает экологическую безопасность переработки отходов. Процесс гидродехлорирования протекает в восстановительной среде, что полностью исключает возможность получения хлордиоксинов и парниковых газов (CO_2). Процесс проводится при относительно низкой температуре (200-300 °С) с использованием промышленных катализаторов гидрирования (палладиевые, никель-хромовые) и водорода.

ООО НИИЦ «Синтез» разработаны два варианта проведения процесса. Гидродехлорирование в избытке водорода приводит к полному обесхлориванию компонентов отходов и образованию смеси углеводородов и HCl . Хлористый водород удаляется из смеси адсорбцией водой с получением соляной кислоты, а смесь углеводородов и водорода используется в качестве топлива. Таким образом, как углеродная, так и хлорная составляющая отходов используются.

Еще более привлекательным представляется вариант селективного ведения процесса гидродехлорирования за счет подбора катализатора и оптимизации условий проведения процесса. При селективном гидродехлорировании удастся добиться 90% (и выше) избирательности получения этилена из полихлоридов C_2 , составляющих основу хлорорганических отходов производства ВХ. Смесь этилена и хлористого водорода может быть направлена в производство ВХ и использована для синтеза дихлорэтана.

Недостатком процесса является необходимость подачи в процесс отходов, не содержащих кокса и смолистых соединений. Ввиду этого жидкие отходы производства ВХ предварительно «осветляются» и испаряются на специальном узле. Схема процесса гидродехлорирования представлена на рис. 1. В процесс гидродехлорирования направляются жидкие отходы, в которых содержится более 95% хлорорганических отходов производства, утилизация которых и сдерживает наращивание выпуска ВХ.

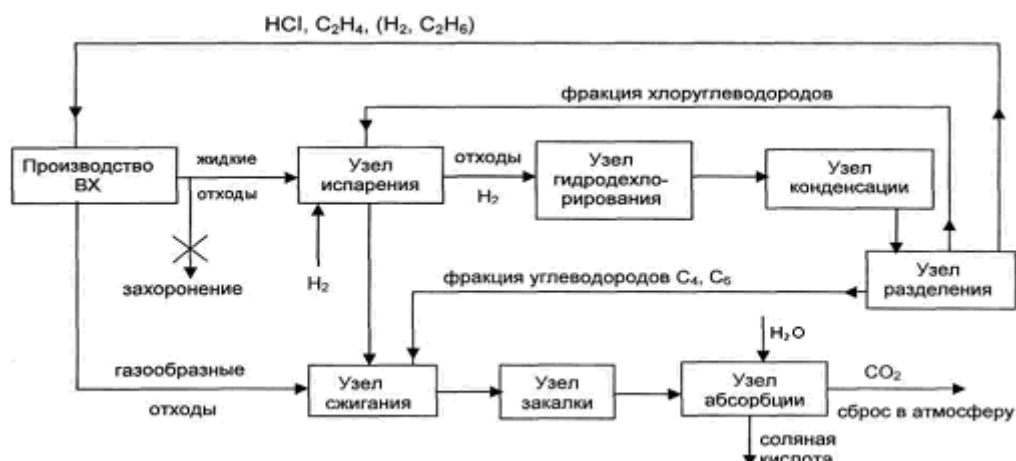


Рис. 1. Принципиальная схема процесса гидродехлорирования отходов со стадией термического обезвреживания.

Продукты гидродехлорирования охлаждаются, в результате чего из них конденсируются непрореагировавшие хлоруглеводороды и относительно высококипящие побочные продукты, а смесь HCl и этилена направляются в производство ВХ. Смесь содержит избыточный водород, подаваемый в процесс гидродехлорирования, а также незначительное количество этана, используемого для получения дихлорэтана – полупродукта синтеза ВХ.

Жидкие отходы с узла разделения, содержащие непрореагировавшие хлоруглеводороды, возвращаются на узел испарения. На этот же узел сжигания направляются вторичные отходы с узла испарения хлорорганических отходов производства ВХ.

Вывод на сжигание определяется работой узла испарения и количеством хлоруглеводородов C_4 и C_6 , содержащихся в отходах.

Возможно осуществление процесса гидродехлорирования при практически полной конверсии хлорорганических компонентов отходов без их рецикла на узел испарения.

В результате протекания процесса гидродехлорирования хлоруглеводородов C_4 и C_6 , содержащихся в отходах, образуются углеводороды C_4 и C_6 . Фракция этих углеводородов с узла разделения направляется на узел сжигания.

Такое построение схемы позволяет полностью перерабатывать отходы производства ВХ с использованием

существующих на предприятии узлов термической переработки отходов.

Катализатор процесса гидродехлорирования характеризуется высоким уровнем стабильности. Использование эксперсс-методики оценки стабильности позволяет предполагать его работу без регенерации в течение не менее 1 года. В случае необходимости регенерация катализатора осуществляется пропуском водорода при повышенной температуре.

Внедрение на производствах ВХ узла гидродехлорирования отходов может позволить существенно увеличить возможности предприятий по переработке отходов этого производства. При существующей мощности узлов сжигания переработки отходов в комплексе гидродехлорирование-сжигание переработку отходов можно увеличить в несколько раз и полностью отказаться от захоронения отходов. Газообразные отходы производства винилхлорида, содержащие хлорорганические соединения в небольшой концентрации можно перерабатывать как на стадии гидродехлорирования, так и сжигания.

Таким образом, в случае внедрения технологии гидродехлорирования производства ВХ становится значительно менее отходными, и появляются предпосылки к увеличению выпуска ВХ и ПВХ.

При работе стадии гидродехлорирования количество выводимых на сжигание отходов уменьшится примерно в 5 раз с соответствующим таким же

уменьшением сброса парниковых газов в атмосферу.

Очень существенным в условиях эксплуатации процесса гидродехлорирования является в 2-3 раза меньшее (по сравнению с процессом сжигания) потребление оборотной воды и отсутствие потребления высококачественной воды для получения соляной кислоты.

В условиях ограниченного спроса на соляную кислоту переработка отходов с получением востребованного хлористого водорода значительно предпочтительнее.

Проблему переработки отходов от наращиваемых производств винилхлорида можно решить за счет создания новых мощностей по термическому обезвреживанию. Однако создание комплекса переработки отходов методом гидродехлорирования с использованием существующих установок термообезвреживания значительно эффективнее по ряду причин. Некоторые из достоинств метода гидродехлорирования отражены выше. Следует отметить, что создание узла гидродехлорирования для переработки отходов от производства ВХ 400

тыс. т/год оценивается в 50-60 млн. руб., в то время как введение в строй установки термообезвреживания потребует капитальных затрат в 150-200 млн. руб. Кроме того, переработка отходов в комплексе гидродехлорирование-сжигание обойдется значительно дешевле, чем на установке термообезвреживания. В настоящее время затраты на переработку тонны хлорорганических отходов методом сжигания на различных предприятиях значительно колеблются и составляют 3 – 6 тыс. руб.

В табл. 1 приведены ориентировочные затраты на переработку отходов производства ВХ методом гидродехлорирования, статьи расходов которые приняты по усредненным показателям ряда предприятий.

Затраты на переработку тонны отходов методом термообезвреживания (сжигания) оценены в 4448 руб.

Ориентируясь на данные табл. 1, затраты на переработку 14 тыс. тонн отходов от производства 400 тыс. тонн ВХ можно оценить в 27.8 млн. руб. ($14000 \cdot 1985.4$).

Таблица 1. Затраты на переработку тонны хлорорганических отходов в комплексе гидродехлорирование-сжигание.

№	Статьи расходов	Ед. изм.	Цена (тариф), руб.	Каталитическое гидродехлорирование	
				Кол-во	Сумма, руб.
1	Энергия всех видов – в т.ч. электроэнергия	кВтч	0.36	150.00	54.00
2	Пар	Гкал	315.00	0.18	56.70
3	Вода оборотная	тыс. м ³	364.00	0.050	18.20
4	Азот	тыс. м ³	654.00	0.030	19.62
5	Водород	т.	92.00	0.2	18.40
6	Холод -350 °С	Гкал	1542.00	0.07	108.00
7	Заработная плата с начислениями	руб.	-	-	260.00
8	Амортизация оборудования	руб.	-	-	160.71
9	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования	руб.	-	-	53.57
	Итого без учета сжигания	руб.	-	-	749.20
10	Сжигание непереработанных отходов	т.	4448.50	0.281	1250.00
11	Итого с учетом сжигания	руб.	-	-	1985.40

При переработке указанного количества отходов может быть получено с узла гидродехлорирования 8.8 тыс. т/год HCl и 2.2 тыс.т/год этилена. Использование их в производстве ВХ при оптовой цене на этилен 14 тыс. руб./т и HCl – 1100 руб./т позволяет предприятию сэкономить 41.1 млн. руб. в год.

Учитывая затраты на переработку отходов (27.8 млн. руб.), годовой прирост прибыли предприятия может составить 13.3 млн. руб. (41.1-27.8).

В этих условиях срок окупаемости капитальных вложений (60 млн. руб.) на создание узла гидродехлорирования составит около 4.5 лет (60:13.3).

Таким образом, внедрение технологии гидродехлорирования отходов на производствах ВХ позволяет:

- полностью переработать весь объем отходов от действующих производств ВХ
- предотвратить захоронение жидких

хлорорганических отходов и загрязнение ими окружающей среды

- уменьшить выбросы парниковых газов (CO₂)

- создать условия для расширения производства ВХ-ПВХ

- существенно снизить затраты на переработку отходов

- снизить расходные коэффициенты по этилену и хлору на производстве ВХ за счет использования продуктов, полученных при гидродехлорировании.

Очевидно, внедрение новой технологии будет сопровождаться и положительным социальным эффектом, который выразится в увеличении занятости (новые рабочие места в связи с расширением производства ВХ и ПВХ), а также сокращение онкологических заболеваний и заболеваний нервной и эндокринной систем в связи с полной утилизацией отходов производства ВХ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. <http://www.Plastinfo.ru> (http://plastinfo.ru/information/news/3092_18.12.2006).
2. Евразийский химический рынок. – 2006. – № 7. – С. 35, 38.
3. The Chemical Journal. – 2006. – № 5. – С. 5, – № 7-8. – С. 62.
4. Трегер, Ю. А. Проблема переработки отходов хлорорганических производств и метод ее решения / Ю. А. Трегер, Л. М.Карташов // Российский химический журнал. – 1998. – № 6. – С. 58-66.
5. Занавескин, Л. Н. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов / Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов, Ю. А.Трегер // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 7. – С. 667-675.
6. Аверьянов, В.А. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов / В. А. Аверьянов, Л. Н.Занавескин, О. А.Конорев // Химпром. – 2002. – № 2. – С.3 - 19
7. Разработка и внедрение безотходных и малоотходных технологий / Л. М. Карташов [и др.] // Научные труды НИИ «Синтез». – М., 1996. – С.233-285.

КЛОНИРОВАНИЕ И ЭКСПРЕССИЯ В *ESCHERICHIA COLI* ГЕНОВ А- И В-СУБЪЕДИНИЦ РИЦИНА В СОСТАВЕ ХИМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ С ГЕНОМ ДИГИДРОФОЛАТРЕДУКТАЗЫ

*М.А. Грачева, *З.М. Галушкина, *Н.Н. Полетаева,

*Л.В. Верховская, *В.Г. Лунин, В.И. Швец

*ГУ НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН

В *Escherichia coli* клонированы и экспрессированы химерные конструкции RTA-DHFR и RTB-DHFR, состоящие из генов А- и В-субъединиц рицина (RTA и RTB) и гена дигидрофолатредуктазы (DHFR). Установлено, что антигенные свойства RTA и RTB в составе химерных белков RTA-DHFR и RTB-DHFR сохраняются.

Рицин – сильнодействующий токсин растительного происхождения, содержащийся в большом количестве в семенах клещевины (*Ricinus communis*). Он представляет серьезную опасность из-за возможности его использования в качестве химического оружия [1, 2]. Кроме того, следы рицина могут присутствовать в касторовом масле, используемом в медицине. Летальная доза рицина для человека при пероральном введении составляет 3 – 5 мкг/кг [3].

На сегодняшний день не существует препаратов для профилактики и лечения отравления рицином, в связи с чем чрезвычайный интерес представляет создание эффективной и безопасной вакцины. Кроме того, большой практический интерес представляет разработка тест-системы для экспресс-индикации рицина, например, на основе ИФА. Производство вакцин и тест-систем требует получения антигенов рицина, а также антител к нему.

Рицин является гликопротеином, белковая часть молекулы которого построена из двух субъединиц – каталитической А-субъединицы (RTA, Ricinus Toxin A-chain) и лектиновой В-субъединицы (RTB, Ricinus Toxin B-chain), соединенных одной дисульфидной связью. RTA (34 кДа) – высоко активная N-гликозидаза, отщепляющая аденин в 28S-рРНК эукариот. В результате отщепления аденина рибосома утрачивает способность связывать факторы элонгации, что ведёт к блокированию синтеза новых белков, и вызывает апоптоз

и гибель эукариотических клеток. RTB (32 кДа) – лектин, выполняющий транспортные функции, связывающийся с концевыми остатками D-галактозы и N-ацето-галактозамина углеводных цепей рецепторных гликопротеинов и гликолипидов поверхности эукариотической клетки и обуславливающий эндоцитоз и дальнейший транспорт токсина [4, 5].

Работа с нативным рицином для производства вакцин и тест-систем крайне сложна ввиду его высокой токсичности. Следует отметить, что RTA и RTB по отдельности значительно менее токсичны, чем нативный рицин, и при этом они сохраняют антигенные свойства нативного рицина при проведении иммунохимических реакций. Поэтому перспективным подходом для решения проблемы токсичности является получение рекомбинантных RTA и RTB.

Ранее уже были предприняты попытки получения рекомбинантных RTA [6, 7] и RTB [8, 9]. При этом исследователи сталкивались с нестабильностью, низкой растворимостью, склонностью к агрегации полученных продуктов, а также с их токсичностью и низким уровнем экспрессии. Эти трудности решали как введением мутаций в последовательности рекомбинантных RTA и RTB, так и получением этих белков в составе химерных белков с белками-носителями и с сигнальными последовательностями.

Для увеличения уровня продукции рекомбинантных белков в генной инженерии часто применяют технологию слитых (химерных) белков, в основе

которой лежит подход, основанный на соединении в одной рамке трансляции двух генов – гена белка-носителя и гена исследуемого продукта. Эта технология позволяет получать рекомбинантные белки, устойчивые к протеолизу и другим факторам, мешающим эффективной продукции белка в клетках штамма-продуцента [10]. В настоящее время в качестве белка-носителя широко используют мышиную дигидрофолатредуктазу (DHFR). Известно, что DHFR не влияет на антигенные свойства полученных в слиянии с ней антигенов, а также увеличивает их иммуногенность [11]. При этом DHFR, сама по себе, обладает низкой иммуногенностью.

Целью данной работы являлось клонирование последовательностей, кодирующих рекомбинантные химерные

белки RTA-DHFR и RTB-DHFR, включающие в свой состав полно-размерные RTA и RTB, соответственно, а также белок-носитель DHFR, экспрессия этих последовательностей в *E. coli* и исследование антигенных свойств полученных белков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Конструирование плазмид pRTA и pRTB и их экспрессия в E. coli. На начальном этапе работы были получены генно-инженерные конструкции (плазмиды) pRTA и pRTB (рис. 1), содержащие в своем составе нуклеотидные последовательности, кодирующие полно-размерные RTA и RTB. Нуклеотидные последовательности pRTA и pRTB были подтверждены секвенированием.

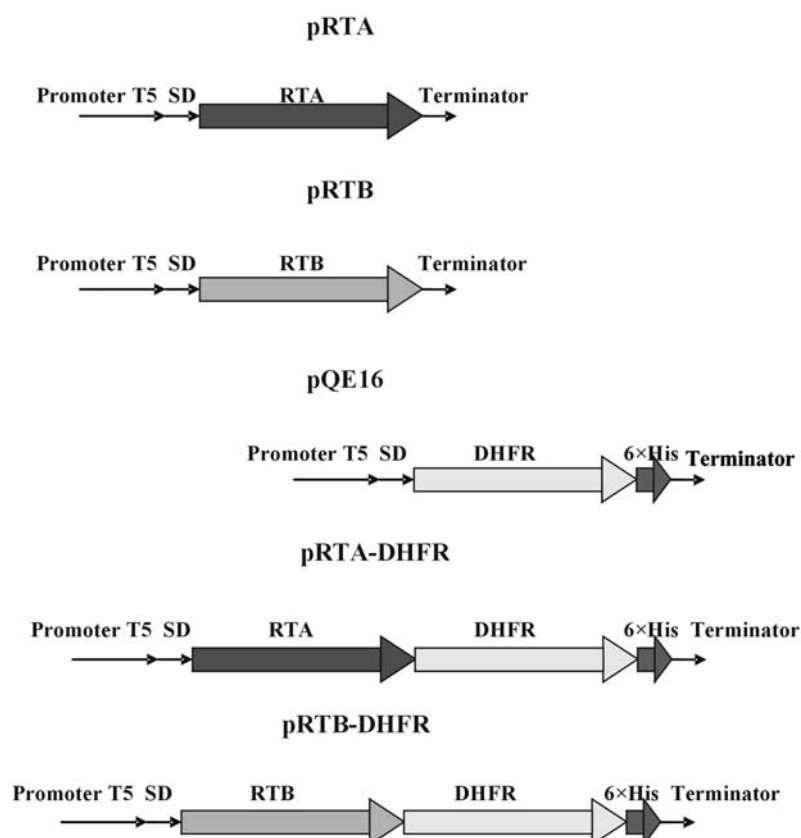


Рис. 1. Генно-инженерные конструкции pRTA, pRTB, pQE16, pRTA-DHFR, pRTB-DHFR. Promoter T5 – промотор бактериофага T5; SD – последовательность Шайна-Дальгарно; RTA – нуклеотидная последовательность, кодирующая А-субъединицу рицина; RTB – нуклеотидная последовательность, кодирующая В-субъединицу рицина; DHFR – нуклеотидная последовательность, кодирующая мышиную дигидрофолат-редуктазу, 6×His – нуклеотидная последовательность, кодирующая аминокислотную последовательность, состоящую из шести остатков гистидина. Terminator – терминатор транскрипции.

Анализ результата экспрессии генов, кодирующих RTA и RTB, в *E. coli* при помощи электрофореза в 10% полиакриламидном геле в присутствии додецилсульфата натрия (ДСН-ПААГ) не показал появления белковых полос ожидаемого молекулярного веса (≈ 34 кДа и ≈ 32 кДа). Возможно, отсутствие видимой экспрессии связано с протеолизом чужеродных для *E. coli* белков RTA и RTB.

Конструирование плазмид pRTA-DHFR и pRTB-DHFR. С целью увеличения уровня продукции антигенов RTA и RTB было решено применить технологию химерных белков, с использованием DHFR в качестве белка-носителя. DHFR содержит гидрофобные области, которые способствуют образованию телец включения при синтезе химерных белков в цитоплазме клеток *E. coli*. Тельца включения представляют собой водонерастворимые обособленные компартменты, препятствующие Действию протеолитических ферментов [11].

Для получения химерных белков RTA-DHFR и RTB-DHFR использовали экспрессионную плазмиду pQE16 фирмы QIAGEN. Особенность этой плазмиды состоит в том, что она уже содержит последовательность, кодирующую в одной рамке считывания DHFR и пептид из шести аминокислотных остатков гистидина (6×His) на С-конце DHFR. Эта плазмида позволяет получать антигены в составе химерных

белков с DHFR, очистку которых можно производить в одну стадию с помощью металлохелатной хроматографии, на колонке с сорбентом, содержащим комплекс Ni^{2+} –нитрилотриуксусная кислота (Ni-NTA). Последовательность 6×His обеспечивает высокоэффективное аффинное связывание рекомбинантных химерных белков с Ni-NTA-содержащими сорбентами, способствуя, таким образом, высокой технологичности получения этих химерных белков. Было показано, что последовательность 6×His не снижает биологической активности экспрессируемых белков и сама по себе обладает низкой иммуногенностью [11].

В результате были созданы генно-инженерные конструкции pRTA-DHFR и pRTB-DHFR, содержащие в своем составе нуклеотидные последовательности, кодирующие химерные белки RTA-DHFR и RTB-DHFR, состоящие из полноразмерных RTA и RTB, соответственно, и DHFR (рис. 1). Нуклеотидные последовательности pRTA-DHFR и pRTB-DHFR были подтверждены секвенированием.

Экспрессия RTA-DHFR и RTB-DHFR в E. coli. При изучении кривых роста штаммов *E. coli* M15 [pRep4], трансформированных плазмидами pRTA-DHFR, pRTB-DHFR, pQE16 (рис. 2), наблюдали замедление роста клеток штамма M15 [pRep4, pRTA-DHFR], по сравнению с ростом клеток M15 [pRep4, pRTB-DHFR] и M15 [pRep4, pQE16].

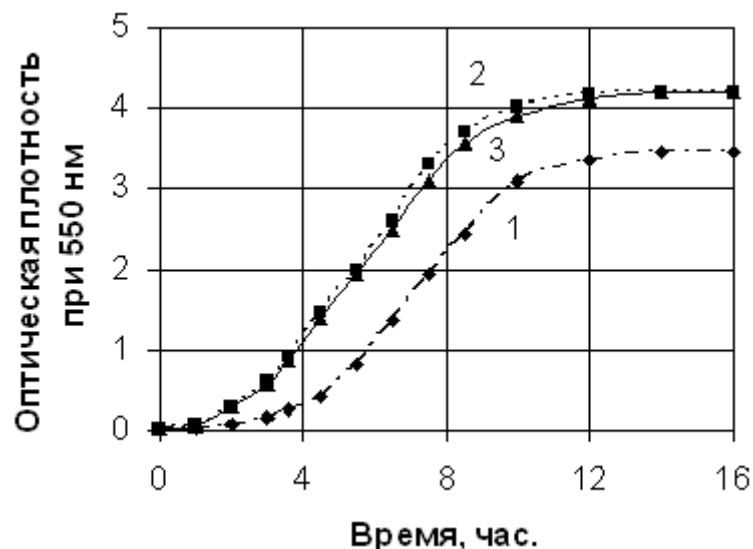


Рис. 2. Динамика роста клеток *E. coli* штаммов M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – кривая 1, M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – кривая 2 и M15 [pRep4, pQE16] – кривая 3 при 37 °C, при качании 240 об./мин, в колбах объемом 500 мл, в 100 мл среды LB.

Кроме того, наблюдали снижение выхода биомассы штамма M15 [pRep4, pRTA-DHFR] на 18% по сравнению с выходом биомассы штаммов M15 [pRep4, pRTB-DHFR] и M15 [pRep4, pQE16]. Эти факты могут свидетельствовать о токсичности для клеток *E. coli* продуцируемого штаммом M15 [pRep4, pRTA-DHFR] целевого белка RTA-DHFR, причем токсичность привносится в этот химерный белок именно доменом RTA. Замедление роста клеток наблюдали еще до добавления индуктора, что, вероятно, вызвано накоплением токсичного продукта вследствие неполной репрессии экспрессии его гена. Возможно, что в случае экспрессии нехимерного рекомбинантного RTA целевой белок просто не успевал проявить своего токсического действия на клетки из-за его мгновенного протеолиза, поэтому замедления роста клеток в том случае не отмечали, как и появления самого продукта.

Механизм токсического действия RTA-

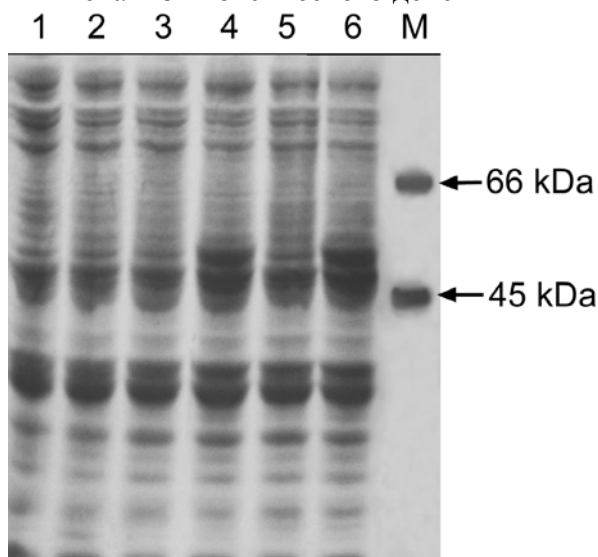


Рис. 3. Электрофореграмма белков в 10% ДСН-ПААГ с окраской Кумасси. Лизаты клеток *E. coli*:

- 1 – M15 [pRep4] – до индукции;
- 2 – M15 [pRep4] – после индукции;
- 3 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – до индукции; 4 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – после индукции;
- 5 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – до индукции; 6 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – после индукции;
- М – маркеры молекулярной массы: бычий сывороточный альбумин – 66 кДа, овальбумин – 45 кДа.

DHFR может быть связан с N-гликозилазной активностью RTA, которая, возможно, проявляется не только в клетках эукариот, где ее субстратом является 28S-pPHK, но и в клетках прокариот, где нуклеиновые кислоты более подвержены действию различных гидролизующих ферментов, так как в меньшей степени покрыты белками.

В штаммах *E. coli* M15 [pRep4, pRTA-DHFR], M15 [pRep4, pRTB-DHFR] обнаруживалось накопление белковых продуктов ожидаемой молекулярной массы (≈ 51 – 53 кДа). Уровень продукции целевых белков составлял приблизительно 5–7% от общего клеточного белка, что было выявлено при электрофорезе в 10% ПААГ (рис. 3).

В результате анализа распределения целевых белков RTA-DHFR и RTB-DHFR в клетках *E. coli* было показано, что целевые белки накапливаются в них как в виде телец включения, так и в растворимой форме, примерно в равной степени (рис. 4).

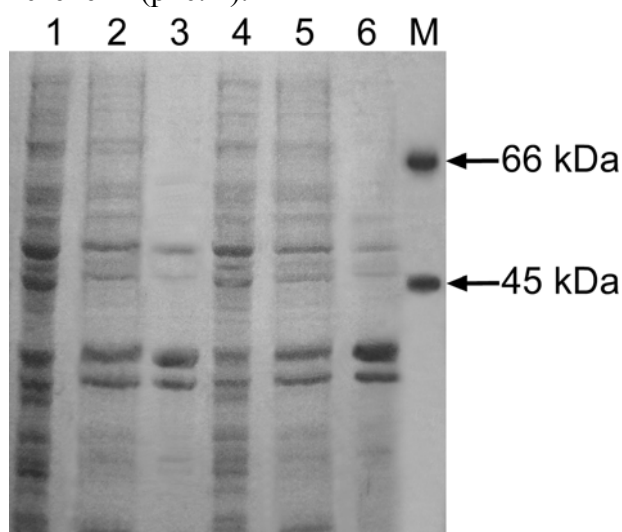


Рис. 4. Электрофореграмма белков в 10% ДСН-ПААГ с окраской Кумасси. Анализ распределения белков RTA-DHFR и RTB-DHFR в клетках *E. coli* M15.

- 1 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – лизат клеток после индукции; 2 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – растворимая фракция лизата; 3 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – нерастворимая фракция лизата;
- 4 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – лизат клеток после индукции; 5 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – растворимая фракция лизата; 6 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – нерастворимая фракция лизата;
- М – маркеры молекулярной массы: бычий сывороточный альбумин – 66 кДа, овальбумин – 45 кДа

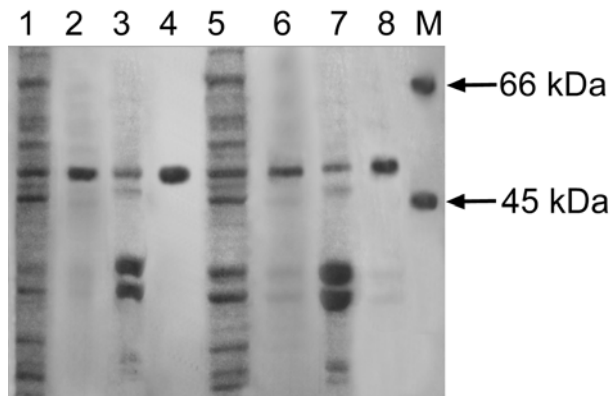


Рис. 5. Электрофореграмма белков в 10% ДСН-ПААГ с окраской Кумасси. Очистка белков RTA-DHFR и RTB-DHFR на колонке с Ni-NTA-агарозой.

1 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – растворимая фракция лизата; 2 – Очищенный белок RTA-DHFR из растворимой фракции; 3 – M15 [pRep4, pRTA-DHFR] – нерастворимая фракция лизата; 4 – Очищенный белок RTA-DHFR из нерастворимой фракции; 5 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – растворимая фракция лизата; 6 – Очищенный белок RTB-DHFR из растворимой фракции; 7 – M15 [pRep4, pRTB-DHFR] – нерастворимая фракция лизата; 8 – Очищенный белок RTB-DHFR из нерастворимой фракции; M – маркеры молекулярной массы: бычий сывороточный альбумин – 66 кДа, овальбумин – 45 кДа

Выделение и очистка RTA-DHFR и RTB-DHFR. Были получены препараты очищенных белков с концентрацией 1 мг/мл. Чистота белков RTA-DHFR и RTB-DHFR составила не менее 95% (рис. 5).

Выход белков, полученных при инкубации после индукции изопропил- β -D-тиогалактопиранозидом (ИПТГ) в течение 3 ч при 37°C, составил приблизительно 8 мг из 1 л культуры для RTA-DHFR и приблизительно 10 мг из 1 л культуры для RTB-DHFR. Увеличение времени экспрессии свыше 3 ч не способствовало увеличению выхода целевых продуктов.

Исследование антигенных свойств RTA-DHFR и RTB-DHFR. В результате иммунизации кроликов антигенами RTA-DHFR и RTB-DHFR были получены гипериммунные сыворотки. При проведении непрямого ИФА гипериммунная сыворотка, полученная в ответ на RTA-DHFR, проявляла активность в разведении 1:12800 как по отношению к исследуемому антигену RTA-DHFR, так и по отношению к контрольному антигену RTA-CBD (см. эксперимент. часть) (рис. 6).

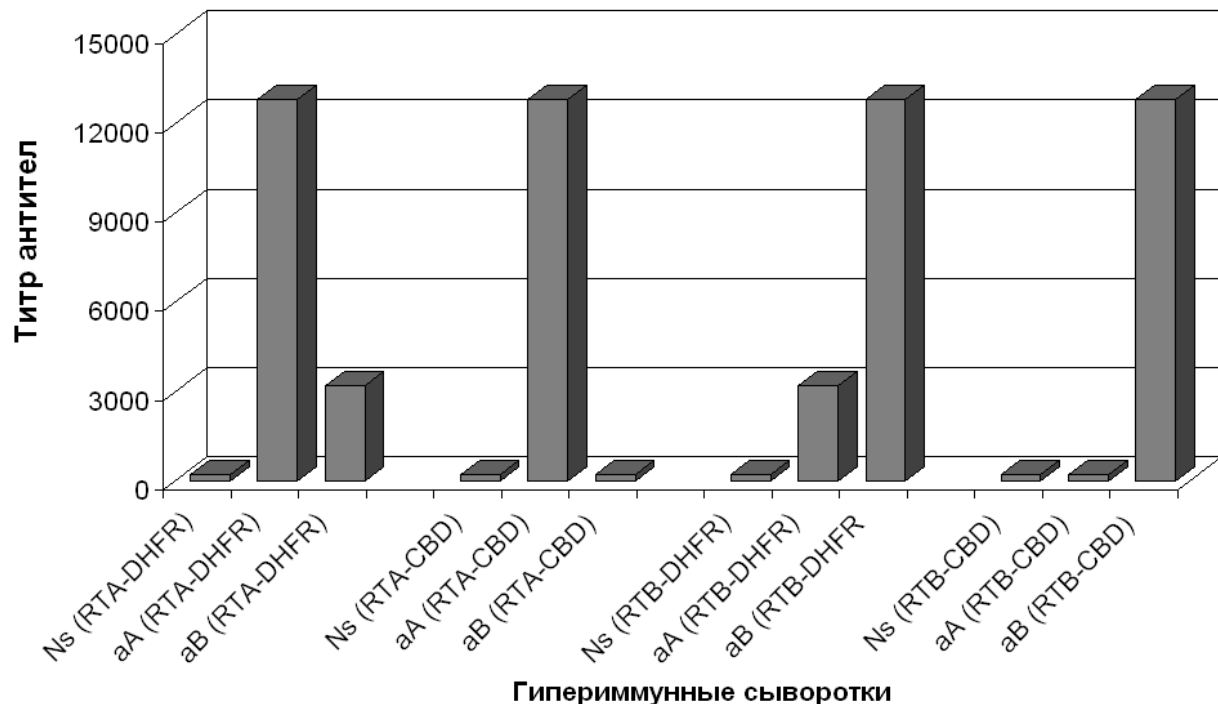


Рис. 6. Определение титра антител к RTA и RTB в гипериммунных сыворотках крови кролика методом непрямого ИФА. RTA-DHFR, RTB-DHFR и RTA-CBD, RTB-CBD – антигены, сорбированные на плашке; Ns – предиммунная сыворотка; aA – гипериммунная сыворотка, полученная в ответ на RTA-DHFR; aB – гипериммунная сыворотка, полученная в ответ на RTB-DHFR.

Гипериммунная сыворотка, полученная в ответ на RTB-DHFR, проявляла активность в разведении 1:12800 как по отношению к исследуемому антигену RTB-DHFR, так и по отношению к контрольному антигену RTB-CBD. В предиммунной сыворотке антитела к использованным антигенам отсутствовали. Наблюдали незначительную перекрестную специфичность в сыворотках, которая обусловлена присутствием в составе рекомбинантов общей структуры DHFR. Полученные результаты показали, что химерные белки RTA-DHFR и RTB-DHFR сохранили антигенные свойства, соответственно, RTA и RTB, так как гипериммунные сыворотки были специфичны как к исследуемым антигенам, так и к контрольным.

В заключение следует отметить, что не удалось получить продукции реком-

бинантных нехимерных белков RTA и RTB. Подход с применением DHFR в качестве белка-носителя позволил получить высокоэффективные штаммы-продуценты белков RTA-DHFR и RTB-DHFR. Однако, белок RTA-DHFR, по-видимому, проявляет токсичность по отношению к клеткам *E. coli*, что проявляется в замедлении их роста и снижении выхода биомассы. Антигенные свойства RTA и RTB в составе химерных белков RTA-DHFR и RTB-DHFR сохраняются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Клонирование ДНК.

Последовательность RTA получали при помощи полимеразной цепной реакции (ПЦР) на приборе «Терцик» («ДНК-технология», Россия), с использованием хромосомной ДНК клещевины в качестве матрицы, выделенной из семян клещевины согласно [12], и праймеров:

RTA-F: 5'-TTAGAGGCCATGGGCATATTCCCCAAACAATACCCAATTATAAAC-3',
RTA-R: 5'-CACTGGTCTAGATTAGGATCCAAACTGTGACGATGGTGGAGGTGCG-3'.

ПЦР проводили в следующем режиме: 5 циклов: 93 °C – 2 мин, 60 °C – 5 мин и 72 °C – 30 с; 30 циклов: 93 °C – 1 мин, 60 °C – 1 мин и 72 °C – 30 с; затем 1 цикл: 60 °C – 5 мин и 72 °C – 10 мин. Плазмиду pRTA получали встраиванием ПЦР-фрагментов последовательности RTA в экспрессионный плазмидный вектор pQE6 (Ap^r) (QIAGEN, США) при помощи эндонуклеаз рестрикции NcoI и BamHI.

N-RTB-F: 5'-TACCAACCATGGGTGCTGATGTTTGTATGGACCCTGAGCCC-3'
N-RTB-R: 5-GAGAGGTCTAGATTAGGATCCCTTAAGGCTCGGGTCCGATGCCCTCACAT-3'.

Плазмиду pNRTB получали встраиванием ПЦР-фрагментов N-концевой последовательности RTB в вектор pQE6 при помощи эндонуклеаз рестрикции NcoI и XbaI. Последовательность, кодирующую

Нуклеотидную последовательность RTB конструировали по частям, с целью убрать неудобные для дальнейшего клонирования сайты рестрикции, присутствующие в нативной ДНК, и ввести новые. Нуклеотидную последовательность, кодирующую N-концевую часть RTB с 1219 по 1982 п. н., получали методом ПЦР (режим см. выше), используя в качестве матрицы ДНК клещевины и праймеры:

C-концевую часть RTB с оптимизированными кодонами с 1956 по 2018 п. н., получали химико-ферментативным синтезом из олигонуклеотидов:

C-RTB-F1: 5'-AATTCTTAAGCAGATTATCCTGTACCCGCTGCA-3',
C-RTB-F2: 5'-TGGCGATCCGAATCAGATCTGGCTGCCGCTGTTTGGATCCTAAT-3',
C-RTB-R1: 5'-CCGGATTAGGATCCAAACAGCGGCAGCCAGATCTGAT-3',
C-RTB-R2: 5'-TCGGATCGCCATGCAGCGGGTACAGGATAATCTGCTTAAG-3'.

Для этого смесь олигонуклеотидов (по 20 пМ каждого) сначала прогревали на водяной бане в течение 10 мин при 95 °C, а потом охлаждали в течение 4 ч до 25 °C;

далее проводили лигирование при помощи ДНК-лигазы фага T4. Плазмиду pCRTB получали встраиванием C-концевой части RTB в экспрессионный плазмидный

вектор pQE6 с использованием эндонуклеаз рестрикции *EcoRI* и *Kpn2I*. Плазмиду pRTB, несущую полноразмерную последовательность, кодирующую RTB, получали из двух плазмид pNRTB и pCRTB при помощи эндонуклеаз рестрикции *EcoRI* и *AflIII*.

Олигонуклеотиды для получения RTA и RTB были спланированы на основе известной последовательности ДНК клещевины (*Ricinus communis*), представленной в банке данных GenBank под номером X03179, и синтезированы ЗАО «Синтол» (Россия, Москва).

Получение рекомбинантных плазмид и выделение плазмидной ДНК проводили согласно методам, изложенным в [13]. Для клонирования нуклеотидных последовательностей использовали штамм *E. coli* M15 [pRep4], (NaI^s , Str^s , rif^s , lac^- , ara^- , gal^- , mtl^- , F^- , recA^+ , uvr^+). Трансформацию клеток *E. coli* проводили методом электропорации согласно инструкции к электропоратору фирмы BIO-RAD (США). Бактериальные клетки культивировали при 37 °С в бактериальной среде Luria-Bertani (LB-бульон), со следующими компонентами: триптон, дрожжевой экстракт и агар (Difco, США). Твердая бактериальная среда содержала 2% агара. Для селекции штаммов применяли антибиотики – ампициллин с конечной концентрацией 150 мкг/мл и канамицин с конечной концентрацией 25 мкг/мл. Нуклеотидную последовательность плазмид определяли по методу Сэнгера [14].

Для получения плазмид pRTA-DHFR и pRTB-DHFR нуклеотидные последовательности RTA и RTB из плазмид pRTA и pRTB встраивали в экспрессионный плазмидный вектор pQE16 (Ap^r) (QIAGEN, США) при помощи эндонуклеаз рестрикции *EcoRI* и *BamHI*.

Экспрессия рекомбинантных генов. Экспрессию рекомбинантных генов проводили в штамме *E. coli* M15 [pRep4] согласно стандартным протоколам, разработанным фирмой QIAGEN (США) [11]. Бактериальные клетки выращивали в среде LB до оптической плотности, измеряемой при 550 нм, равной 0.7–0.9,

после чего индуцировали экспрессию добавлением ИПТГ до конечной концентрации 0.01 мМ. Экспрессию проводили на термостатируемой качалке при 37 °С, при 240 об./мин, в течение 3 ч. Анализ уровня продукции белков в клетке осуществляли с использованием электрофореза в 10% ДСН-ПААГ по методу Лэммли [15] с последующей окраской Кумасси R-250.

Выделение и очистка RTA-DHFR и RTB-DHFR. Культуру клеток *E. coli* осаждали центрифугированием в течение 10 мин при 4000 об./мин, осажденные клетки суспендировали в 1% растворе Тритона X-100. Далее проводили лизис клеток сначала лизоцимом с конечной концентрацией 0.01 мг/мл, затем ультразвуком. Лизат центрифугировали при 10000 об./мин в течение 10 мин и отделяли супернатант от осадка. Количественное распределение белков RTA-DHFR и RTB-DHFR в растворимой и нерастворимой фракции клеточного лизата анализировали при помощи электрофореза, как описано выше. Выделение и очистку белков RTA-DHFR и RTB-DHFR проводили как из растворимой фракции (супернатанта), так и из нерастворимой (осадка) на колонке с Ni-NTA-агарозой (QIAGEN, США) согласно [11]. Оценку чистоты полученных белков проводили с использованием электрофореза, как описано выше. Концентрацию очищенных целевых белков определяли методом Брэдфорда [16].

Исследование антигенных свойств RTA-DHFR и RTB-DHFR. Очищенными химерными белками RTA-DHFR и RTB-DHFR проводили иммунизацию кроликов. Для этого 500 мкг рекомбинантного белка в смеси с равным объемом полного адьюванта Фрейнда в фосфатно-солевом буфере (pH 7.4) вводили кроликам подкожно вдоль спины. Через 4 недели проводили повторную иммунизацию, используя неполный адьювант Фрейнда. Еще через 4 недели проводили третью иммунизацию без адьюванта внутримышечно. Сыворотку крови отбирали до иммунизации и через 10 дней после последней иммунизации.

Определение титра специфических

антител к RTA и RTB в гипериммунных сыворотках крови кроликов проводили методом непрямого иммуноферментного анализа (ИФА). Отрицательным контролем являлась предиммунная сыворотка. В качестве антигенов для сенсibilизации полистиролового микропланшета (Nunc, Дания) использовали как исследуемые химерные белки RTA-DHFR и RTB-DHFR, так и контрольные антигены – химерные белки RTA-CBD и RTB-CBD, полученные авторами ранее. В химерных белках RTA-CBD и RTB-CBD белком-носителем для RTA и RTB является целлюлозосвязывающий домен (CBD).

Сыворотки титровали методом двукратных разведений и инкубировали с

иммобилизованными на планшете антигенами. Далее проводили инкубацию с антивидовым иммунопероксидазным конъюгатом (Goat-anti-rabbit IgG-HRP, Amersham, рабочее разведение 1:5000). Для проявления реакции в лунки вносили однокомпонентную ТМБ-субстратную смесь (Sigma, США). Оптическое поглощение (ОП) окрашенного продукта пероксидазной реакции определяли на приборе iEMS Reader MF (Thermo Labsystems, Финляндия) при 450 нм. Титром антител считали обратную величину последнего разведения, в котором ОП₄₅₀ исследуемого образца сыворотки в 2 раза превышает ОП₄₅₀ в отрицательном контроле.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Антонов, Н. С. Химическое оружие на рубеже двух столетий / Н. С. Антонов. – М. : Прогресс, 1994. – С. 108–111.
2. Doan, L. G. Ricin: mechanism of toxicity, clinical manifestations, and vaccine development / L. G. Doan // J. Toxicol. Clin. Toxicol. – 2004. – Vol. 42, № 2. – P. 201–208.
3. Bigalke, H. Medical aspects of toxin weapon / H. Bigalke, A. Rummel // Toxicology. – 2005. – Vol. 214. – P. 210–220.
4. Olsnes, S. Ricin / S. Olsnes, J. V. Kozlov // Toxicon. – 2001. – Vol. 39, № 11. – P. 1723–1728.
5. Козлов, Ю. В. Рибосом-инактивирующие лектины растений / Ю. В. Козлов, О. Ю. Сударкина, А. Г. Курманова // Мол. Биол. – 2006. – Т. 40, № 4. – С. 711–723.
6. Ricin: current understanding and prospects for an antiricin vaccine / C. J Marsden [et al.] // Expert Rev. Vaccines. – 2005. – Vol. 4, № 2. – P. 229–237.
7. Improved formulation of a recombinant ricin A-chain vaccine increases its stability and effective antigenicity / J. H. Carra [et al.] // Vaccine. – 2007. – Vol. 25, № 21. – P. 4149–4158.
8. Mutational analysis of the galactose binding ability of recombinant ricin B chain / R. Wales [et al.] // J. Biol.Chem. – 1991. – Vol. 266, № 29. – P. 19172–19179.
9. The effects of N-glycosylation on the lectin activity of recombinant ricin B chain / P. T. Richardson [et al.] // Carbohydr. Res. – 1991. – Vol. 213. – P. 19–25.
10. Terpe, K. Overview of tag protein fusions: from molecular and biochemical fundamentals to commercial systems / K. Terpe // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2003. – Vol. 60, № 5. – P. 523–533.
11. Henco, K. The QIAexpressionist / K. Henco // DIAGEN GmbH, QIAGEN Inc. – 1991. – P. 1–55.
12. Дорохов, Д.Б. Быстрая и экономичная технология RAPD анализа растительных геномов / Д. Б. Дорохов, Э. Клоке // Молекулярная генетика. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 443–450.
13. Маниатис, Т. Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование / Т. Маниатис, Э. Фрич, Д. Сэмбрук. – М. : Мир, 1984.
14. Sanger, F. A rapid method for determining sequences in DNA by primed synthesis with DNA polymerase / F. Sanger, A.R. Coulson // J. Mol. Biol. – 1975. – Vol. 94, № 3. – P. 441–446.
15. Laemmli, U. K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4 / U.K. Laemmli // Nature. – 1970. – Vol. 227, № 5259 – P. 680–682.
16. Bradford, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding / M. M. Bradford // Anal. Biochem. – 1976. – Vol. 72. – P. 248–254.

ЛИТОЛИЗ *IN VITRO* НЕФРОЛИТОВ КСИДИФОНОМ И ЕГО СМЕСЯМИ С КАЛГАНОМ

Н.Г. Чабан, В.И. Букин, *Л.М. Рапопорт, *Д.Г. Цариченко

*Московская медицинская академия имени И.П. Сеченова

Изучено влияние растворов смесей калгана с ксидифоном на литолиз (растворение) мочевых камней различного состава. Предложены составы, позволяющие предотвратить осаждение ксидифона и сохранить его высокую комплексообразующую способность.

Мочекаменная болезнь (уролитиаз) была и остаётся актуальной проблемой медицины, так как является одним из распространённых заболеваний в урологии, а методы ее лечения до сих пор вызывают широкую дискуссию в медицинских кругах [1].

Изучение литолиза (растворения) нефролитов (мочевых камней) — чрезвычайно важная задача, так как может уберечь больных от хирургического вмешательства или сократить количество сеансов ДУВЛ (дистанционной ударно-волновой литотрипсии), что в свою очередь даст возможность избежать осложнений, связанных с повреждением тканей почки, развития феномена «каменной дорожки», рецидива нефролитиаза и развития острого пиелонефрита.

В патогенезе камнеобразования основным являются канальцевые поражения. В результате дистрофии эпителия почечных канальцев наступают изменения в белковом и полисахаридном обмене, которые могут, при дополнительных патеногенетических условиях, привести к образованию микролитов, каждый из которых может стать ядром (матриksom) для образования мочевого конкремента. Исследования состава мочевых камней методами рентгенофазового анализа [2] и ИК-спектроскопии [3] показали опасность развития нефролитиаза для всех функциональных органов человека, поскольку происходит обеднение состава крови, лимфы, костей и пр. такими важными для жизнедеятельности элементами как фосфор, кальций, магний, кремний и др.

Из всех опубликованных исследований состава конкрементов следует, что более чем в 50% случаев в почках встречаются оксалатные камни — кальциевые соли щавелевой кислоты.

Известно, что кальциевые поражения вызываются в основном общими факторами. Среди них передозировка витаминами А и D, интоксикация паратгормоном при первичном гиперпаратиреозе, бактериальная интоксикация при общих инфекциях и пиелонефрите и др. [4]. Частота заболеваний мочекаменной болезнью также возрастает с увеличением жесткости воды и содержания в ней кальция и магния.

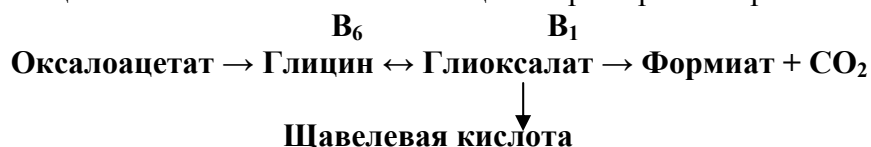
Регулирование фосфорно-кальциевого обмена осуществляется гормоном — паратгормоном, вырабатываемым околощитовидными железами. Пороговым раздражителем для околощитовидных желез служит падение уровня кальция в крови, что приводит к повышению функции желез и вызывает дополнительное выделение паратгормона, который действует на эпителии извитых почечных канальцев, снижая в них реабсорбцию неорганического фосфора. Уровень фосфора в крови понижается, что в свою очередь является пороговым раздражителем для поступления фосфора в кровь из костей. При этом происходит вымывание кальция из костей, с которым фосфор находится в химическом соединении.

В основе первичной оксалатурии лежит нарушение метаболизма глицина и глиоксиловой кислоты, наступающее вследствие ферментного блока. Это приводит к избыточному образованию и

выделению щавелевой кислоты, и в почках откладываются оксалаты кальция. У больных оксалатурией концентрация щавелевой кислоты и её солей в моче в полтора раза выше, чем у здоровых людей.

Предотвращение гипероксалурии заключается в подавлении синтеза щавелевой кислоты, удалении избытка оксалатов с мочой и поддержании их в растворённом состоянии.

Соотношение основных источников образования щавелевой кислоты в



Для литолиза оксалатных нефролитов предложен целый ряд лекарственных препаратов [1, 4, 5]. Однако даже самые эффективные из них не лишены недостатков.

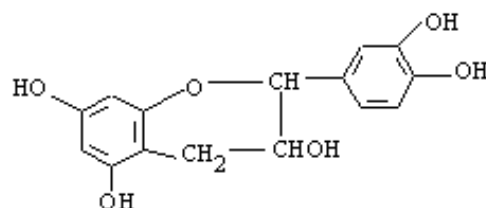
Настоящая работа посвящена литолизу (растворению) *in vitro* мочевых камней различного состава в растворах природных комплексообразователей кальция – ксидифоне и калгане. В работе использовали нефролиты больных, находящихся на лечении в урологической клинике ММА им. И.П. Сеченова. При исследовании применяли метод растворимости, рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Литолиз нефролитов изучали в растворах ксидифона и смеси ксидифона с калганом при постоянной температуре и перемешивании. Состав твердых фаз контролировали методом РФА (метод порошка). Съемку образцов осуществляли на дифрактометре типа ДРОН-1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. При индифференцировании дифрактограмм использовали данные картотек ASTM, ICDD PDF-2 и работы [3]. Результаты РФА позволили определить тип мочевых камней.

Проведенные нами предварительные исследования позволили сделать вывод, что для прогнозирования литолиза мочевых камней необходимо учитывать особенности их кристаллического строения.

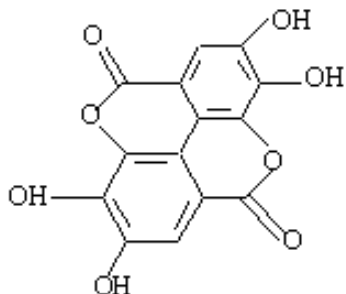
организме можно охарактеризовать следующим образом: треть за счет эндогенных механизмов, треть связана с метаболизмом аскорбиновой кислоты (цикл Кребса) и треть образуется вследствие абсорбции оксалата из кишечника в кровь. Синтез щавелевой кислоты усиливается при дефиците витаминов А, В, D, магния и особенно витамина В₆. При этом нарушается окисление глиоксиловой кислоты, образующейся при переаминировании глицина [1]:

Исследования действия препаратов блемарена, канефрона и лапчатки прямостоячей (калгана) на мочевые камни различных составов показали, что цитратная терапия (блемарен) перспективна для растворения уратных камней. Отмечено, что канефрон может быть использован для литолиза оксалатных камней, но он эффективен только для растворения нефролитов, содержащих менее 50% веввелита. Для литолиза оксалатных камней, которые чаще всего встречаются в составе мочевых камней, наиболее эффективным препаратом является лапчатка прямостоячая. Ее воздействие на камни приводит к уменьшению их массы до 40–45.5%, что в десятки раз выше, чем при использовании других литолизных средств. Наибольшие затруднения при литолизе мочевых камней вызывают оксалатные камни, содержащие более 50% веввелита.

Корни лапчатки содержат 15–30% дубильных веществ, с преобладанием конденсированных танинов, которые, в основном, представлены полимерами катехинов (флаваноло-3):



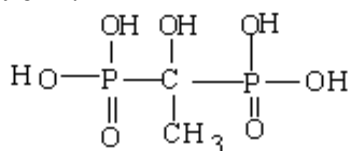
Они могут образовывать хелат с ионом Ca^{2+} по группе катехина или лейкоантоцианидинов (флавандиола-3,4), а также с сополимерами флаваноидных соединений этих двух типов. Присутствующая в лапчатке свободная эллаговая кислота тоже может образовывать комплексы с ионом кальция:



Дубильные вещества, кроме иона Ca^{2+} , могут взаимодействовать с белками, уменьшая всасываемость кальция из кишечника в кровь.

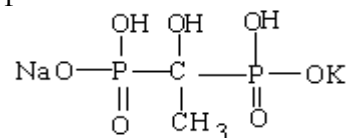
Таким образом, эффективные литогенные средства в своём составе должны иметь соединения, способные к комплексообразованию, к разрушению органической матрицы нефролита, а также обладать мочегонными свойствами.

Следует отметить, что наряду с природными веществами (например, калганом) перспективными растворителями нефролитов являются дифосфоновые кислоты:



Последние способны регулировать обмен кальция на клеточном уровне. Они обладают малой токсичностью и целенаправленным действием, что связано с их большим хемосорбционным сродством к основному неорганическому компоненту организма – гидроксиапатиту. В ряду данных кислот 1-оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ) представляет собой синтетический аналог естественного регулятора обмена кальция – пиродифосфата. Она обладает устойчивостью к химической и ферментативной деградации в условиях организма и не имеет побочных эффектов благодаря быстрому выведению через почки.

Калий-натриевая соль ОЭДФ – препарат ксидифон:



относится к группе комплексонов, обеспечивающих подавление кристаллообразования, роста и агрегации кристаллов оксалатов и фосфатов кальция в мочевыводящих путях. Он препятствует новообразованию нефролитов в почечной лоханке, мочеточнике, мочевом пузыре и облегчает прохождение камней и «песка» по мочевым путям.

Свойства ксидифона как растворителя нефролитов были изучены на мочевых камнях различной природы, например, уратах желто-кирпичного цвета с гладкой поверхностью и твёрдой консистенцией. Изучение литолиза уратных камней растворами ксидифона в моче проводили в термостате при температуре 37-37.5°C. Исходная моча имела pH 5.5. Введением ксидифона установили следующие значения pH мочи: 5.5, 6.0, 6.5 и 7.5. Измерения pH проводили с помощью универсального pH-метра марки pH-340. Мочу меняли каждые сутки. Была изучена зависимость убыли массы (ΔG) камня от времени (τ) при различных значениях pH мочи. Продолжительность эксперимента – 2 недели. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Полученные данные показали, что механизм растворения уратных камней ксидифоном имеет такой же характер, как и при использовании цитратной терапии (блемарен) [6], т. е. чем выше pH мочи, тем быстрее идёт литолиз. Ощелачивающее действие ксидифона достигается за счет гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты. При значении pH мочи, равном 7.5, на кривой растворения наблюдается максимум. Это можно объяснить тем, что при щелочной реакции мочи начинается выпадение препарата в осадок. Таким образом, для растворения уратных конкрементов оптимальным является значение pH 6.5–7.0.

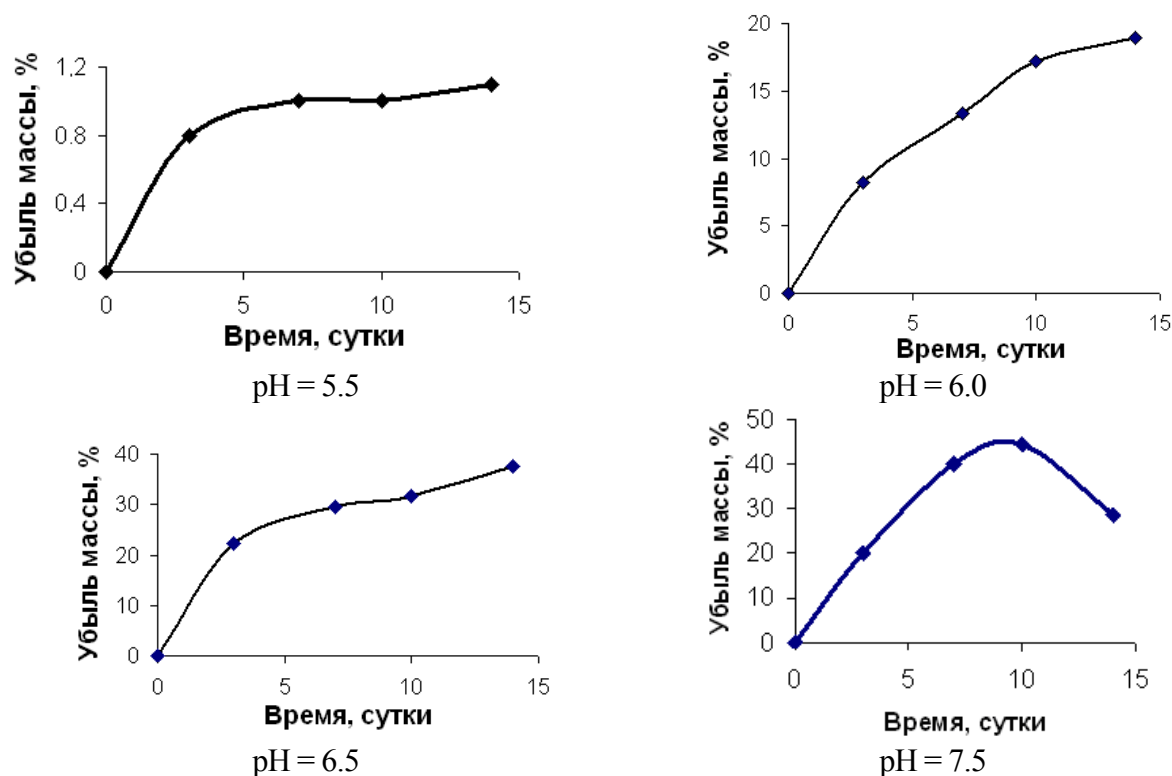


Рис. 1. Убыль массы уратных камней в зависимости от времени выдержки в присутствии ксидифона в моче при различных pH.

Изучено влияние времени воздействия растворов ксидифона на эффективность процесса растворения уратных камней. Эксперимент проводили следующим образом: в химический стакан помещали предварительно взвешенный уратный камень, заливали 50 мл мочи и добавляли 0.3 г 2% раствора ксидифона. В процессе литолиза контролировали изменение pH мочи и массу камня. Результаты представлены в табл. 1.

На основании полученных данных

можно отметить, что при литолизе уратных камней с использованием ксидифона уже в конце второй недели применения препарата идет значительное подщелачивание мочи до pH 7.3 и резкое снижение скорости литолиза. Поэтому ксидифон можно использовать не более 14 дней. Применение ксидифона более двух недель вызывает устойчивую щелочную реакцию мочи, что может вызвать появление бактерий и спровоцировать различные урологические заболевания.

Таблица 1. Литолиз уратных камней в растворе ксидифона.

Время, нед.	pH раствора	Масса камня, г	Литолиз, % от исходной массы камня
–	–	0.7050	–
1	5.5-6.8	0.4124	41.5
2	6.8-7.3	0.3622	7.1
3	7.3-7.5	0.3215	5.8

Изучение литолиза оксалатных камней в растворе ксидифона проводили на нефролитах, содержащих: веввелит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ведделит ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и их смесь в соотношении 1:3, соответственно.

Изучено также влияние времени на процесс растворения камней при различных значениях pH мочи (от 5.5 до 7.5).

Установлено, что наибольшая скорость литолиза для всех конкрементов наблюдалась при pH 6.8. За две недели убыль массы составила для: веввелита – 28-32% (3 камня), ведделита – 38-39.5% (2 камня) и смеси – 34.2% (1 камень). При этом, как и в случае уратных камней, в конце второй недели применения ксидифона наблюдается значительное

подщелачивание мочи и резкое уменьшение скорости литолиза камней.

Учитывая негативную особенность ксидифона при быстром ощелачивании мочи выпадать в осадок, нами для предотвращения этого явления использована смесь растворов калгана и ксидифона. При этом ксидифон с ионами кальция образует растворимый комплекс, а калган, в котором активной составляющей является эллаговая кислота, с одной стороны, также взаимодействует с ионами кальция, а с другой стороны, нейтрализует гидроксил-ионы, образующиеся при гидролизе ксидифона, и тем самым снижает значение pH мочи.

Таким образом, регулируя концентрацию раствора калгана, можно предотвратить выпадение в осадок ксидифона при сохранении его высокой комплексообразующей способности. При

этом возможно длительное применение ксидифона без осложнений.

Было изучено влияние концентрации калгана на литолиз мочевых камней. Показано, что оптимальным является массовое соотношение калгана к ксидифону 1:2, т.е. добавка к 2% раствору ксидифона равного количества 1% спиртового раствора калгана. Введение калгана в большем количестве может вызвать запор, поскольку он в своем составе содержит 15-30% дубильных веществ, а введение калгана в меньшем количестве приводит к быстрому ощелачиванию мочи и ксидифон начинает выпадать в осадок.

Найденный оптимальный состав смеси ксидифона и калгана был использован для литолиза мочевых камней различных типов. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Литолиз мочевых камней смесью ксидифона и калгана.

Мочевые камни	Изменение pH мочи в процессе литолиза			Убыль массы камня, г				Убыль массы камня, %
	1 нед.	2 нед.	3 нед.	G _{исх.}	G _{1 нед.}	G _{2 нед.}	G _{3 нед.}	
Ураты	5.5-6.5	6.5-6.9	6.9	0.8206	0.4431	0.2233	Распад	100
Веввелит	5.5-6.1	6.1-6.9	6.9-7.0	1.6382	0.8434	0.7826	0.6713	59
Ведделит	5.5-6.5	6.5-6.9	6.9	0.5724	0.4333	0.3923	0.3212	43.9
Гидроксипатит	5.5-6.5	6.5-6.8	6.8-6.9	1.9236	0.6235	0.5284	Распад	100
Струвит	5.5-6.4	6.4-6.7	6.7-6.8	0.6328	0.5121	0.4643	0.4318	31.7

В заключение необходимо отметить, что введение в раствор ксидифона добавки калгана позволяет предотвратить резкое подщелачивание мочи и создает оптимальные условия для комплексообразования кальция с препаратами, а, следовательно, и эффективного литолиза

мочевых конкрементов всех видов.

Введение калгана позволяет контролировать pH мочи (pH 6.5-6.8) и не снижает комплексообразующей способности ксидифона. Кроме того, калган влияет на органическую составляющую камня, делая его более хрупким.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пытель, Ю. А. Уратный нефролитиаз / Ю. А. Пытель, И. И. Золотарев. – М. : Медицина, 1995. – 176 с.
2. Исследование фазового состава почечных камней / О. С. Бондарева [и др.] – Тез. докл. XI Национальной конф. по росту кристаллов. – М. : ИК РАН, 2004. – С. 285.
3. Тиктинский, О. Л. Мочекаменная болезнь / Тиктинский О. Л., Александров В. П. – СПб : Питер, 2000. – 384 с.
4. Юрьева, Э. А. Ксидифон – кальцийрегулирующий препарат / Э. А. Юрьева, Н. В. Алексеева // Росс. вестник перинатологии и педиатрии. – 1999. – № 4. – С. 45-49.
5. Бутц, М. Клиническая оценка (Clinical Opinion) BLEMAREN / М. Бутц. – 1997. – 20 с.

6. Комплексное изучение мочевых камней / Ю. Г. Аляев, С. Р. Белоусов, В. И. Букин, Г. М. Кузьмичева, Л. М. Рапопорт, В. И. Руденко, Н. Г. Чабан // Ж. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 3. – С. 456-464.

АНАЛИЗ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ИДЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

М.К. Захаров, А.С. Козлова

На основе количественной оценки качества разделения предложен новый метод расчета затрат теплоты на процессы разделения жидких бинарных смесей методами перегонки. Проанализирован механизм внутреннего энергосбережения в процессах ректификации. Выявлены условия, повышающие энергосбережение при ректификации. Получена количественная оценка энергосбережения при увеличении флегмового числа.

Среди существующих методов разделения жидких бинарных смесей (кристаллизация, дистилляция, ректификация, мембранное разделение и др.) процессы перегонки являются одними из самых энергоёмких. На этот метод разделения идут в тех случаях, когда другие методы оказываются неприемлемыми. Энергоёмкость процессов перегонки связана, прежде всего, с большой теплотой парообразования (по сравнению, например, с теплотой плавления) компонентов разделяемой смеси. Среди методов перегонки наиболее энергосберегающим является метод ректификации, применяемый, как правило, при получении достаточно чистых продуктов. При этом энергозатраты на разделение смеси зависят от качества получаемых продуктов. Поэтому при разработке энергосберегающих процессов ректификации необходимо уметь количественно характеризовать качество разделения смеси на индивидуальные компоненты. Это позволит оценивать затраты энергии (теплоты) на процесс при заданном качестве разделения. Естественно, что эти затраты должны еще зависеть и от трудности разделения конкретной бинарной смеси.

Количественная оценка качества разделения бинарных смесей

Оценить качество разделения смеси на индивидуальные компоненты можно различными способами [1]: по выходам каждого компонента и чистоте каждого продукта разделения, на базе энтропийного критерия разделения и т. п.

Для бинарных смесей наиболее удобен технологический критерий разделения E , характеризующий одновременно чистоту и выход. Он представляет собой разность выходов в данный продукт целевого компонента и примеси. Найдём формулу для его расчёта применительно к ректификации бинарной смеси [2].

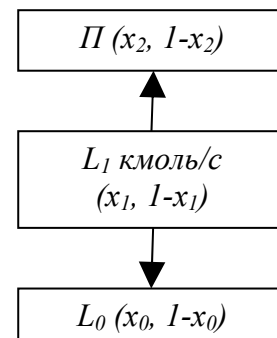


Рис.1 Схема разделения смеси на два продукта.

При разделении L_1 бинарной смеси низкокипящего компонента (НKK) и высококипящего (ВKK) с мольной концентрацией НKK в ней x_1 на верхний продукт в количестве Π с преимущественным содержанием в нём НKK – x_2 , и нижний продукт в количестве L_0 с незначительным содержанием НKK – x_0 (рис. 1) технологический критерий разделения E по верхнему продукту может быть найден следующим образом.

Из материальных балансов по смеси

$$L_1 - \Pi - L_0 = 0$$

и по НKK

$$L_1 x_1 - \Pi x_2 - L_0 x_0 = 0$$

находим:

$$\dot{I} = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (1)$$

Количество НКК в верхнем продукте равно Πx_2 , а его выход (по отношению к исходному содержанию $L_1 x_1$) составляет:

$$\frac{\Pi x_2}{L_1 x_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (2)$$

Выход примеси (ВКК) в верхнем продукте соответственно:

$$\frac{\Pi}{L_1} \cdot \frac{1 - x_2}{1 - x_1} = \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$$

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (4)$$

Из (4) видно, что при $x_1=0.5$ величина $E=x_2 - x_0$, то есть в этом случае критерий разделения E численно совпадает с разностью конечных концентраций.

Оценка затрат теплоты при разделении бинарной смеси методом ректификации

Затраты теплоты в кипятильнике ректификационной колонны Q_k связаны с отводом теплоты в конденсаторе $Q_{конд}$ балансовым соотношением

$$Q_k = Q_{конд} + \Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1 \quad (5)$$

где $Q_{конд} = Dr_2 = \Pi(R+1)r_2$.

Теплоты, подводимые и отводимые жидкостными потоками, примерно одинаковы [1]: $L_1 c_1 t_1 \approx \Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$.

Тогда из равенства (5) получаем $Q_k \approx Q_{конд}$. Физически это означает: именно флегму, получаемую в конденсаторе, и надо испарять в кипятильнике; поэтому теплоты (подводимые и отводимые) в этих аппаратах примерно равны.

С допущением о равенстве Q_k и $Q_{конд}$ можно считать

$$Q_k = \Pi(R+1)r_2 \quad (1)$$

$$q_k^{\min} \equiv \frac{Q_k}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \left(\frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1} + 1 \right) r_2 = r_2 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot \frac{x_2 - x_1}{y_1^p - x_1} \quad (8)$$

Коэффициент относительной летучести α компонентов смеси, входящий в уравнение (7), изменяется, как известно

Согласно определению критерия разделения E имеем:

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (3)$$

Критерий разделения соответственно выражению (6) зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда $x_2 - x_1 =$

$x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$ имеем и после сокращений

Определим затраты теплоты при режиме работы колонны с минимальным флегмовым числом $R_{\min}$. Как отмечается в [3], наиболее экономичные реальные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы.

Учитывая равенство (1) и считая разделяемую смесь идеальной, то есть подчиняющейся закону Рауля и имеющей равновесную зависимость вида:

$$y^p = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)} \quad (2)$$

получим при минимальном флегмовом

числе $R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}$ выражение для

удельного расхода теплоты $q_k^{\min}$ (на разделение 1 кмоль исходной смеси):

[1], от 1 (разделение в этом случае невозможно) до ∞ , когда второй компонент можно считать практически

нелетучим по сравнению с низкокипящим. Более удобной характеристикой разделяемости смеси, на наш взгляд, является параметр, определяемый в виде:

$$P \equiv \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (9)$$

и изменяющийся в пределах от 0 (при $\alpha = 1$) до 1 (при $\alpha = \infty$). Назовем его разделяемостью смеси. Из (9) получаем

$$\alpha = \frac{1 + P}{1 - P}$$

Подставляя в (7) найденное выражение для α , имеем:

$$y^p = \frac{(1 + P)x}{1 - P + 2Px}$$

С учётом этой равновесной зависимости выражение (8) для $q_k^{\min}$ преобразуется

$$q_k^{\min} = E \cdot r_2 \cdot \left(x_1 + \frac{1 - P}{2P} \right) \quad (3)$$

Прямо пропорциональная зависимость удельных затрат теплоты $q_k^{\min}$ от критерия разделения E и теплоты парообразования верхнего продукта r_2 логична и не требует дополнительных пояснений. Как следует из (10) на величину $q_k^{\min}$ влияет также состав исходной смеси x_1 и разделяемость исходной смеси P .

Чем меньше разделяемость смеси P , тем больше удельный расход теплоты $q_k^{\min}$. При этом вклад x_1 в величину выражения в скобках уменьшается и при малых P ($P < 0.1$) величиной x_1 можно пренебречь. Тогда (при разделении трудно делимых смесей, то есть при коэффициентах относительной летучести компонентов менее 1.2).

$$q_e^{\min} = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (4)$$

то есть величина удельных затрат обратно пропорциональна разделяемости смеси P .

Для легко разделяемых смесей ($P \rightarrow 1$), в том числе и при выпаривании растворов солей, удельный расход теплоты

$$q_e^{\min} = E \cdot r_2 \cdot x_1 \quad (5)$$

Анализ энергосбережения при ректификации

Согласно (10) при одинаковой разделяемости смеси P удельный расход

теплоты увеличивается с увеличением концентрации x_1 . Повышенные затраты теплоты при большем значении x_1 подтверждены расчётом (см. значение Q_k в сводной таблице) и формально объясняются большим значением потока пара в колонне $D = P(R + 1)$.

Следует обратить внимание на **меньшее** значение флегмового числа R при больших значениях x_1 и при этом **больших** затратах теплоты.

С целью выяснения причин такого «несогласования» (принято считать $Q_k \sim R$) рассмотрим тепло- и массообмен на отдельных тарелках ректификационной колонны. Анализ проводим на примере теоретической тарелки, под которой понимается такой контакт пара и жидкости, при котором уходящие потоки находятся в равновесии.

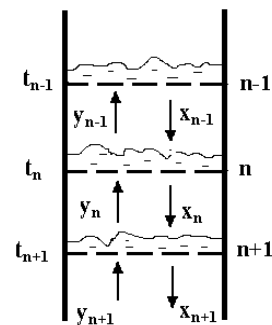


Рис. 2. Составы жидкости и пара и температуры на тарелках.

На рис. 2 x_n и y_{n-1} , x_{n+1} и y_n - равновесные составы уходящих жидкости и пара, соответственно с n -ой и $n+1$ -ой тарелок. Изображение процессов на тарелке представлено в диаграммах y - x и t - y, x на рис. 3. Рабочая линия (линия I) укрепляющей части колонны связывает рабочие (сопряжённые) концентрации НКК в жидкости и паре: x_{n-1} и y_{n-1} , x_n и y_n , x_{n+1} и y_{n+1} и т.д. Изменение концентраций на тарелках характеризуется линиями со стрелками в диаграмме y - x , а соответствующие им изменения температур и фазовые переходы в диаграмме t - x, y . Пар состава y_{n+1} приходящий на $(n+1)$ -ую тарелку, частично конденсируется (точка 3). Оставшийся пар состава y_n (точка 4) частично конденсируется на следующей n -ой тарелке (процесс 4 - 6), образуя жидкость состава x_n (точка 5). Жидкость

состава x_n , поступаая на $(n+1)$ -ую тарелку (здесь температура $t_{n+1} > t_n$), в свою очередь, испаряется (процесс 5 - 2) за счёт выделившейся на $(n+1)$ -ой тарелке теплоты при конденсации пара. Полученный на n -ой тарелке пар (точка 8) состава y_{n-1} поступает на $(n-1)$ -ую тарелку и т.д. Жидкость состава x_{n-1} , поступаая на n -ую тарелку, также частично испаряется (до состояния, характеризуемого точкой 7) за счёт теплоты, выделяемой при конденсации пара (процесс 4 - 6) на этой тарелке. При одинаковых (или близких) теплотах парообразования r компонентов

смеси потоки пара D и жидкости L можно считать постоянными по высоте колонны. Количества сконденсировавшегося пара на $(n+1)$ -ой и n -ой тарелках составляют $D \frac{3-4}{1-4}$ и $D \frac{6-8}{5-8}$ соответственно. За счёт выделившейся при этом теплоты количество испаряемой жидкости на $(n+1)$ -ой тарелке составляет $L \frac{1-2}{1-4}$ и на n -ой тарелке - $L \frac{5-7}{5-8}$. При одинаковых теплотах парообразования r :

$$D \frac{3-4}{1-4} = L \frac{1-2}{1-4}; D \frac{6-8}{5-8} = L \frac{5-7}{5-8} \quad (13)$$

Из равенства (13) следует

$$\frac{L}{D} = \frac{3-4}{1-2} = \frac{6-8}{5-7} \quad (14)$$

Поскольку в укрепляющей колонне $L < D$, то отрезок $\overline{3-4}$ всегда меньше отрезка $\overline{1-2}$, а $\overline{6-8} < \overline{5-7}$. Иными словами, доля конденсирующегося на тарелке пара меньше, нежели доля испаряемой жидкости. Таким образом, в укрепляющей колонне теплота пара используется многократно (на каждой тарелке), но лишь частично, так как даже при испарении всего потока флегмы конденсируется лишь часть пара.

Так как $L = PR$, а $D = P(R+1)$, то $\frac{L}{D} = \frac{R}{R+1}$ и соотношение (14) запишется: $\frac{R}{R+1} = \frac{3-4}{1-2} = \frac{6-8}{5-7}$.

Чем меньше флегмовое число R , тем меньше соотношение отрезков $\overline{3-4}$ и $\overline{1-2}$ (точка 3 приближается к точке 4). При $R = 0$ поток флегмы $L = 0$, а значит, и пар не конденсируется (отрезок $\overline{3-4}$ в этом случае равен нулю). Это наименее выгодный (с точки зрения многократного использования пара) процесс перегонки.

Наоборот, при увеличении флегмового

числа R длина отрезка $\overline{3-4}$ приближается к длине отрезка $\overline{1-2}$. В предельном случае ($R = \infty$) длины отрезков $\overline{3-4}$ и $\overline{1-2}$ (и аналогичных им $\overline{6-8}$ и $\overline{5-7}$) становятся одинаковыми (рис. 4). Это значит, что при конденсации на очередной тарелке всего парового потока за счёт выделившейся теплоты испаряется равный ему поток жидкости. Очевидно, это самый выгодный (с точки зрения многократного использования пара) способ ведения процесса ректификации.

Здесь следует отметить, что затраты теплоты при ректификации с полным орошением ($R = \infty$) на единицу разделяемой исходной смеси, естественно, равны бесконечности. Поэтому **специально** увеличивать флегмовое число по всей колонне с целью приближения к максимальному энергосбережению не рекомендуется. Тем не менее, если за счет отбора теплоты (с последующим ее использованием) от циркулирующего потока жидкости (циркуляционное орошение) происходит увеличение жидкостного потока в укрепляющей колонне, то это приводит в соответствии с установленными в данной работе закономерностями к увеличению энергосберегающего эффекта и в самой колонне. Такой эвристически найденный способ

энергосбережения достаточно широко применяется при разделении нефти методом ректификации [4, 5].

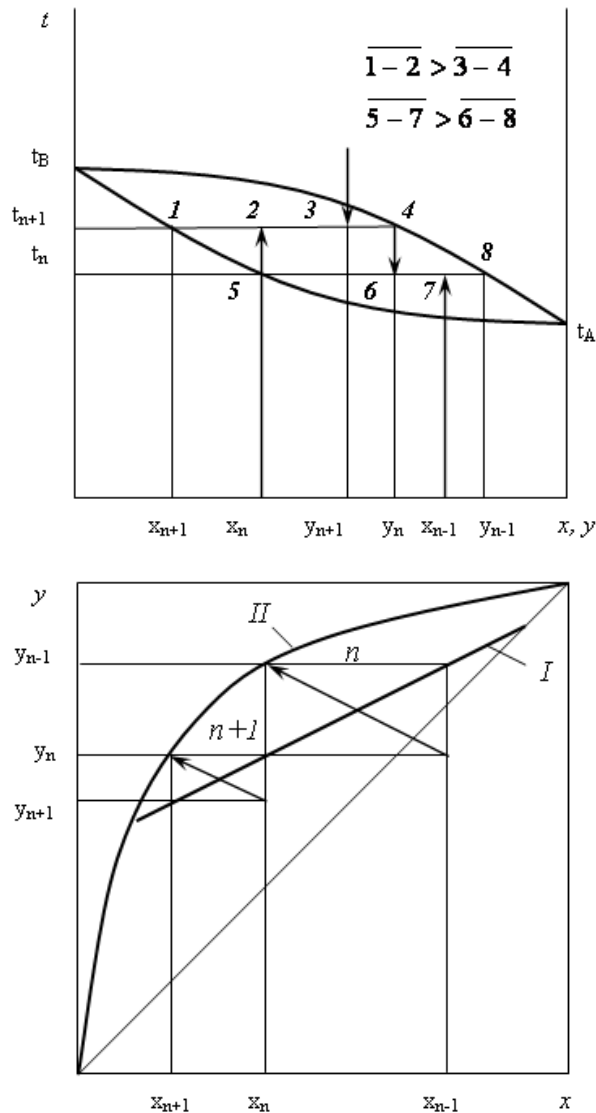


Рис.3. Процессы тепло- и массообмена на тарелках укрепляющей колонны.
I – рабочая линия, II – равновесная линия.

В отгонной колонне поток жидкости L' больше парового D (рис. 5). На каждой тарелке конденсируется пар, испаря лишь часть жидкости на тарелке. С точки зрения энергосбережения важно, что при $D < L'$ весь пар может конденсироваться, производя новый поток пара. Поэтому энергосбережение в отгонной колонне можно считать максимальным.

Общий эффект энергосбережения в полной колонне (включающей укрепляющую и отгонную части), в первую очередь, зависит от условий работы укрепляющей колонны. Теперь становится ясным, почему требуются

большие затраты теплоты на ректификацию при одинаковых условиях разделения (критерий разделения E , число тарелок в колонне) для случая питания колонны исходной смесью состава $x_1=0.8$ мольн. доли (см. сводную таблицу). Здесь флегмовое число $R=0.772$ значительно меньше, чем в другом варианте: $x_1=0.2$ мольн. доли и $R=4.333$.

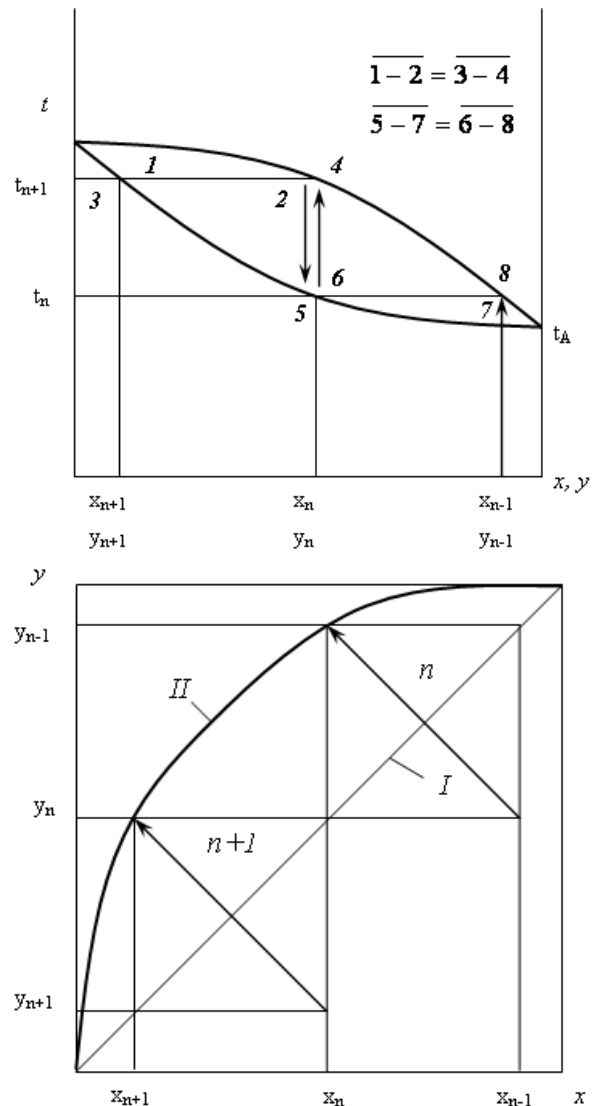


Рис. 4. Процессы тепло- и массообмена при $R = \infty$.

При разработке энергосберегающих схем ректификации важно использовать возможности энергосбережения как внутри колонны, так и вне её. При «внешнем» энергосбережении технологический поток пара из колонны часто используют в качестве греющего в кипятильнике после сжатия его в компрессоре (чаще – в турбокомпрессоре).

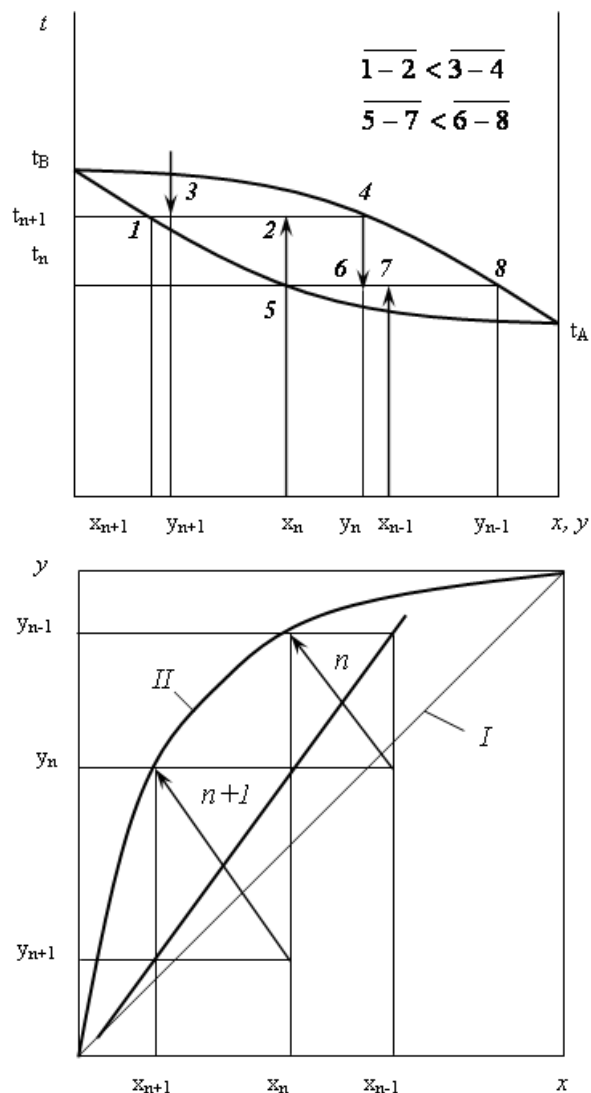


Рис. 5. Процессы тепло- и массообмена на тарелках отгонной колонны.

При большой разности температур кипения верхнего и нижнего продуктов такой способ энергосбережения (получивший название теплового насоса) становится малоэффективным из-за высокой степени сжатия паров в компрессоре, и, следовательно, больших затрат энергии в нем. В этом случае предложена [6] схема (рис. 6) с промежуточным кипятильником $3_{п}$. Жидкость с одной из промежуточных тарелок поступает в кипятильник $3_{п}$. Образующиеся в нём потоки пара и жидкости возвращаются обратно в колонну 1 под и на соответствующие тарелки. Недостающий тепловой поток Q_k^+ поступает в кипятильник 3. Чем выше давление паров, сжатых в компрессоре 4,

тем ближе к нижнему сечению колонны будет располагаться узел отбора жидкости. При этом будет затрачиваться больше энергии на сжатие паров, но меньший тепловой поток будет поступать в колонну через кипятильник 3. Определение относительного давления паров на выходе из компрессора требует совместного расчёта всех элементов ректификационной установки, снабжённой тепловым насосом.

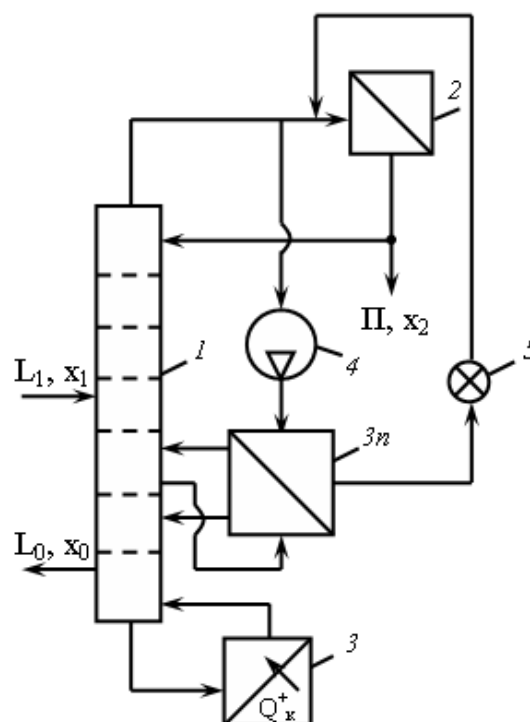


Рис. 6. Энергосберегающая схема ректификационной установки. 1 – колонна, 2 – конденсатор, 3 – кипятильник, 3 п – промежуточный кипятильник, 4 – турбокомпрессор, 5 – дроссельный вентиль.

В этой схеме важно образование в отгонной колонне дополнительного парового потока за счёт промежуточного кипятильника и, тем самым, «подключение» внутреннего энергосбережения к внешнему тепловому насосу. Как было показано ранее, улучшение энергосбережения при ректификации связано с увеличением количества конденсирующегося на тарелках пара и повышенной кратностью актов конденсация – испарение.

Сводная таблица.

Величина	$x_I=0.2$	$x_I=0.8$	$x_I=0.3$	$x_I=0.7$	$x_I=0.4$	$x_I=0.6$
Критерий разделения E	0.9141		0.9444		0.9566	
Флегмовое число R	4.333	0.772	2.890	1.012	2.143	1.279
Коэффициент избытка флегмы	1.3	1.21	1.3	1.24	1.3	1.28
Поток продукта II , кг/с	0.165	0.787	0.260	0.675	0.359	0.566
Поток пара из колоны $D=II(R+I)$, кг/с	0.878	1.395	1.011	1.357	1.127	1.289
Поток флегмы $L=IIR$, кг/с	0.713	0.608	0.751	0.683	0.769	0.724
Поток теплоты (по формуле 8) Q_K , кВт	351	554	406	545	453	516
Поток теплоты (по формуле 9) $Q_{конд}$, кВт	345	548	398	534	443	507
Относительная летучесть α	2.4516	2.5278	2.4383	2.5069	2.4370	2.5079
Разделяемость смеси P	0.4206	0.4331	0.4183	0.4297	0.4198	0.4299
Минимальный расход теплоты (по формуле 14) $q_K^{\min}$, кВт	319	523	370	506	412	475
Отношение $Q_K/q_K^{\min}$	0.909	1.059	1.099	1.077	1.099	1.086

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн. 2. В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров., В. В. Носов. – М. : Логос, Физматкнига, 2006. – 827 с.
2. Захаров, М. К. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки / М. К. Захаров, Н. В. Ряднинская // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 2. – С. 62-66.
3. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
4. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов / А. И. Скобло [и др.] – М. : ООО «Недрабизнесцентр», 2000. – 677 с.
5. Багатуров, С. А. Основы теории и расчета перегонки / С. А. Багатуров. – М. : Химия, 1974. – 440 с.
6. New Energy Conservation Technologies and Their Commercialization : Proc. of an Intern. Conf., Berlin, 6 – 10 April, 1981. – Berlin. – 1161 p.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ХРОМАТОГРАММ С ПЕРЕКРЫВАЮЩИМИСЯ ПИКАМИ

А.В. Анисимов, П.Г. Румянцев, В.И. Жучков

Предлагается методика обработки неразделенных хроматографических пиков, использующая математическую модель хроматографической колонки. Методика позволяет рассчитать состав исследуемой смеси даже для полностью перекрывающихся пиков.

Проблема обработки неразделенных пиков давно известна в хроматографии. Для её решения предложено несколько методик [1–3]. Эти методики, являясь по своей сути чисто эмпирическими, дают достаточно хорошие результаты только тогда, когда перекрывание пиков составляет не более 30%.

В данной работе предлагается принципиально другой подход, основанный на математическом моделировании процесса хроматографического разделения. Располагая математической моделью хроматографической колонки, можно воспроизводить ситуацию перекрывания пиков и, анализируя влияние параметров модели на форму хроматограммы, найти способы ее обработки, позволяющие обходить это явление.

Ограничимся рассмотрением только газожидкостной хроматографии, т.к. идея метода остается той же самой для любых вариантов хроматографического анализа. Начнем с разработки математической модели хроматографической колонки. Примем, что газ-носитель движется через слой сорбента в поршневом режиме, т.е. без продольного перемешивания потока. Запишем материальный баланс для элементарного объема хроматографической колонки согласно схеме, изображенной на рис. 1.

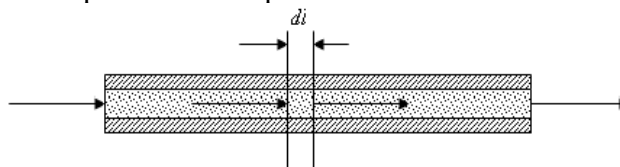


Рис. 1. Схема движения газа – носителя через хроматографическую колонку.

$$\begin{cases} vydt - \left(vy + \frac{\partial(vy)}{\partial l} dl \right) dt - Sdl\omega aK(p - p^*(x))dt = Sdl\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} \\ Sdl\omega aK(p - p^*(x))dt = Sdl\omega \frac{dx}{dt} \end{cases} \quad (1)$$

где: v [мл/сек] – объемный расход газа-носителя; y [г/мл] – концентрация компонентов в потоке; x [г/г_{ад}] – содержание поглощенных компонентов; p [атм] – парциальные давления компонентов; p^* [атм] – равновесные парциальные давления компонентов; S [см²] – поперечное сечение колонки; ω [г/мл] – насыпная плотность сорбента; a [см²/г] – удельная поверхность сорбента; ε [см³/см³] – доля свободного объема сорбента; K [г/(см² · атм · сек)] – диагональная матрица коэффициентов массопередачи.

Будем считать, что все компоненты в колонке подчиняются законам идеальных газов: $pv = \frac{Q}{M}RT$, $R = 0.082057 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot ^\circ\text{K}}$

где Q – массовый расход носителя (газа); M – молекулярная масса носителя, отсюда объемный расход носителя: $v = \frac{Q}{M} \cdot \frac{RT}{p}$.

Будем считать, что гидравлическое сопротивление колонки прямо пропорционально длине, причем p_n и p_k – начальное и конечное давления на концах колонки. Тогда давление в любой точке колонки будет равно:

$p = p_n - (p_n - p_k)z$, где z – безразмерная длина колонки ($z = l/L$).

Теперь объемный расход газа-носителя по длине колонки можно выразить так:

$$v = \frac{Q}{M} RT \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z}$$

Равновесие газ-сорбент будем описывать законом Генри

$$p^*(x) = Ex,$$

где E – диагональная матрица коэффициентов Генри для всех компонентов смеси.

После преобразования системы (1) получим:

$$\begin{cases} -\frac{\partial(vy)}{\partial l} - S\omega aK[p - p^*(x)]dt = S\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} \\ aK[p - p^*(x)] = \frac{dx}{dt} \end{cases} \quad (2)$$

Рассмотрим производную $\frac{\partial(vy)}{\partial l}$:

$$\frac{\partial(vy)}{\partial l} = v \frac{\partial y}{\partial l} + y \frac{\partial v}{\partial l}$$

Теперь, преобразуя (2) к безразмерному по длине виду, получим:

$$\begin{cases} -v \frac{\partial y}{\partial z} - y \frac{\partial v}{\partial z} - V\omega aK[p - p^*(x)] = V\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} \\ aK[p - p^*(x)] = \frac{dx}{dt} \end{cases} \quad (3)$$

$$v = \frac{QRT}{M} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z} = \frac{p_0 v_0 M}{R(t_0 + 273.15)} \cdot \frac{RT}{M} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z} = \frac{pvT}{t_0 + 273.15} \cdot \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z}$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{p_0 v_0 T}{t + 273.15} \cdot \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]^2} = v \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dz}; \quad \left[\frac{dp}{dz} = -(p_n - p_k) \right]$$

Подставляя эти выражения в (4), получим:

Выразим парциальное давление j -го компонента через его концентрацию в потоке. Из уравнения Менделеева – Клапейрона имеем:

$$p_j v = \frac{g_j}{M_j} RT \rightarrow p_j = \frac{g_j}{v} \cdot \frac{RT}{M_j} = \frac{y_j}{M_j} RT$$

Подставляя это выражение в (3), получим:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{v}{V\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial z} - \frac{l}{V\varepsilon} \frac{\partial v}{\partial z} y - \frac{\omega a}{\varepsilon} K \left[\frac{RT}{M} y - p^*(x) \right] \\ \frac{dx}{dt} = aK \left[\frac{RT}{M} y - p^*(x) \right] \end{cases} \quad (4)$$

$$\text{где } v = \frac{Q}{M} RT \frac{l}{p_n - (p_n - p_k)z};$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{Q}{M} RT \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]^2} =$$

$$= v \frac{p_n - p_k}{[p_n - (p_n - p_k)z]} = \frac{v}{p} (p_n - p_k)$$

Рассмотрим последние выражения более подробно. Зная объемный расход газа-носителя в условиях лаборатории ($t_0 \approx 20^\circ C$; $P_0 \approx 1 \text{ ат}$), можно найти массовый расход Q :

$$p_0 v_0 = \frac{Q}{M} RT_0; Q[\text{г/сек}] = \frac{p_0 v_0 M}{R(t_0 + 273.15)}$$

По массовому расходу носителя находим объемный расход при рабочей температуре колонки и давлениях на входе и выходе из нее, т.е. находим закон изменения объемного расхода по безразмерной длине колонки:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{v}{V\varepsilon} \frac{\partial y}{\partial z} + \frac{v}{V\varepsilon} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dz} y - \frac{\omega}{\varepsilon} aK \left(\frac{RT}{M} y - Ex \right) \\ \frac{dx}{dt} = aK \left(\frac{RT}{M} y - Ex \right) \end{cases}, \quad (5)$$

где Ex заменяет $p^*(x)$ в соответствии с законом Генри.

Для того, чтобы из системы (5) выделить единственное решение, дополним ее начальными и граничными условиями, которые заключаются в следующем:

1) в момент времени $t = 0$ хроматографическая колонка содержит внутри себя только газ-носитель;

2) анализируемая проба вводится на вход колонки в виде δ -функции Дирака в момент времени $t = 0$.

Первое условие записывается так:

$$t = 0 \quad \begin{cases} y(0, z) = 0 \\ x(0, z) = 0 \end{cases},$$

а второе – так:

$$z = 0 \quad \begin{cases} y(t, 0) = \frac{g}{v} \delta(t) \\ x(t, 0) = 0 \end{cases}, \quad \text{где } g -$$

вектор количеств компонентов, вводимых в колонку

По своей математической классификации система (5) относится к уравнениям переноса [4]. Её решение представляет собой бегущую волну. Решение таких систем в аналитической форме удается получить довольно редко. Обычно их интегрируют численно.

Для системы (5) с начальными и граничными условиями, приведенными выше, был разработан численный метод, позволяющий получить зависимости концентраций от времени на выходе из колонки. Система (5) содержит ряд параметров, которые необходимо задавать при расчете. Эти параметры определяют размеры колонки, физико-химические свойства разделяемых компонентов, сорбента и нанесенной на него жидкой фазы, а также устанавливают интенсивность процесса массообмена между потоком газа-носителя и сорбентом.

Все параметры, кроме коэффициентов массопередачи, могут быть определены независимо с помощью достаточно простых методик. Коэффициенты массопередачи зависят от физико-химических свойств веществ, от характеристик сорбента, от рабочих температур и давлений, от геометрических размеров колонки, режимов движения газа-носителя и от того, как колонка заполнена сорбентом. Поэтому коэффициенты массопередачи следует оценивать по экспериментальным данным, полученным для каждой конкретной колонки. Для этого в колонку вводится чистое индивидуальное вещество и по снятой для него хроматограмме с использованием метода наименьших квадратов (МНК) оценивается коэффициент массопередачи для данного компонента. Таким же способом можно определять и константу Генри, которая может меняться в процессе эксплуатации колонки (впрочем, как и коэффициент массопередачи).

Рассмотрим методику оценки коэффициентов массопередачи и констант Генри. Составим функцию квадрата разности между рассчитанной и экспериментальной хроматограммами для каждого чистого компонента:

$$\Phi(aK; E) = \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^{\text{э}} - y_{\text{вых}}^{\text{р}}]^2 dt \rightarrow \min$$

Очевидно, что функция зависит только от aK и E . Найдем её минимальное значение, варьируя эти величины. Это можно сделать численным поиском минимума $\Phi(aK, E)$ или дифференцируя функцию по aK и E и приравняв производные нулю, с последующим решением получившейся системы уравнений:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial(aK)} = 2 \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^{\text{э}} - y_{\text{вых}}^{\text{р}}] \left(-\frac{\partial y_{\text{вых}}^{\text{р}}}{\partial(aK)} \right) dt = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial E} = 2 \int_0^{\infty} [y_{\text{вых}}^{\text{э}} - y_{\text{вых}}^{\text{р}}] \left(-\frac{\partial y_{\text{вых}}^{\text{р}}}{\partial E} \right) dt = 0$$

После того, как для индивидуальных компонентов анализируемой смеси определены все неизвестные параметры математической модели, можно, используя эту модель, находить состав пробы, даже если на хроматограмме совсем не просматриваются пики анализируемых веществ. Для этого также используется метод наименьших квадратов.

Анализируя возможную аналитическую структуру решения, можно установить, что для отдельного компонента на выходе из колонки она будет иметь вид:

$$y_i^{\text{вых}}(t) = g_i f_i(t),$$

где g_i – количество i -го вещества в пробе.

Суммарный сигнал на выходе из колонки будет иметь вид:

$$S = \sum_{i=1}^n C_i g_i f_i(t),$$

где i – номер компонентов, C_i – коэффициент, характеризующий чувствительность датчика к i -му веществу (определяется экспериментально).

Тогда, используя МНК, можно записать:

$$\Phi(\mathbf{g}) = \int_0^{\infty} \left[S_{\text{экс}} - \sum_{i=1}^n C_i g_i f_i(t) \right]^2 dt \rightarrow \min$$

Дифференцируя $\Phi(\mathbf{g})$ по g_i и приравняв производные нулю, получим систему линейных алгебраических уравнений, решив которую, можно найти все g_i .

Методика будет работать, если в анализируемой смеси нет компонентов с очень близкими значениями K_i и E_i . На основе предлагаемой методики можно разрабатывать скоростные методы хроматографического анализа на коротких колонках.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гуревич, А. Л. Автоматизация обработки хроматографической информации / А. Л. Гуревич, Л. А. Русинов, Л. А. Коломыцев. – М. : Энергия, 1973. – 112 с.
2. Новак, Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии / Й. Новак. – М. : Мир, 1978. – 180 с.
3. Коган, Л. А. Количественная газовая хроматография / Л. А. Коган. – М. : Химия, 1975. – 180 с.
4. Самарский, А. А. Теория разностных схем / А. А. Самарский. – М. : Наука, 1989. – 616 с.

О КИНЕТИКЕ РОСТА ЭМУЛЬСИОННОГО СЛОЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ – ЖИДКОСТЬ В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ КОНВЕКЦИИ

Е.В. Еськова, Г.А. Григорьев, М.С. Еськов

Рассмотрена кинетика роста межфазного слоя на примере взаимодействия олеиновой кислоты и щелочи в условиях контролируемой конвекции. Изучена зависимость роста слоя микроэмульсии от температуры. Определены эффективные энергии активации сложного гетерогенного процесса

Процесс самоэмульгирования и роста межфазного слоя на границе жидкость-жидкость изучался многими исследователями [1 – 5]. Чаще всего для получения устойчивых эмульсий используют раздельное введение компонентов в водную и масляную фазы. Для получения устойчивой эмульсии используют реакцию образования эмульгатора (мыла) на межфазной границе в условиях интенсивного перемешивания. При этом получается эмульсия, используемая в различных отраслях промышленности (фармацевтика, косметология, нефтехимия, пищевая промышленность).

Проследить механизм образования межфазного слоя в таких условиях в настоящее время не представляется возможным. Имеются отдельные данные, указывающие на диффузионный характер контроля этого сложного гетерогенного процесса [1]. В работах [5] показано, что снижение межфазного натяжения в системе вода – масло при протекании реакции образования воды на межфазной границе существенно зависит от степени ионизации эмульгатора (олеиновой кислоты). Было показано также, что величина минимального межфазного натяжения на границе масло – вода, при поддержании постоянных значений ионной силы, зависит от исходного рН водного раствора щелочи. Сильное снижение межфазного натяжения приводит к увеличению скорости самодиспергирования. Поскольку, как показано в работе [6], межфазное натяжение в этом процессе играет роль энергии активации. Можно ожидать, что на кинетику роста эмульсионного слоя будут влиять, по

крайней мере, два фактора, степень ионизации олеиновой кислоты на границе раздела фаз и термодинамические параметры протекающей реакции.

В работах [7, 8] было показано, что в системах, где на межфазной границе осуществляется массоперенос или химическая реакция, происходит резкое снижение межфазного натяжения. Причем это снижение зависит от изменения величины и знака свободной энергии. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости роста слоя в случае $\Delta F < 0$ и практически нулевой скорости при $\Delta F > 0$. Такие явления наблюдаются в системах, в которых введение ПАВ осуществляется в фазу с меньшей растворимостью и стремится перейти в фазу с более высокой растворимостью (константа распределения $K \gg 1$ и $\Delta F < 0$). Как видно из рис. 1 в этом случае образуется и интенсивно растет эмульсионный слой. При введении ПАВ в фазу с высокой растворимостью ($K \ll 1$, $\Delta F > 0$) образование слоя практически не происходит.

Более интенсивный рост эмульсионного слоя происходит при протекании химической реакции на межфазной границе, когда кислота вводится в масляную фазу, а щелочь – в водную. Такой прием часто применяется в практике изучения эмульсий. Во всех случаях определяющим является не исходное межфазное натяжение на границе масло-вода, а динамическое межфазное натяжение в условиях протекания процесса на межфазной границе, которое можно связать, как показано в работе [7], с термодинамическими параметрами процесса.

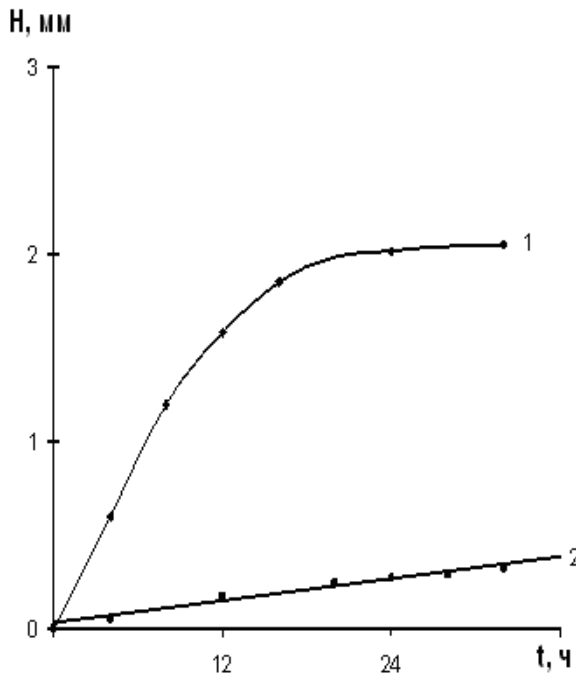


Рис. 1. Нарастание слоя эмульсии на границе декан–вода при введении ПАВ в различные фазы: 1 – из воды; 2 – из масла (ПАВ – олеиновая кислота)

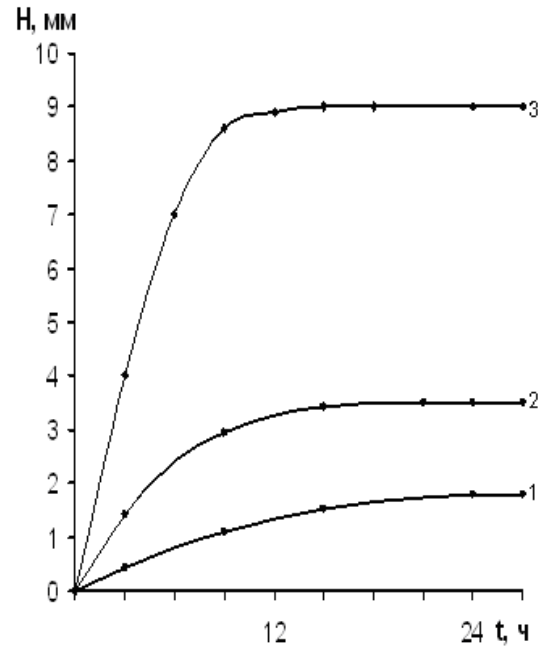


Рис. 2. Кинетика нарастания слоя эмульсии на границе декан–вода в зависимости от типа катиона 1 – Na⁺; 2 – K⁺; 3 – Li⁺ (ПАВ – олеиновая кислота).

Однако указанный выше прием осуществляется в условиях интенсивного перемешивания, когда проследить за процессами на межфазной границе практически невозможно. В связи с этим в настоящей работе сделана попытка исследовать процессы на межфазной границе в условиях контролируемой конвекции. Для подавления конвекции использованы тонкие капилляры $d \approx 1$ мм. Было предварительно показано, что в вертикальных капиллярах такого диаметра конвективное перемешивание практически отсутствует. При этом более легкая фаза (масло) находится в верхней части капилляра, а более тяжелая (вода) – в нижней его части, что в условиях термостатирования соответствует достаточно большим критериям Грасгоффа, при которых конвекция в объеме фаз практически отсутствует. Следует отметить, что при низких значениях динамического межфазного натяжения граница теряет устойчивость, тепловые флуктуации замыкаются, что и приводит к образованию эмульсии. Рост слоя эмульсии будет зависеть от массопереноса компонентов к межфазной границе и скорости химической реакции. Именно

химическая реакция вызывает резкое снижение межфазного натяжения до уровня, когда возможно самодиспергирование.

Согласно Франк–Каменецкому [9] сопротивление гетерогенного процесса определяется сопротивлением массопереноса в фазе «масло» и фазе «вода» и самой скоростью химической реакции. Поэтому можно записать:

$$\frac{1}{\hat{E}_{\text{адд}}} = \frac{1}{\beta_i} + \frac{1}{\beta_A} + \frac{1}{\hat{E}_{\text{с.с.}}} \quad (1)$$

где $\frac{1}{\hat{E}_{\text{адд}}}$ – сопротивление гетерогенного процесса в целом; $\frac{1}{\beta_i}$ – сопротивление массопереносу в масляной фазе; $\frac{1}{\beta_A}$ – сопротивление массопереносу в водной фазе; $\frac{1}{\hat{E}_{\text{с.с.}}}$ – сопротивление самой химической реакции.

Такой подход к сложному гетерогенному процессу позволяет выделить в разном температурном интервале лимитирующее звено процесса. При высокой температуре лимитирующим

звеном будет массоперенос, а при низкой может обнаруживаться вклад скорости самого химического процесса, что можно оценить по величине эффективной энергии активации (более низкий для массопереноса и более высокий для химической реакции). Проследить это по известным литературным данным [1, 3] не удастся, так как скорость роста эмульсионного слоя изучалась только при одной или не более двух температурах. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача определить энергию активации на разных участках температурной зависимости, а также оценить, как влияют сопутствующие поверхностно – активному аниону олеиновой кислоты катионы Li^+ , Na^+ , K^+ лиотропного ряда на скорость роста эмульсионного слоя.

Предварительно было показано, что для одного и того же поверхностно активного аниона олеиновой кислоты с разными сопутствующими катионами в

лиотропном ряду Li^+ , Na^+ , K^+ поверхностная активность на межфазной границе, не одинакова. Результат влияния сопутствующего иона на скорость роста межфазного эмульсионного слоя представлен на рис. 2. Из рисунка видно, что скорость роста эмульсионного слоя зависит от природы сопутствующего катиона. Сопутствующие катионы образуют на границе раздела фаз ионную пару с ионизированной частью олеиновой кислоты. Влияние ионной пары на межфазное натяжение зависит от радиуса катиона. Это влияние можно характеризовать величиной электростатического потенциала катиона ϕ :

$$\phi = \frac{q}{4\pi \cdot \epsilon_a \cdot r} \quad (2)$$

где q – заряд катиона, ϵ_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, r – радиус катиона. Результаты расчета ϕ для Li^+ , Na^+ , K^+ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики ионов щелочных металлов в стандартных условиях (при 25°C).

Символ	Порядковый номер	Атомный вес, у.е.	Кристалло-химический радиус r , м ⁻¹¹	Радиус гидратированного иона r , м ⁻¹¹	Теплота гидратации $\Delta_f H^0$, кДж/моль	Степень гидратации	Потенциал эффективный, образуемый ионом, ϕ , В
Li^+	3	6.9	6	37	-278.14	7	0.3
Na^+	11	23	9.5	33	-239.43	5	0.19
K^+	19	39	10.6	34	-250.97	5.5	0.17
Cs^+	35	133	12.3	34	-247.46	5.5	0.15

Величина ϕ характеризует интенсивность электростатического поля и, следовательно, степень гидратации катиона, что в свою очередь влияет на ДЭС и как результат на межфазное натяжение и скорость самоэмульгирования. То есть увеличение атомного радиуса приводит к снижению потенциала ϕ и степени гидратации. Таким образом можно установить корреляцию между скоростью роста эмульсионного слоя и потенциалом сопутствующего катиона. Результаты приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, между этими величинами существует линейная

зависимость с коэффициентом корреляции $R^2 \approx 0.9$. Это позволяет считать, что предложенная схема влияния сопутствующих катионов на скорость роста межфазного эмульсионного слоя вполне правдоподобна.

Для выяснения лимитирующего звена этого сложного гетерогенного процесса были проведены эксперименты в присутствии в водной фазе одного из катионов (K^+), но в достаточно широком интервале температур. Результаты представлены на рис. 4. Видно, что скорость роста эмульсионного слоя с увеличением температуры существенно

возрастает. Эти данные при использовании метода пропорциональных отрезков Кнорре [10] позволяют оценить эффективную энергию активации $E_{\text{эф}}$. При этом выбирался некоторый уровень

скорости и рассматривалось ее относительное изменение с температурой.

$$\alpha = \alpha_0 \cdot e^{-E_{\text{эф}}/RT} \quad (3)$$

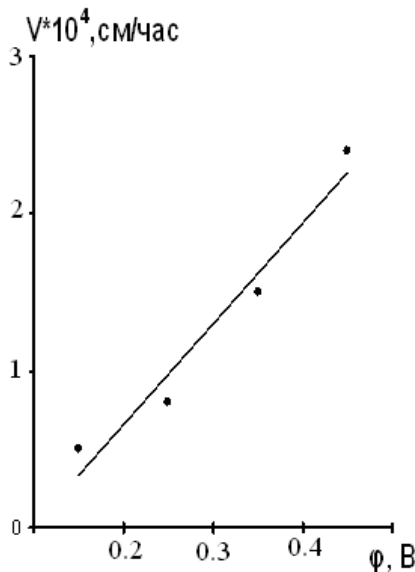


Рис. 3. Зависимость скорости роста эмульсионного слоя от ионного потенциала.

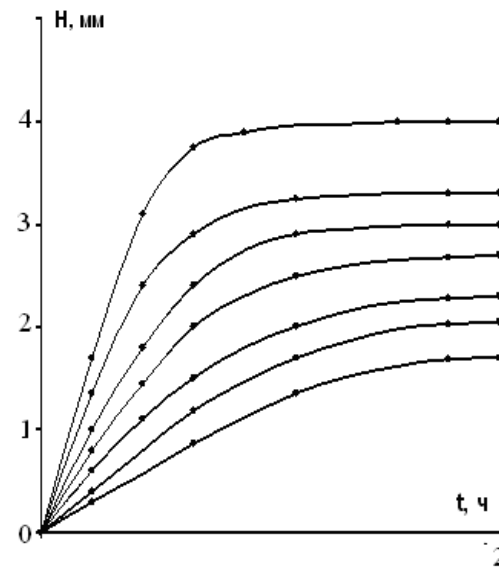


Рис. 4. Кинетика нарастания слоя микроэмульсии на границе декан-вода при различных температурах: 1-1°C; 2-2°C; 3-5°C; 4-10°C; 5-20°C; 6-25°C; 7-50°C.

Представляя зависимость $\ln \alpha$ от обратной температуры, по тангенсу угла наклона этой прямой определяется эффективная энергия активации процесса. Зависимость $\ln \alpha$ от $1/T$ представлена на рис. 5. Как следует из рисунка, по экспериментальным данным можно провести, с достаточно надежным коэффициентом корреляции $R^2 = 0.8 - 0.9$, две прямые, имеющие различные наклоны, что соответствует разным значениям эффективной энергии активации. При высоких температурах $E_{\text{эф}} = 18810$ Дж/моль и при низких $E_{\text{эф}} = 58520$ Дж/моль. Известно, что в гетерогенном процессе при высоких температурах лимитируется диффузионный массоперенос компонентов к реакционной зоне гетерогенной реакции. Для диффузии компонентов в жидкости энергии активации обычно составляет $E_{\text{эф}} \approx 5000$ кал./моль, поэтому полученная нами величина $E_{\text{эф}} = 18810$ Дж/моль указывает на то, что в этом интервале температур лимитирующим является диффузионный массоперенос, что также отмечалось и в других работах [1, 3].

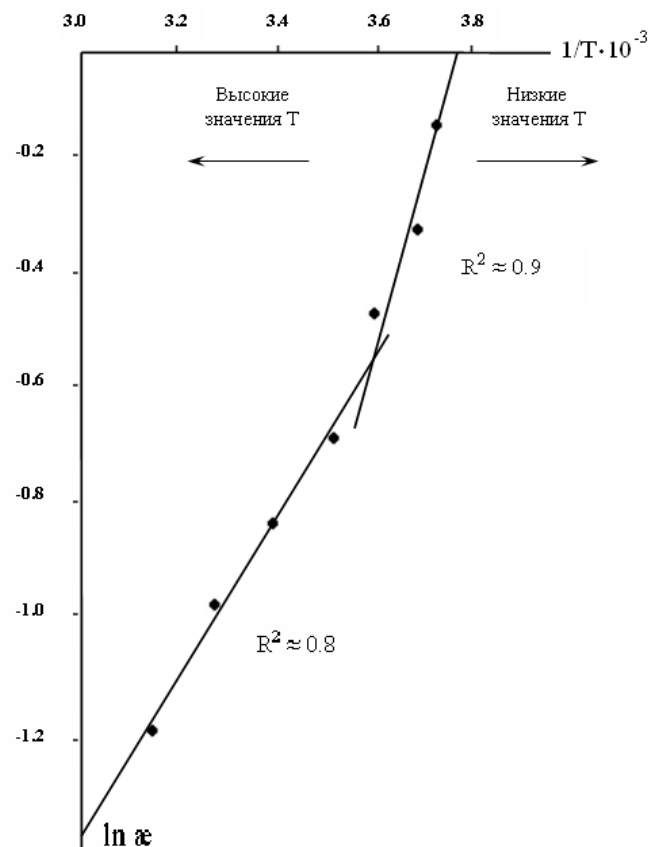


Рис. 5. Определение энергий активации гетерогенного процесса при различных температурах.

Однако величина эффективной энергии активации при низкой температуре $E_{\text{эф.}} = 58520$ Дж/моль указывает на то, что в этом интервале температур наблюдается вклад и самого химического процесса, протекающего на межфазной границе.

Выводы

1. При исследовании скорости роста межфазного слоя в условиях протекания на межфазной границе химической реакции установлено, что скорость зависит от термодинамических параметров реакции.

2. Установлено, что на скорость роста

межфазного слоя оказывают влияние природа сопутствующих катионов. При этом установлена корреляция между скоростью процесса и величиной потенциала катиона, образующего с ионизированной частью олеиновой кислоты ионную пару.

3. Исследование энергии активации процесса показало, что при высоких температурах лимитирующим звеном гетерогенного процесса является диффузия, а при более низкой обнаруживается вклад в энергию активации химического процесса, протекающего на межфазной границе.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Симакова, Г. А. Микроэмульгирование и его роль в процессе эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров : Дис...док. хим. наук : 02.00.11 : защищена 10.03.90 / Симакова Галина Александровна. – Москва, 1990. – 250 с.
2. Тарасов, В. В. Динамический межфазный слой при жидкостной экстракции / В. В. Тарасов // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость – жидкость : сб. трудов симпозиума, Москва, 11 окт. 2001. – М., 2001. – С. 138–154.
3. Прокопов, Н. И. Синтез полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам методом гетерофазной полимеризации : Дис...док. хим. наук : 02.00.06 : защищена 19.11.99 / Прокопов Николай Иванович. – М., 1999. – 322 с.
4. Vermeuler, M. Interfacial tension during mass transfer of decanoic acid from hexane to an aqueous solution containing NaOH / M. Vermeuler, P. Joos // Colloid & Surfaces. – 1989. – Vol. 36. – P. 13–27.
5. Rubin, J. Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems / J. Rubin, D.T. Wasan // Colloid & Surfaces. – 1992. – Vol. 68. – P. 13–27.
6. Русанов, А. И. О термодинамических условиях самопроизвольного диспергирования тел / А. И. Русанов // Вестник ЛГУ. – 1982. – № 10. – С. 38–49.
7. Григорьев, Г. А. Динамические процессы на жидких межфазных границах при синтезе полимеров и наночастиц / Г. А. Григорьев, И. А. Титорский, Г. А. Симакова // Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость – жидкость : сб. трудов симпозиума, Москва, 11 окт. 2001. – М., 2001. – С. 106–124.
8. Григорьев, Г. А. О влиянии массопереноса и химической реакции на самодиспергирование фаз / Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова // Ж. физ. химии. – 1998. – № 6. – С. 1103–1105.
9. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопроводность в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 286 с.
10. Эммануэль, М. Н. Курс химической кинетики / М. Н. Эммануэль, Д. Т. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1969. – С. 51.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМАХ

И.А. Митюшкина, Т.В. Челюскина, А.К. Фролкова

С помощью проблемно-ориентированного комплекса "CHEMCAD 5.2.0" проведена оценка параметров моделей Вильсона и NRTL для биазеотропных систем бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота при различных давлениях, а также математическое моделирование парожидкостного равновесия бинарных систем и получено удовлетворительное описание биазеотропии.

В промышленности стоит проблема разделения высших жирных кислот и их бутиловых эфиров [1]. В процессе получения высших жирных спиртов C_7 – C_9 методом каталитической гидрогенизации жирных кислот и их сложных эфиров первой стадией является этерификация кислот C_5 – C_{13} . Поскольку реакция этерификации обратима, несмотря на непрерывный отвод воды из реакционной смеси, не удастся получить эфиры без примеси кислот (бутиловые эфиры содержат от 2 до 5% непрореагировавших кислот). Поэтому сырые эфиры нейтрализуют 25 %-ным раствором щелочи для удаления кислот, не вступивших в реакцию. Из нейтрализатора отбирают три слоя: эфирный, мыльно-щелочной и промежуточный (эмульсионный). Эмульсионный слой собирают в емкость и вновь направляют в нейтрализатор. Щелочной раствор натриевых солей жирных кислот (мыл) отделяют от эфиров отстаиванием и обрабатывают серной кислотой. При этом регенерируются свободные кислоты, которые после промывки водой отделяют от сульфата натрия и вновь возвращают в производство. Эфиры промывают в нейтрализаторе водой и сушат в вакууме. При промывке образуется большое количество сточных вод, поэтому промывку иногда заменяют дистилляцией. На 1 тонну эфиров затрачивают 150 кг 100 %-ной щелочи, на 1 тонну регенерированных кислот – 340 кг 98 %-ной серной кислоты, на 1 тонну сульфатной воды на стадии нейтрализации – 196 кг кальцинированной соды. При этом способе очистки эфиров от кислот в

год образуется 30 тысяч тонн сульфатных сточных вод [1].

За годы работы Волгодонского химического завода «Кристалл», производящего различные моющие синтетические средства на основе фракций спиртов C_7 – C_9 , был накоплен один миллион тонн отходов, и еще в 1995 году специалисты, проводя исследования, предупреждали, что через одиннадцать лет при столь высокой техногенной нагрузке может произойти загрязнение грунтовых вод, которые, попав в Дон, загрязнят воду реки. Результаты лабораторных исследований воздуха, проведенных в августе 2001 года в районе жидкой свалки, сульфатных полей и старой части города, показали, что в 66% проб, исследованных на содержание синтетических жирных кислот, обнаружено превышение предельно допустимых концентраций в 5–6 раз, а во всех пробах на содержание спиртов превышение ПДК составило 60% [News.Battery.Ru – Аккумулятор Новостей. Источник: REGIONS.RU/Россия. Регионы].

При разработке технологической схемы очистки фракции бутиловых эфиров кислот C_5 – C_{13} от монокарбоновых кислот на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова было экспериментально установлено, что бинарные системы кислота – бутиловый эфир одноименной кислоты являются биазеотропными [2]. Трудность отделения фракции бутиловых эфиров кислот C_5 – C_{13} от кислот C_5 – C_{13} обусловлена единым температурным интервалом выкипания компонентов разделяемой смеси, наличием моно- и биазеотропии в бинарных системах бутиловый эфир –

кислота, широким составом фракции бутиловых эфиров и термолабильностью компонентов разделяемой смеси. Этим объясняется отсутствие технологически и экономически целесообразной схемы очистки фракции бутиловых эфиров не только в нашей стране, но и за рубежом.

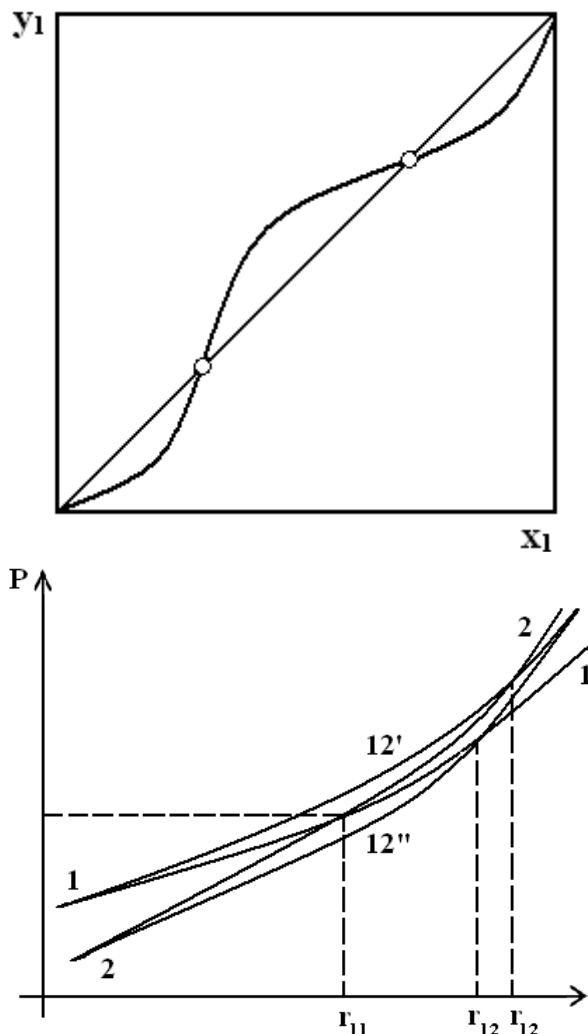


Рис. 1. Качественный вид диаграммы ПЖР (а) и температурной зависимости упругостей паров компонентов 1, 2 и положительного 12', отрицательного 12'' азеотропов (б) в биазеотропной бинарной смеси бутиловый эфир карбоновой кислоты (1) – карбоновая кислота (2) при $\bar{L}_1 < \bar{L}_2$, где $\bar{L}_1, \bar{L}_2$ – парциальные мольные теплоты испарения компонентов 1, 2.

Диаграммы парожидкостного равновесия (ПЖР) биазеотропных систем характеризуются близкими температурами кипения во всем концентрационном симплексе, малой разницей между составами равновесных фаз, а значит, и относительной летучестью компонентов α , близкой к единице, что вызывает

трудности при постановке физического эксперимента. В связи с этим изучение фазового поведения биазеотропных систем проводили с использованием вычислительного эксперимента на примере бинарных систем бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) и бутилбутират (ББ) – масляная кислота (МК). Выбор этих бинарных систем в качестве модельных обусловлен тем, что они являются первыми представителями ряда биазеотропных систем, образованных карбоновыми кислотами и их бутиловыми эфирами, и в приемлемом для эксперимента температурном диапазоне диаграмма ПЖР проходит все стадии эволюции – от образования граничных тангенциальных азеотропов до образования внутреннего тангенциального азеотропа [2] (рис.1).

Задачей настоящего исследования является математическое моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системах бутилпропионат – пропионовая кислота, бутилбутират – масляная кислота. Для этого необходимо:

- 1) выбрать математическую модель, дающую адекватное описание экспериментальных данных;
- 2) оценить надежность параметров выбранной модели.

Для практических расчетов фазовых равновесий в настоящее время используются упрощенные модели растворов, в которых производится некоторое усреднение величин, характеризующих межмолекулярное взаимодействие. К их числу относятся решеточные модели, модели локальных составов, ячеечные модели и модели ассоциированных растворов [3]. Нами в данной работе использовались модели локальных составов, описываемые, в частности, уравнениями Вильсона и NRTL.

Как правило, оценка параметров бинарного взаимодействия математических моделей наиболее надежно осуществляется по полному массиву данных о парожидкостном равновесии бинарных систем. Однако при отсутствии

такового допустимо проводить их оценку на основе минимальной информации о бинарных системах [4]. При достаточной точности экспериментальных данных сокращение объема исходной информации сравнительно мало влияет на рассчитанные значения параметров, приводя лишь к увеличению их доверительной области. Параметры вышеперечисленных уравнений могут быть определены по данным для нескольких экспериментальных точек, по величинам предельных коэффициентов активности, по характеристикам бинарных азеотропов. В последнем случае более надежную оценку обеспечивают данные, относящиеся к средней области концентрации растворов.

С использованием проблемно-ориентированного комплекса «CHEMCAD 5.2.0» мы оценивали малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL при различных давлениях по двум наборам экспериментальных данных [2] о системах БП – ПК и ББ – МК: 1) по характеристикам азеотропов; 2) по составам и температурам кипения азеотропов и точек чистых компонентов. Далее проводился расчет ПЖР. Выбор параметров осуществляли таким образом, чтобы при моделировании фазового равновесия жидкость – пар биазеотропия, обнаруженная в ходе натурального эксперимента, описывалась с наименьшими погрешностями ($\Delta T^{аз} \rightarrow 0$, $\Delta y^{аз} \rightarrow 0$).

Моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системе бутилпропионат – пропионовая кислота

На кафедре химии и технологии основного органического синтеза экспериментально получены зависимости упругостей паров пропионовой кислоты и бутилпропионата от температуры и характеристики азеотропных точек (температура кипения и состав) для системы бутилпропионат – пропионовая кислота при давлениях 33.0; 104.9; 130.2 мм рт. ст. [2, 5].

В базе данных «CHEMCAD 5.2.0» температура кипения и давление точки

Банкрофта [6, 7] исследуемой системы имеют значения: $T_B = 93.2 - 93.6^\circ\text{C}$ и $P_B = 133.0 - 135.0$ мм рт. ст. Параметры точки Банкрофта, найденные из эксперимента [2], составляют $74.0 - 74.5^\circ\text{C}$ и $58.5 - 59.0$ мм рт. ст., соответственно. Такое расхождение экспериментальных и расчетных параметров точки Банкрофта возможно объясняется наличием каких-либо примесей в веществах при проведении натурального эксперимента, от чего мы застрахованы при расчетном исследовании. Следовательно, описать такие экспериментальные данные математической моделью трудно, что и подтвердилось в работе – биазеотропия воспроизводится только при одном давлении и только одним уравнением (NRTL).

Различие параметров точки Банкрофта проявляется в том, что в натурном эксперименте относительная летучесть компонентов меняется быстрее, чем в расчетном. Потому можно ожидать, что при моделировании эволюции биазеотропии внутренний тангенциальный азеотроп (ВТА) появится при более высоких давлениях по сравнению с найденными в натурном эксперименте.

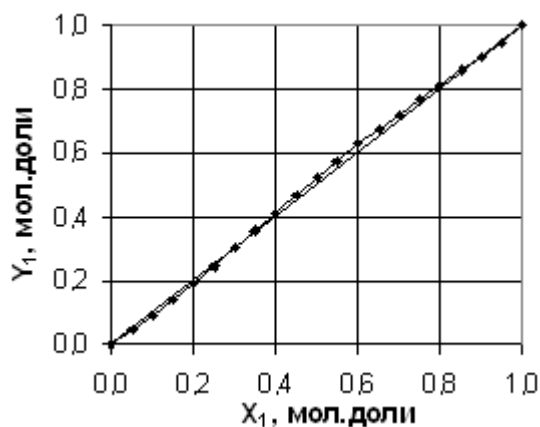
Нами были оценены малые параметры модели Вильсона и параметры модели NRTL для системы БП – ПК при давлениях 33.0, 104.9, 130.2 мм рт. ст. на основе двух наборов экспериментальных данных, указанных выше. В табл. 1 приведены результаты описания по характеристикам азеотропов. Биазеотропия в системе БП – ПК была смоделирована только при использовании малых параметров уравнения Вильсона, оцененных при 104.9 мм рт. ст. [2]. Их значения: $\lambda_{12} = -853.8698$, $\lambda_{21} = 1527.496$. Будем использовать эти параметры при дальнейших расчетах.

Показательно, что описание биазеотропии лучше при использовании параметров, оцененных только по характеристикам азеотропов, так как различия в свойствах чистых компонентов здесь не проявляются.

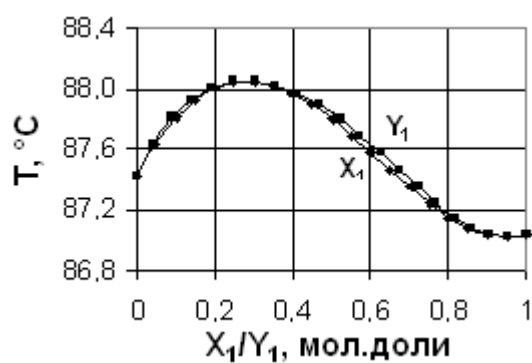
Таблица 1. Экспериментальные характеристики азеотропных точек и погрешности их описания при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL в системе БП (1) – ПК (2) при 104.9 мм рт. ст.

Экспериментальные характеристики азеотропных точек		Погрешности описания				Расчетные характеристики азеотропных точек, полученные при оценке параметров			
		Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
$T, ^\circ\text{C}$	$x_1 = y_1$, мол.д.	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Δy_1 , мол.д.	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Δy_1 , мол.д.	$T, ^\circ\text{C}$	y_1 , мол.д.	$T, ^\circ\text{C}$	y_1 , мол.д.
88.44	0.3050	-0.39	0.0026	-0.18	0.0047	88.05	0.3076	88.26	0.3097
88.06	0.8760	-1.01	0.0057	-0.93	0.0051	87.05	0.8817	87.13	0.8811
Средн. отклонение		0.70	0.0041	0.56	0.0049				
Макс. отклонение		1.01	0.0057	0.93	0.0051				

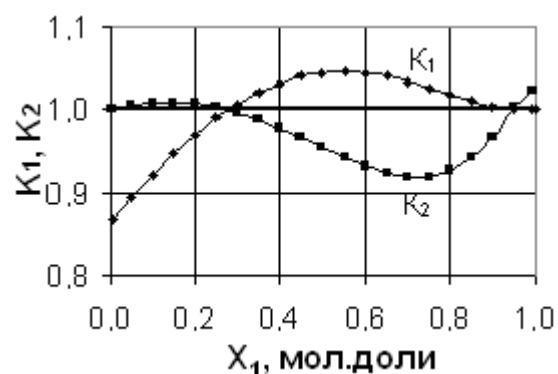
На рис. 2 а, б представлены зависимости $y_1(x_1)$, $T_{\text{кип}}(x_1, y_1)$ в системе БП – ПК, полученные по модели Вильсона при 104.9 мм рт. ст. На основе массива данных по ПЖР рассчитаны коэффициенты распределения БП (K_1) и ПК (K_2) и построены графики зависимостей $K_{1,2} = f(x_1)$ (рис. 2 в), которые позволили локализовать составы азеотропов.



(а)



(б)



(в)

Рис. 2. Диаграммы $y_1 = f(x_1)$ (а), $T = f(x_1, y_1)$ (б), $K_{1,2} = f(x_1)$ (в) системы БП (1) – ПК (2) при 104.9 мм рт. ст., полученные по модели Вильсона.

Из приведенных диаграмм видно, что в системе БП – ПК имеется два азеотропа со следующими характеристиками:

$T_{\text{отр.аз}} = 88.056 ^\circ\text{C}$, $x_{\text{БП}}^{\text{отр.аз.}} = 0.2790$ мол.д.,
 $T_{\text{пол.аз}} = 87.018 ^\circ\text{C}$, $x_{\text{БП}}^{\text{пол.аз.}} = 0.9450$ мол.д.

Разница между экспериментальными и расчетными значениями состава пара и температуры кипения составляет для положительного азеотропа $\Delta y^{\text{аз}} = 0.069$ мол.д., $\Delta T^{\text{аз}} = 1.042 ^\circ\text{C}$, для отрицательного азеотропа $\Delta y^{\text{аз}} = 0.026$ мол.д., $\Delta T^{\text{аз}} = 0.384 ^\circ\text{C}$. Такая точность может считаться вполне допустимой, учитывая, что, например, для системы бензол – перфторбензол при 760 мм рт. ст. максимальная разность в составах азеотропов по экспериментальным данным различных авторов составляет 5.1 % мол. для положительного азеотропа и 6.1 % мол. для отрицательного [8].

С использованием параметров уравнения Вильсона, оцененных на основе экспериментальных данных по двум азеотропным точкам [2] при 104.9 мм рт. ст., нами расчетным путем исследована эволюция биазеотропии в системе БП – ПК (рис. 3).

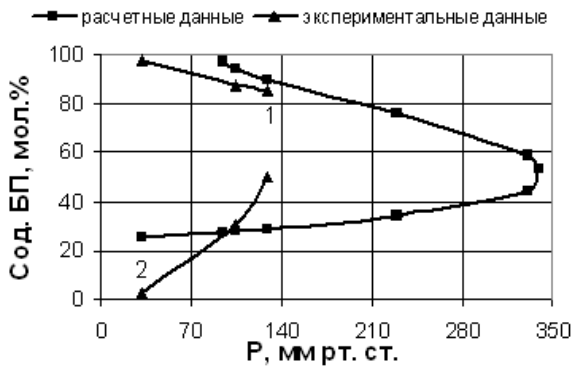


Рис. 3. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы БП – ПК от давления.

Из рис. 3 видно: и в эксперименте, и в расчете при увеличении давления положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается БП, что отвечает второму закону Вревского ($\overline{L}_{БП} = 11.14$ ккал/моль, $\overline{L}_{ПК} = 13.21$ ккал/моль, т.е. $\overline{L}_{БП} < \overline{L}_{ПК}$, где $\overline{L}_{БП}$, $\overline{L}_{ПК}$ – парциальные мольные теплоты испарения компонентов при 25 °С) и тенденциям образования ВТА. Однако образование

ВТА по экспериментальным данным [2] происходит при $P \approx 140.0$ мм рт. ст. (что на 200.0 мм рт. ст. меньше, чем по расчету). Ранее отмечалось, что и точка Банкрофта, определенная экспериментально, наблюдается при более низком давлении.

Моделирование парожидкостного равновесия и биазеотропии в системе бутилбутират – масляная кислота

В работах [2, 9] представлены экспериментально полученные зависимости упругостей паров масляной кислоты и бутилбутирата от температуры и характеристики азеотропных точек для системы бутилбутират – масляная кислота при давлениях 142.5, 243.5, 347.0, 440.0, 520.0, 600.0, 700.0, 737.1 мм рт. ст. Параметры точки Банкрофта [2] составляют 146.0–146.5 °С и 430.0 мм рт. ст.

В базе данных «CHEMCAD 5.2.0» температура кипения и давление точки Банкрофта [6, 7] в исследуемой системе имеют значение: $T_B = 150.5–151.5$ °С и $P_B = 510.0–510.5$ мм рт. ст. Различие между экспериментальными и расчетными параметрами точки Банкрофта также приводит к тому, что в условиях натурального эксперимента летучесть МК изменятся быстрее, чем при расчете, что, вероятно, приведет к тем же последствиям, что и в предыдущей системе.

Таблица 2. Экспериментальные характеристики азеотропных точек и погрешности их описания при оценке параметров моделей Вильсона и NRTL в системе ББ (1) – МК (2) при 142.5 мм рт. ст.

Экспериментальные характеристики азеотропных точек		Погрешности описания				Расчетные характеристики азеотропных точек, полученные при оценке параметров			
		Wilson		NRTL		Wilson		NRTL	
T , °С	$x_1 = y_1$, мол.д.	ΔT , °С	Δy_1 , мол.д.	ΔT , °С	Δy_1 , мол.д.	T , °С	y_1 , мол.д.	T , °С	y_1 , мол.д.
117.13	0.0180	-0.87	0.0008	-0.82	-0.0006	116.26	0.0188	116.31	0.0174
112.35	0.9000	-0.78	0.0068	-0.69	0.0030	111.57	0.9068	111.66	0.9030
Средн. отклонение		0.83	0.0038	0.75	0.0018				
Макс. отклонение		0.87	0.0068	0.82	0.0030				

Нами по экспериментальным данным [2] о характеристиках азеотропов (табл. 2) и характеристиках азеотропов и чистых компонентов были оценены малые параметры уравнения Вильсона и параметры уравнения NRTL при

различных давлениях. Наличие двух азеотропов в системе ББ – МК смоделировано при нескольких давлениях обоими уравнениями. Проанализировав точность описания характеристик азеотропов, полученных из натурального

эксперимента, мы выбрали параметры уравнения NRTL, оцененные по экспериментальным данным о составах и температурах кипения азеотропных точек при 142.5 мм рт. ст., с которыми удалось описать биазеотропию в исследуемой системе с наименьшим отклонением от экспериментальных данных [2]. Их значения: $B_{12} = 1138.0880$, $B_{21} = -605.2208$, $\alpha = 0.200234$. Эти параметры мы будем использовать в дальнейших расчетах.

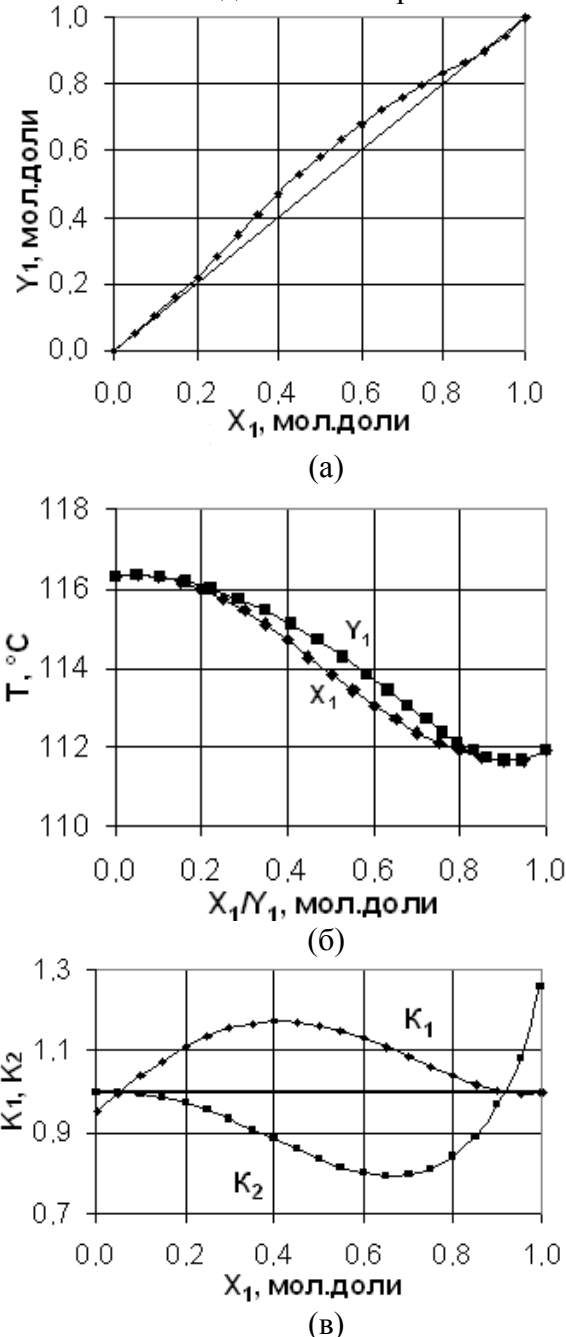


Рис. 4. Диаграммы $y_1 = f(x_1)$ (а), $T = f(x_1, y_1)$ (б), $K_{1,2} = f(x_1)$ (в) системы ББ (1) – МК (2) при 142.5 мм рт. ст., полученные по модели NRTL

На рис. 4 а, б приведены диаграммы $y_1 = f(x_1)$ и $T = f(x_1, y_1)$ системы ББ – МК, полученные по модели NRTL при 142.5 мм рт. ст. Для локализации точек азеотропов проведен расчет коэффициентов распределения ББ (K_1) и МК (K_2) и построены графики зависимостей $K_{1,2} = f(x_1)$ (рис. 4 в).

Как видно, в системе ББ – МК имеется два азеотропа со следующими характеристиками:

$$T^{опр.аз.} = 116.329^\circ\text{C}, x_{ББ}^{опр.аз.} = 0.0560 \text{ мол.д.},$$

$$T^{пол.аз.} = 111.660^\circ\text{C}, x_{ББ}^{пол.аз.} = 0.9145 \text{ мол.д.}$$

Разность между экспериментальными и расчетными значениями характеристик азеотропов равна для положительного азеотропа $\Delta y^{аз.} = 0.0145$ мол.д., $\Delta T^{аз.} = 0.69^\circ\text{C}$, для отрицательного азеотропа $\Delta y^{аз.} = 0.038$ мол.д., $\Delta T^{аз.} = 0.801^\circ\text{C}$. Такую точность описания ПЖР системы ББ – МК можно считать удовлетворительной.

Нами исследована эволюция биазеотропии в системе ББ – МК, смоделированная с использованием параметров уравнения NRTL, оцененных на основе экспериментальных данных по двум азеотропным точкам [2] при 142.5 мм рт. ст. (рис. 5).

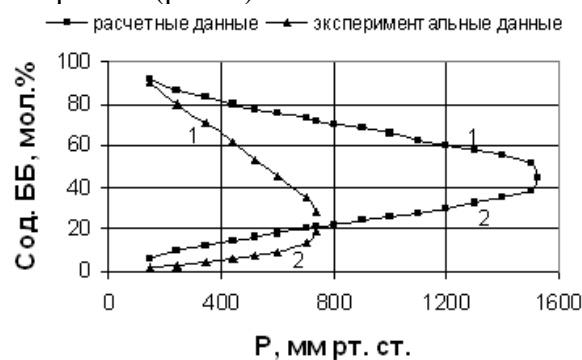


Рис. 5. Зависимость составов положительного (1) и отрицательного (2) азеотропов системы ББ – МК от давления.

При увеличении давления как в натурном, так и в расчетном эксперименте положительный азеотроп обедняется, а отрицательный обогащается ББ, что соответствует второму закону Вревского ($\overline{L}_{ББ} = 12.24$ ккал/моль, $\overline{L}_{МК} = 14.44$ ккал/моль, т.е. $\overline{L}_{ББ} < \overline{L}_{МК}$, где

$\overline{L_{ББ}}$, $\overline{L_{МК}}$ – парциальные мольные теплоты испарения компонентов при 25 °С). Такое поведение азеотропов характеризуется стадией образования ВТА. Но при этом появление ВТА по экспериментальным данным [2] происходит при $P = 740.0$ мм рт. ст., что на 790.0 мм рт. ст. меньше, чем по расчету. Здесь точка Банкрофта, определенная экспериментально, также наблюдается при более низком давлении, как и в предыдущей системе. Это лишний раз подчеркивает трудность адекватного описания близких свойств биазеотропных смесей. Достоинством можно считать уже сам факт воспроизведения биазеотропии,

не противоречащий экспериментальным данным (по расположению азеотропов в концентрационном симплексе).

Таким образом, впервые получено математическое описание биазеотропии в системах бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота, являющихся первыми представителями ряда биазеотропных систем, образованных карбоновыми кислотами и их бутиловыми эфирами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 05-03-32958).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Высшие жирные спирты / Локтев С. М. [и др.]. – М. : Химия, 1970. – 328 с.
2. Шутова, Г. В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах : дис...канд. хим. наук : 05.17.04 : защищена 06.06.92 : утв. 06.08.92 / Шутова Галина Викторовна. – М. : МИТХТ, 1992. – 193 с.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М. : Высшая школа, 2003. – 536 с. ISBN 5-06-004267-7
4. Морачевский, А. Г. Термодинамика равновесия жидкость – пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская. – Л. : Химия, 1989. – 344 с.
5. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. физ. хим. – 1992. – Т. 66, № 3. – С. 832–836.
6. Bancroft, W.D. The phase rule / W. D. Bancroft // N.Y. : Ithaca. – 1897. – P. 119.
7. Демусенко, Е. В. Правило Банкрофта и возможность его использования при разработке технологических схем ректификации / Е. В. Демусенко, А. С. Мозжухин // Теор. основы хим. технол.. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 491–494.
8. Челюскина, Т. В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами : дис...канд. тех. наук : 05.17.04 : защищена 16.10.01 : утв. 25.12.01 / Челюскина Татьяна Владимировна. – М. : МИТХТ, 2001. – 169 с.
9. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират / Т. М. Кушнер [и др.] // Журн. орг. хим. – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 171–176.

ПРОТИВОТОЧНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ТЕПЛОВЫМ НАСОСОМ

В.М. Мясоеденков, Г.А. Носов, Е.М. Хайбулина, М.Е. Уваров

Выполнен анализ эффективности использования парокompрессионного теплового насоса с замкнутым циклом по рабочему телу в процессе непрерывной противоточной кристаллизации. Показано, что применение теплового насоса позволяет при определенных условиях снизить энергетические затраты на проведение рассматриваемого процесса.

Противоточная кристаллизация является одним из методов фракционной кристаллизации [1]. Она довольно часто используется для разделения и очистки различных органических веществ. Для ее осуществления используются аппараты различной конструкции, которые принято разделять на группы: аппараты с центральным и торцевым питанием [1, 2]. Противоточные кристаллизаторы с центральным питанием по принципу работы аналогичны ректификационным колоннам с подачей исходной смеси на одну из промежуточных тарелок, а кристаллизаторы с торцевым питанием аналогичны отгонным колоннам.

В данной работе нами рассмотрен процесс противоточной кристаллизации с использованием аппаратов с торцевым питанием применительно к разделению бинарных систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Для снижения энергетических затрат на проведение процесса разделения нами предлагается использовать парокompрессионный тепловой насос закрытого типа.

Схема организации потоков противоточной кристаллизации с тепловым насосом показана на рис. 1. Принято [1] противоточные кристаллизаторы с торцевым питанием разделять на четыре секции: 1 – противоточного контактирования кристаллической K и жидкой фаз M ; 2 – охлаждения (кристаллизации); 3 – плавления и 4 – фильтрования. Разделение смеси производится следующим образом. Исходная смесь (расплав) F с концентрацией x_F высокоплавкого компонента при температуре t_F поступает

в зону кристаллизации 2, где она охлаждается до температуры фракционирования t_K , лежащей между температурами ликви-дуса и солидуса (рис.2). Полученная суспензия, состоящая из кристаллической фазы K_2 и маточника M_2 , из секции охлаждения поступает в секцию фильтрования 4. В эту же секцию поступает маточник M из зоны противоточного контактирования 1 с концентрацией x_{M1} при температуре t_{M1} . Здесь температуры обеих смесей изменяются до температуры фракционирования t_{K1} . Низкоплавкий продукт W с концентрацией x_W выводится из секции фильтрования в расплавленном виде. Кристаллическая фаза в виде потока K с концентрацией x_{K1} направляется в зону противоточного контактирования 2, где при противотоке с жидкой фазой обогащается высокоплавким компонентом до состава x_{II} . Температура кристаллической фазы в секции 1 поднимается от t_{K1} до t_{K0} . Далее кристаллическая фаза K , состава x_{II} направляется в зону плавления 3, где полностью расплавляется при температуре t_{II} . Часть образовавшегося расплава выводится из аппарата в виде фракции II обогащенной высокоплавким компонентом состава x_{II} . Другая часть образовавшегося расплава в количестве M , состава x_{II} , возвращается в зону противоточного контактирования в качестве флегмы. В секции 1 жидкая фаза M в противотоке с кристаллической фазой K обедняется высокоплавким компонентом до состава x_{M1} . Температура маточника в секции 1 опускается от t_{II} до t_{M1} .

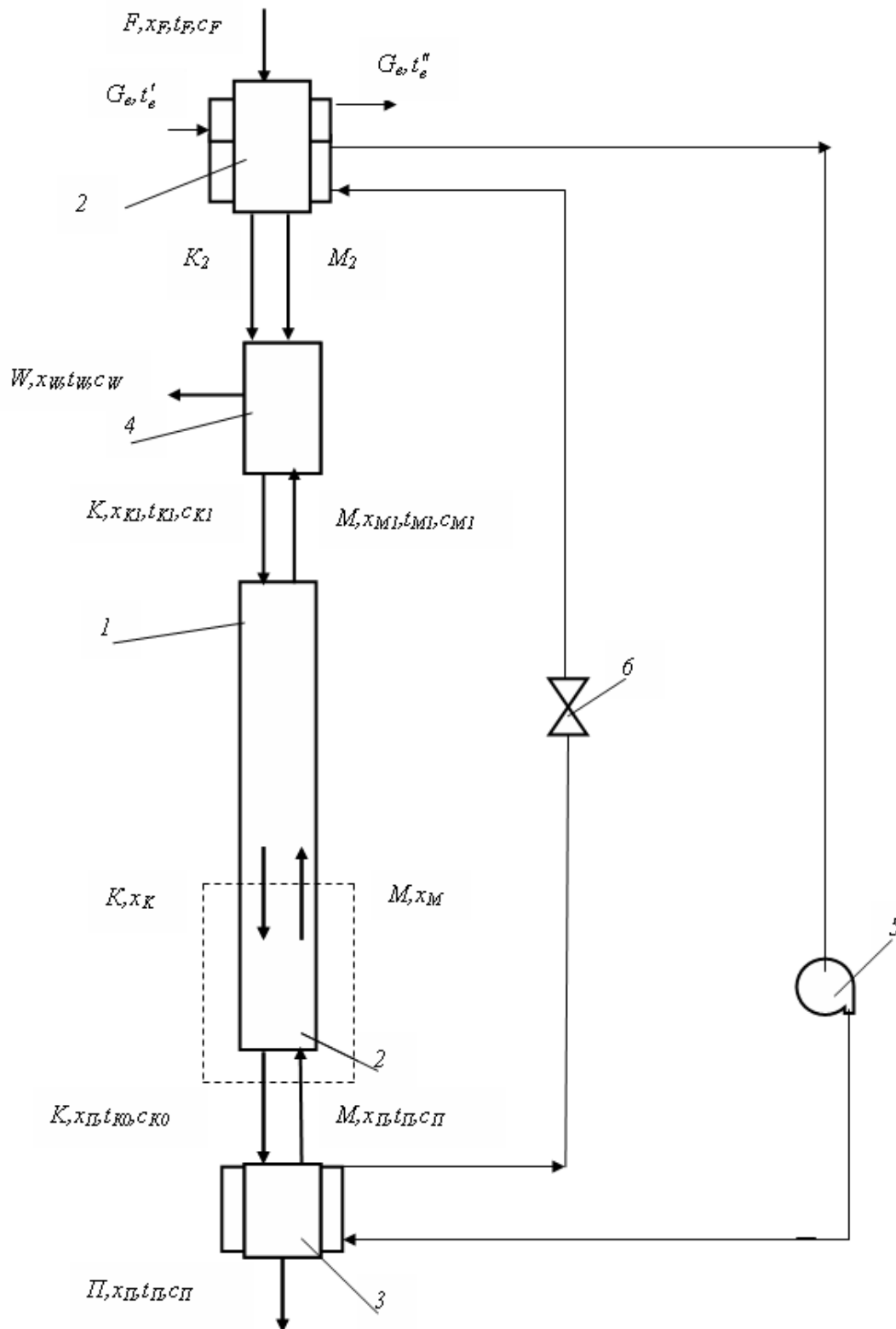


Рис. 1. Схема потоков процесса противоточной кристаллизации с использованием теплового насоса замкнутого типа: 1- секция противоточного контактирования ;2 – секция охлаждения (кристаллизации); 3 – секция плавления; 4 – секция фильтрования; 5 – компрессор; 6 - дроссельный вентиль т.н.

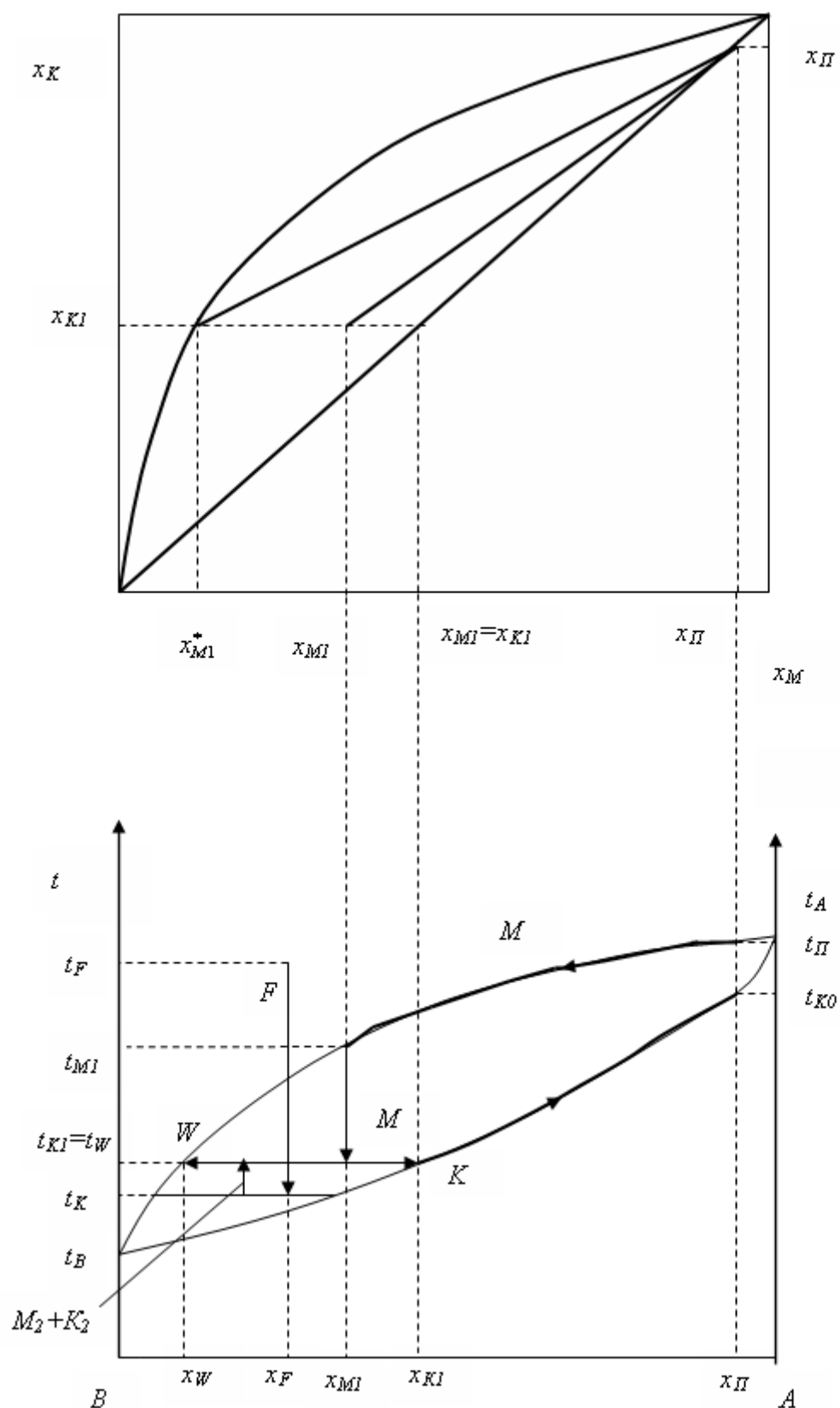


Рис. 2. Изображение процесса противоточного фракционного плавления бинарной смеси на диаграммах равновесия фаз.

Для проведения процесса противоточной кристаллизации в секции кристаллизации 2 необходимо отводить теплоту Q_K , а в секцию плавления подводить теплоту Q_{II} . В традиционном процессе (без теплового насоса) используются независимые источники Q_K и Q_{II} . В установке с тепловым насосом теплота, выделяющаяся в секции кристаллизации, используется для плавления кристалл-

лической фазы в секции 3. При этом с помощью теплового насоса производится повышение температурного потенциала промежуточного теплоносителя G_p , поступающего из секции кристаллизации 2 в секцию плавления 3.

Изображение цикла работы теплового насоса на диаграмме состояния промежуточного теплоносителя показано на рис. 3.

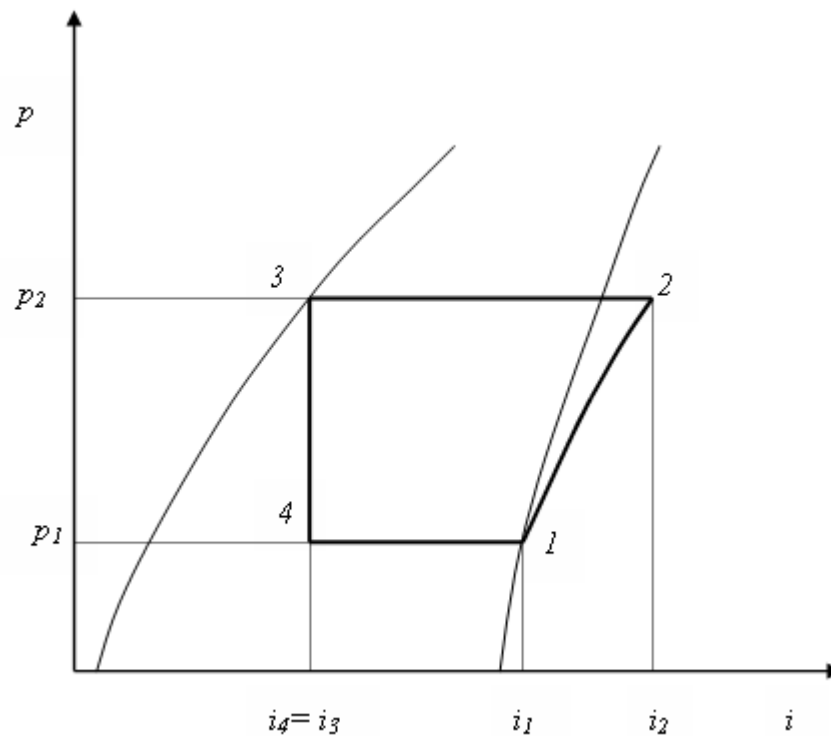


Рис. 3. Изображение цикла работы теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции рабочего тела в диаграмме состояния p - i .

Как показали расчеты рассматриваемого процесса практически всегда тепловой поток Q_K больше расхода тепла в плавителе Q_{II} . Поэтому для балансировки тепловых потоков при использовании теплового насоса или секция охлаждения противоточного кристаллизатора должна иметь две охлаждающие рубашки, или в контуре теплового насоса должен быть размещен дополнительный теплообменник, для доохлаждения промежуточного теплоносителя G_p после его сжатия. В первом случае в верхнюю часть рубашки зоны 2 направляется поток внешнего холодильного агента для обеспечения полного отвода тепла из зоны кристаллизации, а в

нижнюю часть рубашки секции 2 направляется поток рабочего тела теплового насоса в виде влажного пара (точка 4 на диаграмме состояния, см. рис. 3). Температуры этого пара должна быть ниже температуры кристаллизации исходной смеси t_K . Таким образом, секция охлаждения противоточного кристаллизатора выполняет функции испарителя теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса служит охлаждающим агентом для этой секции. При испарении влаги пара рабочего тела его энтальпия изменяется от i_4 до i_1 . Пар теперь уже в сухом насыщенном состоянии направляется на всасывающую линию компрессора теплового насоса, после чего

сжимается от давления p_1 до давления p_2 . При сжатии рабочего тела его энтальпия изменяется от i_1 до i_2 . Пары рабочего тела далее направляются на охлаждение и последующую конденсацию в рубашку секции плавления 3. Энтальпия рабочего тела в процессе его охлаждения и конденсации изменяется от i_2 до i_3 . Таким образом, зона плавления исполняет роль конденсатора в схеме теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса является теплоносителем при реализации процесса плавления кристаллической фазы, поступающей в плавитель. Конденсат рабочего тела после дросселирования от давления p_2 до давления p_1 охлаждается и снова направляется в секцию 2 кристаллизатора.

Основной целью настоящей работы является энергетическое сопоставление: установки обычного процесса противоточного плавления (с независимыми источниками тепла и холода) с предлагаемой установкой процесса противоточного плавления.

При анализе рассматриваемых процесс-сов было принято: на стадии кристаллизации исходной смеси в секции охлаждения, также как и на стадии фильтрования в секции фильтрования, достигается полное равновесие фаз; потоки маточника и кристаллической фазы неизменны по высоте секции противоточного контактирования; в этой секции отсутствует продольное перемешивание фаз; в плавителе происходит полное плавление поступающей кристаллической фазы.

При принятых допущениях для различных секций установки противоточной кристаллизации справедливы следующие уравнения материального баланса: при совместном рассмотрении секций охлаждения и фильтрования

$$F + M = K + W, \quad (1)$$

$$Fx_F + Mx_{M1} = Kx_{K1} + Wx_W, \quad (2)$$

для секции противоточного контактирования

$$Kx_{K1} + Mx_{II} = Kx_{II} + Mx_{M1}; \quad (3)$$

для секции плавления

$$K = M + \Pi. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (1) – (4), находим выражения для удельных потоков жидкой и кристаллической фаз

$$\varphi_W = \frac{W}{F} = \frac{(x_{II} - x_F)}{(x_{II} - x_W)}, \quad (5)$$

$$\varphi_{II} = \frac{\Pi}{F} = \frac{(x_F - x_W)}{(x_{II} - x_W)}, \quad (6)$$

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{(x_{II} - x_{M1})(x_F - x_W)}{(x_{K1} - x_{M1})(x_{II} - x_W)}, \quad (7)$$

$$\varphi_M = \frac{M}{F} = \frac{(x_{II} - x_{K1})(x_F - x_W)}{(x_{K1} - x_{M1})(x_{II} - x_W)}. \quad (8)$$

В уравнениях (5) – (8) неизвестными величинами являются: $\varphi_W, \varphi_{II}, \varphi_K, \varphi_M$ и x_{M1} .

Определим пределы изменения состава маточника на выходе из зоны противоточного контактирования x_{M1} , воспользовавшись понятием флегмового числа R и рабочей линией процесса

$$R = \frac{M}{\Pi} = \frac{\varphi_M}{\varphi_{II}} = \frac{(x_{II} - x_{K1})}{(x_{K1} - x_{M1})}. \quad (9)$$

Уравнение рабочей линии процесса противоточной кристаллизации получают исходя из уравнения материального баланса для нижней части секции 1 (рис. 1)

$$x_K = \frac{R}{R+1} x_M + \frac{x_{II}}{R+1}. \quad (10)$$

Графическая интерпретация уравнения (10) для различных значений флегмового числа дана на рис. 2

Согласно рис. 2 диапазон изменения x_{M1} определяется предельными значениями флегмового числа: от $x_{M1} = x_{K1}$ при $R \rightarrow \infty$ до $x_{M1} = x_{M1}^*$ при $R = R_{\min}$.

Потребные мощности кристаллизатора (2 секция) и плавителя (3 секция) могут быть определены с помощью уравнений теплового баланса.

Мощность кристаллизатора (тепловой поток, отводимый от суспензии к холодильному агенту через теплопередающую поверхность кристаллизатора) может быть определена из совместного уравнения теплового баланса секций охлаждения и фильтрования

$$Q_K = F c_F t_F + M c_{MI} t_{MI} + K L_{KI} - W c_W t_W - K c_{KI} t_{KI}, \quad (11)$$

где c_F, c_{MI}, c_W, c_{KI} – теплоемкости, соответственно, исходного раствора, маточника на входе в секцию фильтрования, продукта W , кристаллической фазы на выходе из секции фильтрования; L_{KI} – теплота кристаллизации жидкости состава x_{KI} .

Удельная мощность кристаллизатора будет определяться уравнением

$$q_K = \frac{Q_K}{F} = c_F t_F + \varphi_M c_{MI} t_{MI} + \varphi_K L_K - \varphi_W c_W t_W - \varphi_K c_{KI} t_{KI}. \quad (12)$$

По определению флегмового числа $\varphi_M = \varphi_{II} R$, $\varphi_K = \varphi_{II} (1 + R)$. После подстановки уравнение (12) преобразуется до вида

$$q_K = \frac{Q_K}{F} = c_F t_F - \varphi_W c_W t_W - \varphi_{II} [R(c_{MI} t_{MI} + L_K - c_{KI} t_{KI}) + L_K - c_{KI} t_{KI}]. \quad (13)$$

С учетом уравнения (9) можно констатировать, что удельная мощность кристаллизатора характеризуется нелинейной зависимостью от x_{MI} .

Мощность плавителя (тепловой поток от теплоносителя в рубашке плавителя к суспензии через теплопередающую поверхность)

$$Q_{II} = M c_{II} t_{II} + P c_{PI} t_{PI} - K c_{K0} t_{K0} + K L_{KP}, \quad (14)$$

где c_{II}, c_{K0} – теплоемкость, соответственно, продукта II и кристаллической фазы K на входе в плавитель; L_{KP} – теплота плавления кристаллов состава x_{II} .

Удельная мощность плавителя

$$q_{II} = \frac{Q_{II}}{F} = \varphi_M c_{II} t_{II} + \varphi_P c_{PI} t_{PI} - \varphi_K c_{K0} t_{K0} + \varphi_K L_{KP} \quad (15)$$

Или, по аналогии с предыдущим

$$q_{II} = \varphi_{II} (1 + R) (c_{PI} t_{PI} - c_{K0} t_{K0} + L_{KP}). \quad (16)$$

Найденные выражения для мощности кристаллизатора позволяют определить полный расход (или удельный расход) холодильного агента, как в традиционной схеме энергоснабжения, так и в процессе разделения с использованием теплового насоса.

Расход греющего пара в плавителе традиционной схемы энергоснабжения

$$D_n = \frac{Q_{II}}{h_n - h_k}, \quad (17)$$

где h_n и h_k – энтальпия, соответственно, пара и его конденсата.

Расход промежуточного теплоносителя (рабочего тела), циркулирующего в контуре теплового насоса, необходимого как для осуществления стадии плавления

так и для частичного осуществления стадии кристаллизации, составляет

$$G_p = \frac{Q_{II}}{i_2 - i_3}, \quad (18)$$

где i_2 и i_3 – энтальпия рабочего тела на входе и выходе из рубашки плавителя (см. рис. 3).

Расход охлаждающего агента в кристаллизаторе традиционной схемы энергоснабжения составляет

$$G_c = \frac{Q_K}{c_c (t_c'' - t_c')}, \quad (19)$$

где c_c – теплоемкость хладагента; t_c' и t_c'' – температура хладагента, соответственно, на входе и выходе рубашки кристаллизатора.

Расход холодильного агента (рабочего тела теплового насоса) в нижней секции рубашки кристаллизатора при теплонасосной схеме энергоснабжения равен G_p . Расход дополнительного хладагента G_x , подаваемого в верхнюю секцию рубашки кристаллизатора, будет равен

$$G_x = \frac{Q_K - G_p (i_1 - i_4)}{c_c (t_c'' - t_c')}. \quad (20)$$

Эффективность работы теплового насоса, работающей в режиме совмещенного цикла (одновременного получения тепла и холода), обычно характеризуется отношением суммы мощностей конденсатора и испарителя к мощности компрессора [5].

$$\varepsilon = \frac{Q_{конд} + Q_{исп}}{N}, \quad (21)$$

где $Q_{конд} = Q_{II}$, $Q_{исп} = G_p (i_1 - i_4)$, а $N = G_p (i_2 - i_1) / \eta$.

Эффективность работы теплового насоса, работающей в режиме получения тепла оценивается коэффициентом преобразования

$$\varepsilon_T = \frac{Q_{\text{конд}}}{N}. \quad (22)$$

Коэффициент преобразования всегда больше единицы [3]. Это значит, что на каждую единицу энергии, затраченную в компрессоре, нагреваемому объекту будет передано больше на величину энергии, отобранную от холодного источника тепла.

Однако высокие значения коэффициента преобразования являются необходимым, но недостаточным условием при выборе схемы энергоснабжения в пользу теплонасосной схемы, поскольку качество сопоставляемых видов энергии в уравнении (18) различно. В самом деле, $Q_{\text{конд}}$ это тепловая энергия, в то время как N – электрическая энергия. Для сравнения различных видов энергии используют понятие «условного топлива», теплота сгорания которого принята равной 29.33 МДж/кг [3]. Удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии по конденсационному циклу составляет $B_{\text{ЭК}} = 114,6$ кг/ГДж; удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии по теплофикационному циклу $B_{\text{ЭТ}} = 68.9$ кг/ГДж; тогда как аналогичная величина на производство единицы тепловой энергии равна $B_T = 41.8$ кг/ГДж [4].

Для суждения о возможной экономии или перерасходе условного топлива в сопоставляемых схемах теплоснабжения воспользуемся понятием относительного расхода условного топлива

$$B_{0K} = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{\text{ЭК}}} \text{ или } B_{0T} = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{\text{ЭТ}}} \quad (23)$$

Относительный расход топлива показывает, на сколько расход условного топлива в традиционной схеме энергоснабжения больше (меньше) расхода топлива в теплонасосной схеме. При $B_{0K(T)} > 1$ вопрос выбора может быть

решен в пользу теплонасосной схемы теплоснабжения.

Численный эксперимент сопоставления двух схем энергоснабжения исследуемой установки был проведен на примере разделения бинарной системы флуорен – 2-метилнафталин, представляющей собой систему с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Равновесные данные для этой системы были заимствованные в работе В.М. Кравченко [5]. Анализ равновесных данных показал, что линии ликвидус и солидус могут быть описаны с достаточной точностью линейными зависимостями в диапазоне температур $50 \div 114$ °С. Для линии ликвидус это $x_M = 1.1t - 29.4$; для линии солидус: $x_K = 0.3986t + 54.6$.

Для решения уравнений теплового баланса использовались следующие значения основных теплофизических свойств компонентов: теплота плавления флуорена – 122 кДж/кг; теплота плавления 2-метилнафталина – 142.8 кДж/кг; теплоемкость флуорена в твердом состоянии – 1.164 кДж/кг град; теплоемкость флуорена в жидком состоянии – 1.998 кДж/кг град; теплоемкость 2-метилнафталина в твердом состоянии – 1.257 кДж/кг град; теплоемкость 2-метилнафталина в жидком состоянии – 2.174 кДж/кг град.

Основные результаты численного эксперимента по сопоставлению двух схем энергоснабжения установки противоточной кристаллизации представлены на рис. 4.

Согласно рис. 4 с увеличением разности температур плавления $t_{\text{П}}$ и фракционирования $t_{\text{К1}}$ (увеличение перепада температур соответствует увеличению концентрации высокоплавкого компонента $x_{\text{П}}$ в потоке выходящего продукта П) эффективность теплового насоса в обоих режимах закономерно падает, так как увеличивается при этом степень сжатия рабочего тела теплового насоса, а эффективность совмещенного цикла превосходит эффективность собственно теплового насоса на всем участке исследования.

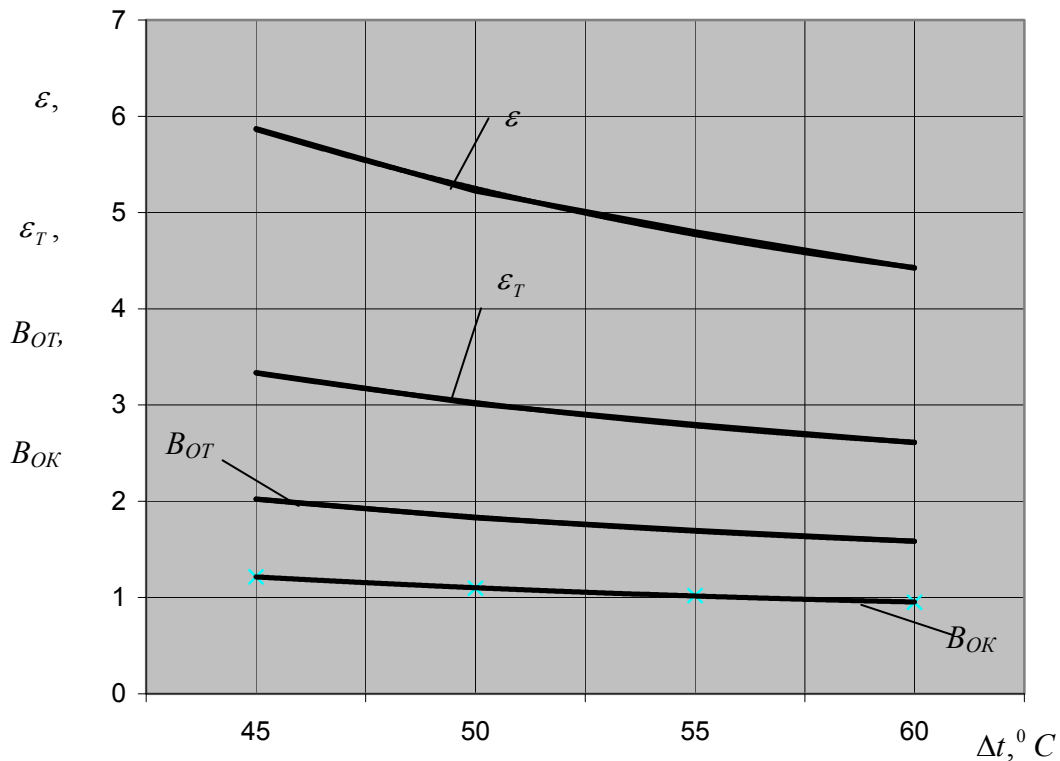


Рис. 4. Зависимость коэффициентов эффективности теплового насоса ε и ε_T , а также относительного расхода условного топлива B_{OT} и B_{OK} от разности температур между температурой плавления t_{II} и температурой фракционирования t_{KI} . ($x_F = 45\%$; $t_F = 80^\circ\text{C}$; $t_{KI} = 50^\circ\text{C}$; $R = 1.5$).

На этом же рисунке представлена зависимость относительного расхода топлива от разности температур для теплового насоса в режиме получения только тепла. При конденсационном способе получения электрической энер-

гии теплонасосная схема выгодна лишь на начальном участке изменения Δt . И, напротив, при получении электрической энергии по теплофикационному циклу теплонасосная схема предпочтительна на всем диапазоне изменения температур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Гельперин, Н. И. Основы техники кристаллизации расплавов / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1975. – 352 с.
3. Чечеткин, А. В. Теплотехника / А. В. Чечеткин, Н. А. Занемонец. – М. : Высшая школа, 1986. – 344 с.
4. Янтовский, Е. И. Промышленные тепловые насосы / Е. И. Янтовский, Л. А. Левин. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 128 с.
5. Кравченко, В. М. Двойные системы флуорена / В. М. Кравченко // Журн. прикл. химии. – 1952. – Т. 25, № 9. – С. 943–954.

УДК 547.298.1 ÷ 547.554

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ (±)-транс-2-ДИАЛКИЛАМИНОЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Ву Хон Шон, Д.М. Зверев, Н.Ю. Борисова, *Е.Ю. Афанасьева,
Т.П. Колобова, Е. Я. Борисова

*Российский кардиологический научно-производственный комплекс МЗ РФ,

Синтезирована серия транс-2-диалкиламиноциклогексанолов и их сложных эфиров с целью выяснения их биологической активности. Показано, что полученные соединения обладают антиаритмической активностью и низкой токсичностью.

Известно, что аминоспирты и их сложные эфиры обладают разнообразным биологическим действием. Среди них соединения, проявляющие психотропные свойства (амизил, гидроксицин), анальгетические средства (трамадол), вещества, оказывающие стимулирующее действие на ЦНС (ацефен), препараты со спазмолитическими свойствами (апрофен, спазмолитин). Особое место занимают соединения, проявляющие антиаритмическую активность, так как аритмия все чаще является причиной внезапной смерти и опасных осложнений при патологии сердца и сосудов. В этой связи поиск новых лекарственных препаратов с высокой антиаритмической активностью и лишенных нежелательных побочных эффектов является одной из самых актуальных проблем.

Основные, проведенные до сих пор исследования относятся к аминоспиртам и эфирам аминокислот алифатического ряда. Достаточно мало изученными остаются замещенные амины циклогексанового ряда [1, 2]. Развитие химии этих соединений и исследование их биологического действия сдерживалось, прежде всего, отсутствием препаративных методов синтеза. Было интересно выявить влияние положения и стереохимических особенностей циклогексанового кольца на биологическое действие соединений. С этой целью было предпринято данное исследование. Работа

посвящена разработке методов синтеза замещенных аминов циклогексанового ряда и изучению их биологических свойств.

Синтез аминоспиртов циклогексанового ряда

Для получения (±)-транс-2-диалкиламиноциклогексанолов нами была разработана схема синтеза, основанная на раскрытии окиси циклогексена аминами (Схема 1).

Реакцию стереонаправленного раскрытия эпоксициклогексана диметиламином проводили в среде водного этанола при комнатной температуре в течение 48 ч.

(±)-Транс-2-диметиламиноциклогексанол (2) выделяли, используя перегонку при пониженном давлении. Раскрытие эпоксида морфолином и пиперидином проходило в среде водного изопропанола при комнатной температуре в течение 24 ч. Аминоспирты (3) и (4) очищали колоночной хроматографией на силикагеле (L 100/160), элюент – этилацетат.

Чистота полученных аминоспиртов и их гидрохлоридов подтверждалась тонкослойной хроматографией на силифоле (система – метанол), а их строение – совокупностью данных ¹H-ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Выходы, физико-химические свойства и данные масс-спектров соединений (2–4) представлены в табл. 1 (для оснований), а данные их ¹H-ЯМР-спектров – в табл. 2.

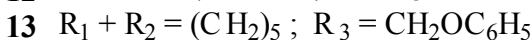
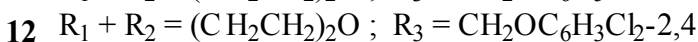
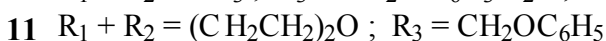
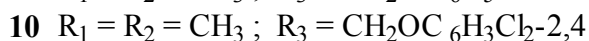
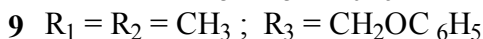
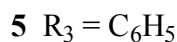
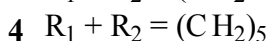
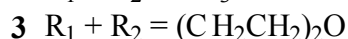
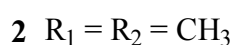
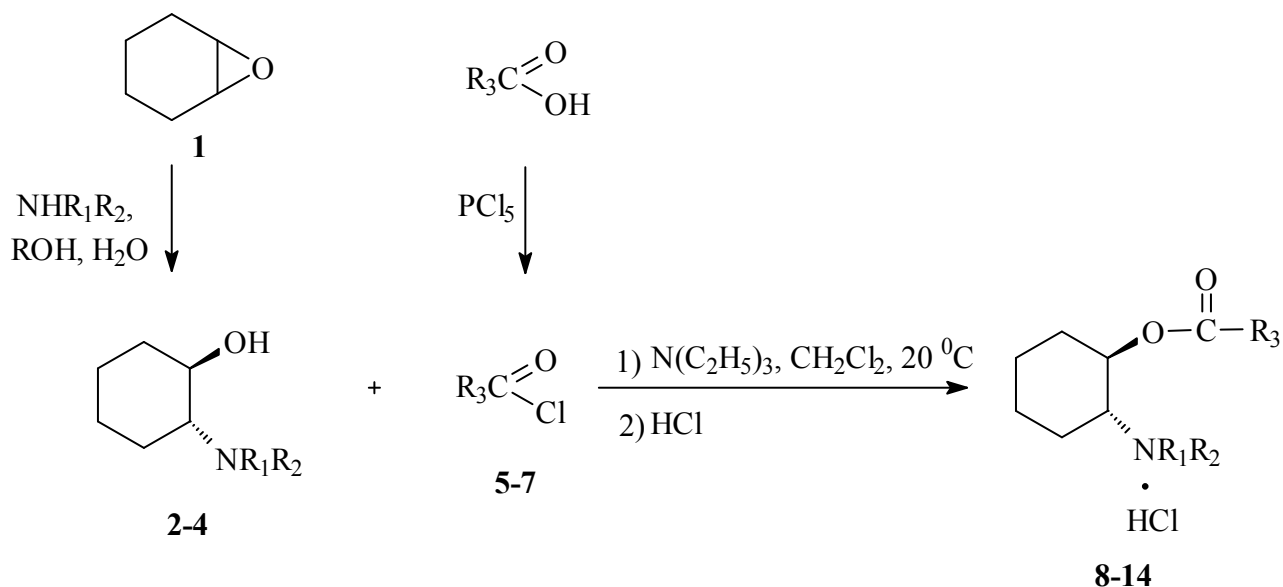


Схема 1.

Синтез аминоэфиров циклогексанового ряда

Аминоэфиры циклогексанового ряда получали ацилированием полученных аминоспиртов (2–4) хлорангидридами ароматических (бензойной, феноксиуксусной, 2,4-дихлорфеноксиуксусной) кислот (Схема 1).

Аминоэфир (8) получали реакцией ($\pm$)-*транс*-2-диметиламиноциклогексанола (2) с бензоилхлоридом (5) в безводном толуоле при 0°C . Выход составил 63%.

Сложные эфиры (9–14) синтезировали действием хлорангидридов феноксиуксусной (6) и 2,4-дихлорфеноксиуксусной (7) кислот на ($\pm$)-*транс*-2-диаминоциклогексанола (3–4) в безводном хлористом метиле при комнатной температуре (10–14) или при

охлаждении (9). Аминоэфиры (9, 10, 13, 14) без предварительной очистки, а аминоэфиры (11, 12) после колоночной хроматографии на окиси алюминия (L 5/40, нейтральная, элюент – этилацетат) выделяли в виде хлоргидратов. Хлоргидраты (11–14) перекристаллизовывали из безводного ацетона и этанола. Выходы составили 40–60%. Чистота полученных аминоэфиров (10–14) подтверждалась тонкослойной хроматографией на силуфоле, а их строение – совокупностью данных ^{13}C -ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Выходы, свойства и данные масс-спектров соединений (8–14) представлены в табл. 3. Данные ^{13}C -ЯМР-спектров соединений (8–13) приведены в табл. 4.

Таблица 1. Выходы, свойства и данные масс-спектров аминоспиртов 2–4.

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °C	R_f (MeOH)	Масс-спектры m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
2	55	—*	0.26	143 (43.5); 84 (100); 71 (93.6); 57 (47.1); 56 (42.0)
3	60	35.5-38.0	0.70	185(59.1); 168 (5.0); 126 (100.0); 100 (70.1); 57 (50.1); 56 (60.1)
4	63	36.0-37.0	0.45	183 (67.2); 125(49.4); 124 (100.0); 98 (81.9); 84 (68.8); 57 (65.1); 56 (36.4)

* Т. кип. 80 °C/ 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1.4654Таблица 2. Данные ^1H -ЯМР-спектров аминокэфиров 2–4.

№ соединения	^1H -ЯМР, CDCl_3 , δ , м.д.
2	1-1.3 (м, 4H, CH_2), 1.6-1.8 (м, 3H, CH_2), 2.08 (м, 1H, CHO), 2.13 (м, 1H, CHN), 2.37 (м, 2H, CH_2N), 2.68 (м, 2H, CH_2N), 3.33 (м, H, CHO), 3.6-3.7 (м, 4H, CH_2O), 3.9 (с, 1H OH).
3	1-1.3 (м, 4H, CH_2), 1.6-1.8 (м, 3H, CH_2), 2.08 (м, 1H, CHO), 2.13 (м, 1H, CHN), 2.37 (м, 2H, CH_2N), 2.68 (м, 2H, CH_2N), 3.33 (м, H, CHO), 3.6-3.7 (м, 4H, CH_2O), 3.9 (с, 1H OH).
4	1-1.3 (м, 4H, CH_2), 1.56 (м, 2H, NC_5H_{10}), 1.6-1.8 (м, 3H, CH_2), 1.97 (м, 4H, NC_5H_{10}), 2.01 (м, 1H, CHO), 2.18 (м, 1H, CHN), 2.94 (м, 4H, NC_5H_{10}), 3.31 (м, H, CHO), 3.89 (с, 1H OH).

Таблица 3. Выходы, свойства и данные масс-спектров хлоргидратов аминокэфиров 8–14.

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °C	R_f (MeOH)	Масс-спектры m/z ($I_{\text{отн}}$, %)
8	63	201.5-203.0	0.29	247 (36.7); 142 (65.1); 125 (77.1); 105 (79.4); 84 (100.0); 77 (66.6); 71 (79.1); 57 (36.5); 56 (60.1)
9	41	174.0-175.0	0.48	277 (49.5); 142 (61.6); 126 (55.1); 108 (49.1); 84 (100.0); 77 (53.1); 71 (56.1); 57 (34.0); 56 (40.0)
10	53	239.5-241.0	0.31	346 (37.54); 175 (18.0); 162 (41.7); 145 (37.5); 142 (67.36); 126 (64.6); 84 (100.0); 71 (74.3); 57 (27.5); 56 (43.5)
11	60	187.5-188.5	0.84	319 (37.0); 184 (59.3); 168 (72.1); 126 (64.6); 108 (18.5); 94 (25.0); 77 (58.1); 57 (31.0); 56 (24.0)
12	51	208.5-210.0	0.76	388 (36.8); 184 (71.2); 175 (49.6); 168 (66.2); 162 (53.1); 145 (35.5); 127 (100.0); 57 (49.4); 56 (51.3)
13	43	219.0-222.0	0.18	317 (30.1); 182 (60.4); 166 (59.2); 124 (100.0); 108 (41.3); 98 (72.9); 84 (53.1); 77 (22.5); 57 (79.9); 56 (58.1)
14	40	181.5-183.0	0.48	386 (8.01); 182 (74.3); 166 (66.7); 162 (64.1); 145 (16.1); 124 (100.0); 98 (53.6); 84 (70.8); 57 (47.6); 56 (52.6)

Исследование биологической активности аминоэфиров циклогексанового ряда

Ряд новых синтезированных в данной работе замещенных аминов циклогексанового ряда в виде гидрохлоридов 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 новокаиномид, хинидин, лидокаин, этаизин и

амиодарон. В результате исследования было выявлено, что:

- исследованные соединения – замещенные амины циклогексанового ряда – малотоксичные вещества (LD_{50} ~ 300-900 мг/кг);
- производные аминокциклогексанолов обладают выраженными антиаритмическими свойствами;
- установлено, что антиаритмические свойства зависят от строения аминогруппы и изменяются в ряду: NC_5H_{10} (пиперидино) > $N(CH_3)_2$ (диметиламино) > NC_4H_8O (морфолино);
- наиболее активными оказались аминоэфиры феноксиуксусной кислоты.

Таблица 4. Данные ^{13}C -ЯМР-спектров аминоэфиров 8–13..

№ соединения	^{13}C -ЯМР, $CDCl_3$, δ , м.д.
8	166.09 (CO); 134 (C_i); 130.78 (C_m); 129.79 (C_p); 129.74 (C_o); 72.01 (OCH); 68.05 (NCH); 32.59 (CH_2); 28.05 (CH_2); 24.86 (CH_2); 24.35 (CH_2).
9	169.01 (CO); 157.23 (C_i); 129.66 (C_m); 121.71 (C_p); 114.73 (C_o); 70.88 (CH_2CO); 65.82 (NCH); 41.36 (NCH CH_2); 38.44 (OCH CH_2); 31.28 (NCH $_3$); 23.97 (CH_2); 23.88 (CH_2); 23.24 (CH_2).
10	130.05 (C_m); 127.92 (C_p Cl); 115.34 (C_o Cl); 105.94 (C_o); 70.64 (CH_2CO); 66.73 (OCH); 42.33 (NCH); 37.29 (OCH); 31.36 (NCH $_3$); 23.91 (CH_2); 23.91 (CH_2).
11	168.71 (CO); 157.55 (C_i); 129.83 (C_m); 122.04 (C_p); 114.55 (C_o); 71.24 (CH_2CO); 67.43 (OCH $_2$); 65.78 (OCH); 63.69 (OCH); 63.35 (NCH); 50.32 и 48.59 (NCH $_2$, NC_4H_8O); 31.65 (CH_2CH_2); 25.15 (CH_2CH_2); 23.33 (CH_2).
12	167.65 (CO); 152.69 (OC $_6H_5$); 130.36 (C_m); 127.48 (C_p); 127.01 (C_i); 124.32 (CCl); 114.98 (C_o); 72.64 (OCH); 67.73 (OCH $_2$); 67.64 (CH_2CO); 66.67 (NCH); 49.26 (NCH $_2$, NC_4H_8O); 31.71 (CH_2); 24.82 (CH_2); 23.34 (CH_2); 23.81 (CH_2).
13	168.32 (CO); 157.81 (C_i); 129.71 (C_m); 122.41 (C_p); 144.63 (C_o); 71.43 (CH_2CO); 68.94 (OCH $_2$); 52.66 (NCH $_2$); 46.16 (NC_5H_{10}); 34.97 (NC_5H_{10}); 24.67 (NC_5H_{10}).

Экспериментальная часть

В работе использовали гидрид натрия, пятиокись фосфора, гидроксид натрия, органические растворители отечественного производства; окись циклогексена (Aldrich), фенилукусную, феноксиуксусную, 2,4-дихлорфенокси-уксусную, бензойную кислоту (Merck). Бензол перегоняли над гидридом натрия, хлористый метилен, этилацетат, ацетон – над пятиокисью фосфора, метанол – над свежим магнием.

Контроль за ходом реакций проводили с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufol» (Kavalier, Чехия), элюент для ТСХ – метанол. Детекцию пятен осуществляли в парах йода.

Спектры ЯМР записаны на спектрометрах «Bruker WM-250» и «Bruker DRX-500» при рабочих частотах 250.13 и 500.13 МГц (1H), 62.86 и 125.72 МГц (^{13}C) соответственно. Спектры регистрировали в импульсном режиме с накоплением и Фурье-преобразованием спектра в $CDCl_3$. Внутренний стандарт – TMS.

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 °С. В качестве стандарта использован

перфторкеросин. Температура системы напуска 20 °С.

Окись циклогексена (1) получали из циклогексена согласно известной методике [3]. Т. кип. 28–30 °С/12 мм рт.ст.; n_D^{20} 1.4532; R_f 0.46.

(±)-транс-2-Диметиламиноцикло-гексанол (2). К 8 г (0.1 моль) окиси циклогексена (1) добавляют 8 мл этанола и 18.2 мл (0.2 моль) 33% водного раствора диметиламина. Выдерживают смесь 24 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь упаривают на ротаторном испарителе с бензолом и полученное масло перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 103–104 °С/10 мм рт. ст. Выход (2): 6.38 г (55%). Константы приведены в табл. 1, 2.

Общая методика получения аминоспиртов (3, 4). К 0.03 моль окиси циклогексена (1) в 15 мл воды и 3 мл изопропилового спирта добавляют 0.06 моля амина и выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре в течение 24 ч. Продукт очищают

колоночной хроматографией на силикагеле (L 100/160), элюент – этилацетат. Выходы и константы приведены в табл. 1, 2.

Хлорангидриды ароматических кислот (6, 7) получали согласно известной методике [4] из соответствующих кислот.

Общая методика получения хлоргидратов аминозэфиров (8–14).

К смеси 0.008 моль аминспирта и 0.0012 моль триэтиламина в 9.4 мл хлористого метилена при перемешивании прибавляют по каплям 0.008 моль хлорангидрида в 13.8 мл хлористого метилена. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч и выдерживают 2 суток. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывают, остаток упаривают досуха, растворяют в безводном диэтиловом эфире.

Получают хлоргидраты при пропускании хлористого водорода через раствор при охлаждении в виде порошка белого цвета и перекристаллизовывают из ацетона. Выходы и константы приведены в табл. 3, 4.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Aminocyclohexyl esters / S. L. Shapiko [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1959. – Vol. 81. – P. 3993–3999.
2. Пат. 6174879 США. Aminocyclohexylesters and uses thereof. / B. A. MacLeod, M. J. A. Walker, R. A. Wall // РЖХим. – 2001. – 01.22-19О.55П.
3. Hawkins, L. R. Ammonolysis of 1,2-epoxycyclohexane and *trans*-2-bromocyclohexanol / L. R. Hawkins, R. A. Bannard R. A. // Can. J. Chem. – 1958. – Vol. 36. – P. 220.
4. Freed, V. H. Preparation and reactions of 2,4-dichlorophenoxy-acethyl chloride / V. H. Freed // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – P. 2112.

К ВОПРОСУ О РЕФЕРЕНЦИИ И РЕФЕРЕНТНОСТИ ЯЗЫКОВЫХ ЕДИНИЦ

Л.А. Иванова

Данная статья посвящена рассмотрению некоторых проблем теории референции и референтности языковых единиц. Приводятся мнения различных ученых по данной проблеме. Представлена концепция о двух уровнях референции: виртуальной и актуальной. Рассматривается вопрос о референциальном статусе лексических единиц.

Теория референции, ее понятийный аппарат были разработаны в рамках логико-философского подхода к языку. Понятия теории референции, изучающей проблемы соотносительности языковых знаков и объектов внеязыковой действительности, завоевали себе «прочное место в науке о языке» [1]. В последнее время в отечественной и зарубежной лингвистике появился целый ряд исследований, посвященных данной проблематике.

Однако знакомство с лингвистической литературой позволяет сделать вывод о том, что референция представляет собой понятие одновременно и четкое, и вызывающее различные толкования. Так, ряд ученых трактует референцию как функцию, которая позволяет лингвистическим знакам отображать экстралингвистическую действительность. В частности, авторы лингвистического словаря, Ж. Дюбуа и др., рассматривают референцию как функцию, при помощи которой лингвистический знак соотносится с предметами внелингвистического мира – реального или воображаемого [2]. С ними солидаризируются О. Дюкро и Т. Тодоров, которые отмечают, что языковая коммуникация всегда имеет своим объектом внелингвистическую действительность; при этом говорящие должны уметь обозначить предметы, которые ее составляют. В этом, по мнению этих ученых, состоит референциальная функция языка [2].

С другой стороны, следует отметить, что в термин «референция» вкладывается разное содержание; это связано с многоаспектностью и сложностью данного явления. О. Дюкро, например,

употребляет термин «референция» для обозначения реальных объектов действительности, в то время как Г.Фреге понимает его как обозначение концептов [3],[4]. К тому же, лингвистика последних десятилетий обратилась к изучению особенностей и условий языковой коммуникации, что, как известно, повлекло за собой перемещение интереса с предложения на высказывание, а в теории референции – на необходимость привлечения новых понятий.

Одной из дискуссионных проблем является вопрос о референтности языковых единиц, а именно, обладают ли способностью осуществлять референцию все лингвистические единицы, только существительные или исключительно именные синтагмы (группы).

Некоторые ученые, опираясь на распространенное представление о том, что все лексические единицы обладают референциальной функцией, утверждают, что лексические единицы являются знаками. В свою очередь, знак вообще есть обозначение, указатель чего-либо, какого-либо предмета, соотношение с вещью [5].

Так, например, полемируя с Дж. Миллем, Ж. Клейбер [6] пытается объяснить, почему и в какой степени справедливо говорить о референции всех лексических единиц, т.е. пытается очертить их референциальный статус. Как известно, Дж. Милль считал, что всякое языковое выражение обладает референциальной способностью, поскольку оно обозначает один или несколько предметов действительности [7]. Точкой отсчета для Дж. Милля является существование «вещей», термин, под которым он группирует предметы и их

атрибуты, отношения и качества. Всякая лексическая единица (белый, белизна, лошадь, бегать и т.д.), таким образом, предполагает существование соответствующих референтов или, как говорит Дж. Милль, обозначает предмет («denote»). Ж. Клейбер же считает, что если и можно говорить о том, что лексические единицы обладают референциальной функцией, то это не потому, что они, как считал Дж. Милль, являются «именами», которые обозначают существующие предметы действительности. Референциальная функция лексических единиц обусловлена существованием «концептуального референта» [6].

По мнению автора, можно говорить о двух уровнях референции: «виртуальной», т.е. внутренних потенциальных референциальных свойствах лексических единиц и об «актуальной референции» в речевых актах, осуществляемой говорящими (термин «виртуальная референция» принадлежит Ж.К. Милнеру [8]). Ж.К. Милнер полагает, что условия, характеризующие лексическую единицу, являются ее виртуальной референцией, иначе говоря, он связывает виртуальную референцию лексической единицы с тем, что она представляет собой как дефиниция словаря.

Таким образом, виртуальная референция есть отражение в смысловом содержании слов условий их соотношения с объектом действительности, т.е. “для того, чтобы лексическая единица могла быть употреблена в словосочетании, имеющем в качестве актуальной референции объект действительности X, необходимо, чтобы собственно лексический смысл единицы это позволял, иначе говоря, необходимо, чтобы свойства объекта X и свойства, которые характеризуют смысл единицы, соответствовали друг другу. И наоборот, смысл единицы выражается дефиницией, указывающей на свойства, необходимые объекту действительности для того, чтобы он мог составить актуальную референцию словосочетания, куда входит данная единица. Смысл определяет возможности обозначения: его можно считать потенци-

альным или виртуальным референциальным отношением” [9].

Ряд ученых (Ж. Клейбер, Дж. Катц) считает, что все лексические единицы (существительные, прилагательные, глаголы) предполагают существование соответствующих референтов: свойств, действий, состояний. Природа этих виртуальных референтов носит концептуальный характер. Однако виртуальные референты (языковые концепты) лексических единиц приложимы к множеству отдельных объектов. Следовательно, смысл (или виртуальная референция) сам по себе недостаточен для идентификации объектов; языковые выражения не могут сами по себе идентифицировать объекты без внеязыковых знаний говорящих.

Таким образом, вывод, который можно сделать из вышеизложенных рассуждений, состоит в следующем: лексические единицы, обладая смыслом, т.е. виртуальной референцией (что влечет за собой презумпцию существования референта), способны соотноситься с внелингвистическим миром.

Рассматривая вопрос о референциальной способности имен существительных, многие ученые отмечают исключительную роль последних в референции. Иными словами, часто утверждается, что только имена существительные могут выполнять референциальную функцию.

Сторонники этой теории, однако, не отрицают, что и другие языковые единицы называют или обозначают. Если они и ставят существительное на первый план, то это является следствием того, что они считают, что только существительное обозначает объекты, в то время как прилагательные и глаголы обозначают соответственно качества (или свойства) и действия (или процессы). Например, М. Гревисс пишет, что существительные служат для обозначения живых существ и предметов, прилагательные – для выражения качеств названных предметов, а глаголы являются словами, которые выражают либо совершенное действие, совершаемое субъектом, либо состояние

субъекта, либо связывают атрибут с субъектом [10].

Как известно, вопрос о референтности предикатов вызывает разногласия среди ученых. В частности, Г.Фреге и П.Ф.Стросон придерживаются концепции референтности предикатов [4, 11]. Несколько иную точку зрения высказывает Ж. Клейбер. Он считает, что предикаты не имеют референции в пропозициональном смысле. В случае, если в предложении содержится две позиции (референтная и предикатная), то очевидно, что референтны только языковые выражения, занимающие первую позицию. С другой стороны, Ж.Клейбер считает, что выражения, занимающие предикатную позицию, как и любая лексическая единица, обладает презумпцией существования соответствующего референта, например, свойства «мудрость» в предложении «Он мудр», иначе говоря, данное предикатное выражение референтно в непропозициональном смысле.

Принимая во внимание уровень внутренних, потенциальных референциальных свойств и возможностей единиц языка, и рассматривая виртуальную референцию как имманентно присущую языковым единицам способность к осуществлению референции, мы, тем не менее, вслед за рядом ученых (Н.Д.Арутюнова [12], Л.Линский [13], Е.В.Падучева [14], Дж. Р.Серл [15] и др.) трактуем референцию как актуализацию, которая характеризует высказывание, является органической частью акта речи. Э.Бенвенист указывал, что «сам факт использования... языка отвечает потребности говорящего установить посредством речевого сообщения некоторое соотношение, референцию с реальным миром, а у партнера создает возможность установить тождественную референцию... Референция является неотъемлемой частью акта высказывания» [16]. Аналогично понимает референцию и Т. Бердж, который определяет ее как действие, производимое человеком, а не отношение слова и объект [17].

Таким образом, референция характеризует не слова и выражения языка, а их употребление в речи, т.е. высказывание и его компоненты. Предложение, включаясь в речевой акт, актуализуется, т.е. отождествляется с реальным представлением говорящего, и превращается в высказывание.

В плане референтной способности языковых средств референция трактуется либо широко, либо узко. При широком понимании референция представляется как противопоставленность данному знаку любого отрезка внеязыковой действительности (и в таком случае всякий компонент высказывания имеет свой референт, поскольку он указывает на что-либо, как-то соотносится с действительностью (реальной или вымышленной), в частности и в таких высказываниях, как Кит – млекопитающее или Русалка – героиня многих сказок).

Некоторые лингвисты применяют термин референция только к высказываниям о конкретных, индивидуализированных объектах, что суживает ее понимание. В последнем случае имя или именная группа референтны, «если они соответствуют некоторому объекту или группе объектов, выбранных из данного класса объектов и представленных в сознании говорящих»; они нереферентны, «если не соотносятся с каким-либо индивидуализированным объектом, но с классом в целом либо с признаком этих объектов» [18].

В языке имеются определенные средства, направленные на осуществление референции (актуализации). Средства эти разнятся для осуществления референции в составе именной группы и глагольной. Так, в составе глагольной группы актуализация осуществляется с помощью категорий времени, наклонения, вида, а в составе именной – с помощью местоимений и артикля.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что

1. Референция имеет место не для слов и выражений языка, а для их употребления в речи в высказывании. Однако, хотя референция осуществляется в

высказывании, механизм референции принадлежит языку.

2. Референциальными можно считать все виды отношений языковых знаков и

выражений с действительностью, иными словами, референцию, возможно, производить к объекту, лицу, событию, процессу, месту, опредмеченному признаку.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Арутюнова, Н. Д. Лингвистические проблемы референции / Н. Д. Арутюнова // Новое в зарубежной лингвистике. 1982. – № 13. – С. 5-40.
2. Dictionnaire de linguistique / J. Dubois [et al]. – Paris. : Larousse, 1972. – 516 p.
3. Ducrot O. Dire et ne pas dire / O. Ducrot. – Paris : Hermann, 1972. – 283 p.
4. Фреге, Г. Смысл и денотат / Г. Фреге // Семиотика и информатика. – 1977. – № 8. – С.181-210.
5. Солнцев, В. М. Язык как системно-структурное образование / В. М. Солнцев. – М. : – Наука, 1977. – С. 341
6. Kleiber, G. Problèmes de référence: Descriptions définies et noms propres / G. Kleiber. – Paris : Université de Metz, 1981. – 538 p.
7. Mill, J. St. Of Names / J. St. Mill // Theory of Meaning. – New Jersey : Prentice-Hall, 1970. – P. 44-64.
8. Milner, J. C. Réflexions sur la référence / J. C. Milner // Langue française. – 1976. – № 30. – P. 63-73.
9. Milner, J. C. De la syntaxe à l'interprétation / J. C. Milner. – Paris : Seuil, 1978. – 408 p.
10. Grevisse, M. Le Bon Usage / M. Grevisse. – Paris : Hatier, 1961. – 1194 p.
11. Стросон, П. Ф. О референции / П. Ф. Стросон // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 55-86.
12. Арутюнова, Н.Д. Референция имени и структура предложения / Н. Д. Арутюнова // Вопросы языкознания. – 1976. – № 2. – С. 24-35.
13. Линский, Л. Референция и референты / Л. Линский // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 161-178.
14. Падучева, Е. В. Высказывание и его соотносительность с действительностью / Е. В. Падучева. – М. : Наука. – 1985. – 271 с.
15. Серл, Дж. Р. Референция как речевой акт / Дж. Р. Серл // Новое в зарубежной лингвистике. – 1982. – № 13. – С. 179-202.
16. Бенвенист, Э. Общая лингвистика / Э. Бенвенист. – М. : Прогресс, 1974. – 447 с.
17. Burge, T. Demonstrative Constructions, Reference and Truth / T. Burge // The Journal of Philosophy. – 1974. – Vol. 71, № 7. – 205-223 p.
18. Гак, В. Г. Теоретическая грамматика французского языка. Морфология / В. Г. Гак – М. : Высшая школа, 1986. – 312 с.

УПОТРЕБЛЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕННОГО АРТИКЛЯ ПЕРЕД ИМЕНАМИ СОБСТВЕННЫМИ (НА МАТЕРИАЛЕ ФРАНЦУЗСКОГО ЯЗЫКА)

Е.Л.Лукомская

Статья посвящена проблеме употребления во французском языке определенного артикля перед именем собственным. В работе приводится анализ различных функций определенного артикля в предложении (*La Russie, Le Havre, La Dubarry, La Callas, le Corbusier*).

Во французском языке определенный артикль, употребляемый перед именем собственным, представляет настолько значимую семантическую единицу, что некоторые лингвисты (р.ех. Dubois) предложили присвоить им одинаковые черты (+ défini). Представители другой группы лингвистов предложили для имени собственного другую – более расширенную структуру *Défini + N..* Эта структура характерна для очень важной подгруппы французских имен собственных – таких как *le Havre, le Portugal, Le Clézio, le Rhin* и т.д.

С точки зрения теории референции определенный артикль при выражении родового названия играет ту же роль, что и имя собственное: он предполагает определение в определенной ситуации лица, к которому он относится:

Pierre arrive предполагает x_1 , x_1 зовут /Pierre/

Le chat court подразумевает x , x – кошка

Именно на этом общем свойстве основываются грамматисты, утверждая, что имя собственное может употребляться без артикля и грамматическая единица *le Np* в основном маргинальная, т.е. недопустимая (*?Le Pierre arrive*). Но существует много исключений из этого правила:

- (1) *La Camargue est une région où j'aime bien aller.*
- (2) *La Camargue que vous aimez ne va pas mourir.*
- (3) *C'est ainsi que Rolland épousa la belle Aude.*

Предложенные для этих двух случаев употребления артикля перед именем собственным объяснения различны: в

первом случае речь идет об определенном артикле, который всегда употребляется перед целой грамматической структурой и не отбрасывается перед некоторыми именами собственными. Во втором случае чаще всего говорят об изменении категории, иначе говоря, имя собственное превращается в имя нарицательное. Говорят также, что присутствие определения автоматически влечет за собой употребление артикля, о чем свидетельствуют случаи (2) и (3).

В данной работе мы постараемся объяснить способ объединения употребления имени собственного с определенным артиклем, в зависимости от того может или нет изменяться *le SN* и от места этого изменения; можно констатировать, что грамматические группы часто объясняются, исходя из основных характеристик определенного артикля и характеристик имени собственного.

Хотя изложение теории определенного артикля не является целью данной работы, хотелось бы выделить три основных типа употребления данного артикля:

- (4) *Le chat est un animal domestique*
- (5) *Le chat n'a rien mangé hier soir.*
- (6) *Le chat de Marie est très laineux.*

Примеры (4) и (5) имеют одно и то же синтаксическое значение (*leN*), основанное на употреблении анафоры. Отличительной же чертой является то, что в примере (4) сказуемое поясняет родовое качество, а в (5) специфическое (особенность). Употребление в (4) анафоры это обращение к предварительным знаниям о кошках вообще, знаниям, которые не зависят от ситуации, но которые зависят от значения слова *кошка*

в языке. Определение положения референта SN *le N* полностью автономно по отношению к контексту. Следует отметить, что этот тип употребления артикля невозможен с именем собственным. Можно сравнить:

- (7) *Le Pierre est un être stable.*
- (8) *Les Pierres sont des êtres stables.*
- (9) *Le Bonaparte ne recule devant rien.*
- (10) *Un Bonaparte ne recule devant rien.*

Если говорить о всем известных понятиях, касающихся одного или нескольких неизвестных (х) которые называются /Np/, как например в (8) или (9) то, с точки зрения понятия сказуемого, невозможно создать подгруппу /Np/, что сделало бы определенный артикль родовым признаком (примеры (7) и (9)).

Этот факт очень хорошо объясняется при помощи следующей теории: родовое имя собственное создает подгруппу, основывающуюся на значении этого слова; однако, значение имени собственного не позволяет создать подгруппу: индивидуумы, которые называются /Np/ остаются вне, отличаюся один от другого, и никакая группа общих свойств не может их объединить в подгруппу. Сказуемое, служащее названием, может лишь определить группу индивидуумов, и основная предикация может быть сделана лишь с точки зрения множественности индивидуумов, которые составляют подгруппу, как в примерах (8) и (10).

В дальнейшем будет рассмотрена лишь специфическая интерпретация определенного артикля. Примеры, данные в (5) и (6), отличаются своей синтаксической конструкцией (*leN/le N Exp*), которая подразумевает два типа определения отличающихся от лица, указанного посредством SN. В случае (5) артикль имеет свойства анафоры, тогда как в (6) он совпадает с изменением; таким образом, во втором случае SN достаточен для определения референта, в то время как, в первом случае идентификация референта предполагает обращение к знаниям, находящимся за пределами данного сообщения. Было бы интересно проанализировать все случаи употребления опре-

деленного артикля перед именами собственными.

Le Havre et la France

Первое различие, которое напрашивается, это различие между именами собственными (*le Np*) и лексическими группами. Под ними подразумеваются имена собственные типа *le Havre, la Havane, le Corbusier, le Dimet, etc.*, т.е. имена собственные перед которыми всегда ставится определенный артикль.

Ономастика хорошо показала, что одним из очень популярных процессов образования имен собственных является процесс присоединения к нему определенного артикля: определенное описание, которое является результатом этого присоединения, при употреблении ассоциируется с подобным индивидуумом и становится именем собственным. Нет никакого различия между именем, в котором артикль остался отделенным, как в приведенных примерах и именами, в которых он слился с последующим именем. Примером этого случая могут являться такие имена как *Labastide, Levallois, Legrand, Lebrun*, и т.д.

Это не те же самые случаи, что и названия городов или стран, в которых артикль воспринимается как отдельная часть: *La Russie, le Canada, la Champagne, la Loire, le Rhin* и т.д.. Отражение этих различий можно найти в *Petit Robert 2*: имена собственные первого типа приводятся в сопровождении артикля (*Havre (le), Havane (la)*), который интерпретируется как отличительная черта этих названий. Другие же, наоборот, приводятся без артикля, сопровождаемые информацией об их роде (*Russie, n.f., Rhin, n.m.*). Это означает, что существует общее правило, предусматривающее объединение этих названий с определенным артиклем – женским в случае России и мужским для Рейна.

Обратимся к исследованию имен собственных второго типа, для которых соединение с артиклем является синтаксической, а не лексической характеристикой. Можно отметить отсутствие артикля перед названиями стран на географических картах; это является

доказательством того, что артикль появляется лишь для того, чтобы ввести это слово в предложение. Но это не касается названий городов и фамилий, которые, даже вне предложения, сохраняют свой артикль: например фотография *le Corbusier*, не будет подписана как *Corbusier*.

В настоящее время мы автоматически употребляем артикли перед географическими названиями за исключением случаев, когда синтаксическая конструкция требует его отбросить (например, после предлога или в приложении).

Таким образом, мы видим, что существует два типа имен собственных (*Np et le Np*), соответствующих, как отмечает К. Jonasson, различным референциям:

«Не следует забывать о влиянии личности, обозначенной именем собственным: имена собственные принадлежащие человеку, городу или животному обычно употребляются без артикля, но названия стран, провинций, организаций и т. д. всегда употребляются с определенным артиклем».

Эта закономерность, которая прослеживается в учебниках французской грамматики, не пытается ничего объяснить: почему географические названия в противоположность имени человека требуют употребления определенного артикля? Попробуем ответить на этот вопрос, приблизив географические названия к формам, которые принимают другие имена собственные, употребляемые, в некоторых случаях, с определенным артиклем.

La France, le Pierre et la Callas

На самом деле, употребление артикля перед географическими названиями – явление довольно новое. В древнем французском языке, как это можно увидеть в работах Ménard, эти названия употреблялись без артикля (*Devers Ardenne, L'oz est sor Tamise logiée*); Grevisse отмечает это явление уже в XVII веке (*Ma fille est partie pour Provence* (Mme de Sévigné); *la puissance d'Autriche* (Bossuet)). Присутствие артикля в данном случае может объясняться так же, как и

употребление артикля перед именами людей.

Гревисс приводит следующие случаи употребления артикля перед именем собственным:

- для выражения чувства презрения (*la Dubarry, Le Luther lui donne de l'ennui*),

- в разговорном языке или в просторечье (*La Léontine s'éloigna dans l'ombre*),

- по примеру итальянского языка, в случаях, когда речь идет об итальянских поэтах или артистах (*le Tasse, l'Aristode*),

- иногда при упоминании знаменитых женщин – певиц или актрис (*la Malibran, la Champeslé*).

Эти примеры объясняются либо личностью референта (итальянский художник или знаменитая женщина), либо стилистическими особенностями (выражение презрения или разговорный язык). Но, разумеется, не ставя под сомнение справедливость этих наблюдений, следовало бы отметить, что кроме производимого впечатления те же самые вопросы обсуждаются в случаях: *la France, la Russie, la Callas ou le Luther*, которые объясняются присутствием анафоры, которая свидетельствует о предпосылках к подобному употреблению, так же как и в случае (5).

Для доказательства можно привести в качестве примеров следующие тексты, максимально удаленные от вариантов, в которых устоявшиеся выражения (*la France, la Callas*) теряют смысл их восприятия:

(11) A – J'ai aussi lu des livres de John Bane.

B – Quel John Bane? dit Adam avec précaution. Lt John Bane qui a écrit *Les diplômés de la vie*?

A – Le John Bane, dit l'homme en fronçant les sourcils (D. Lodge, *La chute du British Museum*, p. 185).

(12) A – ... c'est Miss Partridge!

B – Quoi? La Miss Partridge?

A – (...) vous connaissez Miss Partridge comme s'il s'agissait d'une star.

B – Bien sûr! Tout le monde en parle! Elle a participé au concours qui l'a sacrée meilleure cuisinière du royaume et sa photo

est dans tous les journaux (Clifton, Ce cher Wilkinson, Degroot and Turk, éd. du Lombard, Bruxelles).

(13) A – Vous êtes bien Billy the Kid, Le Billy the Kid?

B – Soi-même. Le Billy the Kid.

A – Moi, je ne suis que Bert Mallay (Morris and Goscinny, Lucky Luke : *L'escorte*, p. 12).

Общей чертой приведенных примеров является выделение типографским способом артикля (курсив в (11), прописная буква в (12) и (13)). Это выделение, соответствующее весьма необычному воспроизведению артикля в разговорной речи, вносит вклад в характеристику воспроизведения данных SN, которое можно истолковать следующим образом «среди всех *x*, которые называются /Np/, *x_i* является одним единственным, который учитывается в предложенной ситуации». Каждый из предложенных примеров поясняет это воспроизведение. Пример (11) выявляет возможность референционной неясности присущей любой фамилии: два человека имеют одно и то же имя /John Bane/.

Первый собеседник (A), отвечая «*Le John Bane*» подчеркивает, что только один из двух может подразумеваться, когда произносят это имя. По причинам, которые могут быть пояснены только текстом, определенный артикль может создать анафорическую связь с единым объектом, который значительно отличается от других, носящих это имя. Разница между *John Bane* и *le John Bane* заключается в том, что первое упоминание предполагает, что для стирания этой двусмысленности достаточно будет одного контекста, тогда как второе совершенно недвусмысленно ставит его в зависимость от единства имени собственного и определенного артикля.

Целью следующего примера (12) является уточнение причин, дающих возможность отличить *La Miss Partridge* от всех тех, кто мог бы носить такое же имя: женщина, о которой идет речь – знаменита, т.к. ее фотографии были опубликованы во всех газетах. Первая реплика в (12) это простое представление

(*c'est Miss Partridge*) и говорящий (A) удивлен употреблением своего собеседника (B) структуры *La Miss Partridge*, которую он тут же комментирует «vous connaissez Miss Partridge comme s'il s'agissait d'une star». Без сомнения, здесь идет речь об использовании модели *la Np* для обозначения актрис: *la Deneuve* isole, среди всех женщин, которые могли бы носить это имя (Deneuve), только одна – та, которую пресса сделала до такой степени знаменитой, что только ее портрет встает перед Вашими глазами при упоминании этого имени. Из этого можно сделать заключение, что в данном случае значение артикля близко к значению латинского *ille* – «знаменитый». Это, так называемое, социальное узаконивание употребления структуры *la Np*., о котором свидетельствуют многочисленные *la Dietrich*, появившиеся в прессе после смерти знаменитой актрисы.

И, наконец, последний пример (13) совершенно недвусмысленно подчеркивает разницу между лицом обозначенным структурой *Np* и личностью обозначенной – *le Np* «je ne suis que Bert Mallay», отвечает A, личность мало известная по сравнению со знаменитым Billy the Kid.

Следует отметить, что в данных случаях, как в разговорной, так и в нелитературной речи, используется один и тот же феномен анафоры. *La Léontine*, приведенная Гревиссом означает, что среди всех женщин, носящих это имя, речь идет об одной единственной, известной всем. Употребление анафоры, еще раз подтверждает постулат о том, что *la Leothine* – это единственное существо *x*, носящее это имя /*Léonthine*/, о котором может идти речь в данной ситуации.

Следует также отметить, что различие в употреблении артикля между *La Deneuve* и *la Léonthine* является следствием разницы между именем и фамилией. Имя употребляется в контексте, если мы хорошо знаем *x* и, таким образом, артикль только усиливает взаимопонимание собеседников. При помощи же фамилии люди знакомятся официально, и артикль употребляется для подчеркивания

известности, которая может касаться всех фамилий. Общим же является тот факт, что в обоих случаях речь идет о предварительном знакомстве, подразумеваемом референтом.

Вернемся теперь к географическим названиям, которые можно проанализировать таким же способом. Разница между *Np* (*Paris*) и *le Np* (*la France*) заключается в различии ассоциации слова и его исходного референта. Названия городов, также как и имена людей, являются объектом двусмысленной референции: мы знаем, что существуют один *Paris*, *Londres*, но если посмотреть на карту Франции – мы найдем множество *Clermont*, *Villeneuve*, *Conflans* и т.д. И наоборот, каждое название страны соответствует единому референту. В отсутствие референционной двусмысленности можно считать, что наименование страны не зависит от изложения факта. В противоположность другим именам собственным, фамилии и имена людей и названия городов, наоборот, связаны между *Np* и x_i и являются объектом соглашения, связанного с каждым изложением факта. Таким образом, употребляя перед названием страны определенный артикль, отмечают, посредством анафоры, ссылку на референта,

известного в независимости от изложения.

Иначе говоря, общей чертой между *la France*, *la Deneuve*, *la Léontine*, *le Billy the Kide* является присутствие артикля, выражающее независимость связи между именем собственным и его референтом по отношению к изложению. Различие же между названиями стран и другими именами собственными (*Np*), заключается в том, что, т.к. подобная конструкция стала обязательной то, в отличие от других случаев, артикль не несет никакой стилистической функции.

Нужно также отметить, что хотя и маргинально, примеры (11) – (13) и случаи, рассмотренные Гревиссом, демонстрируют очень интересное грамма-тическое явление и возможность объяснить разницу между двумя морфо-логическими конструкциями *Np* и *LeN*: конструкция *Np* соответствует дейктическому определению референта, тогда как конструкция *le Np* является анафорическим определением, в котором артикль предполагает лингвистическое единство референта.

Таким образом, исходя из вышесказанного, можно предположить, что из-за артикля, который присоединен к имени собственному, названия стран не играют той же роли в различных син-таксических структурах SN..

ЛИТЕРАТУРА:

1. Gary –Prieur, M. - N. Grammaire du nom propre / M.- N. Gary– Prieur. – Paris. : Presses universitaires de France, – 1994. – 252 p.
2. (Noailly) Le Bihan. Le Nom Propre. Etude de grammaire et de rhétorique. Thèse de 3-e sycle / (Noailly) Le Bihan. – P. : Université de Bretagne occidentale, – 1974. – 20 p.
3. Kleiber, G. Problèmes de référence : descriptions définies et noms propres / G. Kleiber. – Paris : Klincksieck, 1981. – 538 p.
4. Martin, R. Langue et croyance / R. Martin.– Bruxelles : Pierre Mardaga, 1987. – 189 p.
5. Curat, H. Nom propre et article / H. Curat // Cahier de praxématique. Université de Montpellier.– 1987. – 7. – P. 27-46.
6. Petit, Robert. Dictionnaire universel des noms propres / Robert Petit. – Paris : Le Robert, 1991. – 1952 p.
7. Grevisse, M. Le bon usage / M. Grevisse. – Paris : Gembloux. Duculot., 1994. – 1760 p.
8. Ménard, P. Syntax de l'ancien français / P. Ménard. – Bordeaux : Sobodi, 1976. – 800 p.

РАЗРАБОТКА «ДВУХРЕЦЕПТУРНЫХ» МАНЖЕТ ДЛЯ УПЛОТНЕНИЯ РАСТРУБНЫХ СТЫКОВ ЧУГУННЫХ НЕФТЕПРОВОДОВ

С.Г. Синичкина, *Ю. А. Синичкина, *В.С. Юровский, А.Е. Корнев,

В. С. Кузин

ООО «НИИЭМИ»

Проведена разработка рецептуры, технологии изготовления и конструкции «двухрецептурных» манжет для уплотнения стыков нефтепроводов. Получены положительные результаты испытаний разработанных манжет в натурных условиях.

В настоящее время важной народно-хозяйственной проблемой является быстрое сооружение и надежная эксплуатация трубопроводных магистралей, обеспечивающих доставку нефти, газа и других энергоресурсов в промышленные районы нашей страны.

Последнее время все большее применение в трубопроводном транспорте находят магистрали из стыкуемых чугунных труб с раструбным замковым соединением. Для обеспечения герметизации таких соединений требуется применение резиновых уплотнительных манжет сложного профиля. Вследствие этого актуальной становится проблема разработки резинового уплотнения для стыковочного замка подобной конструкции.

На основе анализа литературы и образцов манжет зарубежного производства для этого стыка была предложена манжета, которая изготавливается из двух резин путем их совместной вулканизации. Манжета имеет форму максимально приближенную к конфигурации замка раструба. Одна часть манжеты должна выполняться из резины, имеющей твердость 80 ед. Шор А, и обеспечивать жесткость соединения, удержание манжеты в зазоре и защиту внутренней полости от внешней среды. Другая часть манжеты должна выполняться из более мягкой резины (твердость 55 ед. Шор А) и обеспечивать легкость сборки и надежность уплотнения транспортируемой среды.

В процессе работы были исследованы свойства серийных и опытных резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с

различным содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК), а также резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука типа Тербан.

Для обеспечения стойкости резин к нефтепродуктам, содержащим большое количество растворенного сероводорода, проводилась разработка рецептуры резины на основе маслбензостойкого гидрированного бутадиен-нитрильных каучука.

Исследование изменения физико-механических показателей резин, рекомендуемых для эксплуатации в нефти, насыщенной агрессивными нефтегазовыми смесями проводились в соответствии со специально разработанной методикой. Испытания стандартных образцов резин проводились в автоклавной установке в среде нефти, содержащей сероводород, при температуре 90°C, а продолжительность экспозиции образцов составляла 1, 5 и 20 суток.

Полученные результаты стойкости резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука к нефти с высоким содержанием сероводорода позволили рекомендовать эту резину для той части манжеты, которая обращена к агрессивной среде.

Второй внешний каркасный слой манжет предложено изготавливать из более твердой резины на основе БНКС 28.

Технологические свойства резин оценивались по их реометрическим кривым, получаемых на реометре «Монсанто».

Полученные экспериментальные данные по исследованию кинетики вулканизации

резин на основе БНКС 28 и опытной резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука типа Тербан позволили выбрать общий режим совулканизации данной пары резиновых смесей, который составил 15-17 мин. при 170°C.

Опробование выбранной пары резиновых смесей для «двухрецептурных» манжет проводилось в пресс-форме, конструкция которой предусматривает три плиты. Верхняя плита изготавливается сменной в двух исполнениях, что позволяет на одной и той же форме формовать последовательно, меняя верхние плиты, заготовки из резиновых смесей различной рецептуры и твердости, обеспечивая их качественную совулканизацию.

Технология производства манжеты сложной конфигурации предусматривает последовательное ее изготовление в две стадии.

Первая стадия направлена на предформование заготовки из более твердой резины на основе БНКС 28 для изготовления внешнего слоя манжет.

Далее следует вторая стадия – снимается верхняя плита и в пресс-форму с находящейся в ней заготовкой с фиксируемой требуемой геометрией, накладывается вторая заготовка из резиновой смеси на основе каучука Тербан. Верхняя плита меняется на другую, согласно специфике конструкции манжеты, и таким образом формуется ее мягкая часть.

Выбранный режим вулканизации и разработанная технология производства позволили изготовить манжету из двух резин, отвечающую требованиям к ее качеству и конструкции, причем срез по ее сечению свидетельствует о хорошей совулканизации применяемых резиновых смесей. Также качество совулканизации резин подтвердили испытания по набуханию вырезанного фрагмента стыка «двухрецептурных» манжет в среде нефти с агрессивной составляющей и испытания по исследованию прочности совулка-

низации разработанных резин на образцах – грибках.

Используя 2-х стадийную технологию производства, была изготовлена опытная партия манжет из резины на основе БНКС 28 и разработанной резины на основе каучука Тербан, которые подверглись испытаниям в имитаторе, представляющем собой специальное устройство, воспроизводящее условия установки уплотнительной манжеты в трубопроводе и позволяющее оценить ее герметичность.

Проведя испытания манжет в имитаторе в среде нефти насыщенной сероводородом – 6%, были получены следующие результаты. В течение испытательного срока (20 сут.) герметичность имитатора, обеспечиваемая разработанными манжетами, находящихся в среде нефти под давлением 20 атм. и при температуре 90°C сохранилась. Также имитатор сохранил герметичность узла и после создания перекося в 5° при внутреннем давлении 20 атм.

Таким образом:

1. Для уплотнения стыка чугунных труб предложена конструкция «двухрецептурных» манжет фигурного профиля.

2. Для изготовления «двухрецептурных» манжет сложной конфигурации, используемых для уплотнения нефти с высоким содержанием сероводорода, рекомендована пара резин на основе бутадиен-нитрильного каучука. При этом элемент манжеты со стороны воздействия агрессивной среды должен изготавливаться на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука типа Тербан.

3. Разработана технология изготовления «двухрецептурных» манжет, предусматривающая использование специальной пресс-формы со сменной верхней плитой.

4. Проведены испытания манжет в специально сконструированном имитаторе стыков трубопровода, которые подтвердили их работоспособность на уровне требований потребителей.

У ИСТОКОВ НАУКИ О ПОЛУЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ И НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

К 90-летию со дня рождения Григория Валентиновича Самсонова

Г.В. Самсонов (15.II.1918 – 22.XII.1975 гг.)

В триаде вещество – материал – прибор (устройство, изделие) ведущая роль в решении практических задач современной техники остается за материалом. В материале должны сочетаться свойства, которыми, как правило, природные вещества не обладают. Совокупность свойств, необходимых для изготовления прибора (изделия, устройства) материал приобретает либо при воздействии внешних физических или химических факторов на природные материалы, либо при синтезе из веществ, которые по отдельности не обладают такой совокупностью свойств. В любом случае речь идет о получении материалов с заданными свойствами.



В нашей стране решение проблемы получения таких материалов (тугоплавких, сверхтвердых, антикоррозионных, антифрикционных и др.) с середины прошлого столетия неразрывно связано с творческой и научно-организационной деятельностью выдающегося советского химика и материаловеда Г.В. Самсонова*. В его много-численных трудах (более 1200 научных статей и тезисов докладов, 40 монографий), в работах его учеников и последователей (более 170 подготовленных им кандидатов химических, технических и физико-математических наук и не менее 20 докторов наук) развивались представления о неразрывной связи формируемых свойств материала и перестройкой электронной структуры атомов, входящих в его состав.

Уже в одной из первых своих монографий [2] по проблеме получения тугоплавких материалов на основе химических соединений переходных (или близких к ним по ряду признаков) металлов с неметаллами он отмечал, что «такие материалы характеризуются гетеродесмичностью межатомных связей, причем доля того или иного типа связи определяется как электронной структурой атомов-компонентов, так и особенностями кристаллического строения этих фаз». Глубокий анализ этих связей стал фундаментом разработанных им основ квантово-механической электронной теории спекания порошков тугоплавких соединений, технологии нанесения покрытий из тугоплавких соединений на металлы и сплавы [2] и представлений об электронной локализации в твердом теле [3].

Обладая энциклопедическими знаниями, даром предвидения, страстной увлеченностью наукой, Г.В. Самсонов всегда был нацелен на получение конкретных, значимых практических результатов. Достигать таких результатов ему удавалось благодаря необычайной трудоспособности и незаурядным организаторским способностям. Он был приверженцем решения важных научных проблем большими творческими коллективами, в которых бок о бок трудились химики, технологи, физики. В полной мере такой подход ему удалось реализовать в период его работы в Академии наук Украинской ССР (1956–1975 гг.), куда он пришел после непродолжительной

* Биографические сведения о жизни и деятельности Г.В. Самсонова приведены в книге «Выдающиеся химики мира» [1].

работы в Московском институте цветных металлов и золота (1947–1956 гг.), где были успешно выполнены и защищены его кандидатская и докторская диссертации.

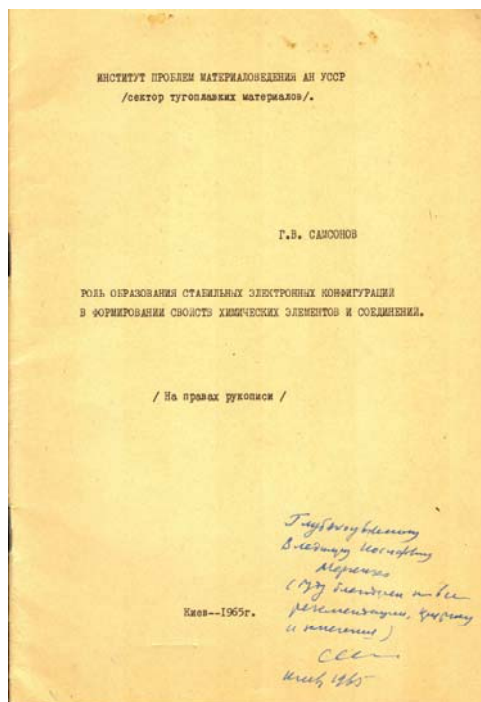
Высокие административные посты, которые занимал Г.В. Самсонов (председатель Отделения технических наук АН УССР, заместитель директора по научной работе Института металлокерамики и спечсплавов (впоследствии Института проблем материаловедения) АН УССР, руководитель сектора тугоплавких материалов того же института, заведующий кафедрой Киевского политехнического института, директор республиканского Дома научно-технической пропаганды), никогда не заслоняли в нем ученого и научного лидера возглавляемого им творческого коллектива. Для всех, кто входил в этот коллектив, он всегда был Шефом. Каждый рабочий день (кроме тех, когда он был в командировках) Шеф с восьми часов утра находился в своем кабинете руководителя сектора. Там же неизменно завершался его рабочий день, порой продолжавшийся до 23 часов. И не случайно он успел так много сделать за свою очень короткую жизнь. В руководимом им секторе были разработаны и внедрены в производство технологии получения более 400 соединений (боридов, нитридов, карбидов, халькогенидов, силицидов и др.) и материалов на их основе, в том числе металлокерамических для атомной энергетики и жаропрочных для машиностроения [2].

Исследовав в широком интервале температур структуру и свойства тугоплавких соединений, физико-химическое взаимодействие частиц в твердой фазе, а также диффузионные процессы на контактах тугоплавких материалов, он вплотную подошел к таким современным направлениям материаловедения, как наноструктурное матери-аловедение, получение аморфных и адаптирующихся материалов, а также к проблеме создания баз данных для компьютерного моделирования материалов с заданными свойствами. И несмотря на то, что уже треть века его нет с нами, работы ученого не утратили своего значения для современного материаловедения, интерес к ним не ослабевает, индекс их цитирования остается очень высоким и практически



не снижается. В память о нём проводятся традиционные международные Самсоновские чтения [4] по самым важным материаловедческим проблемам.

Автору посчастливилось быть одним из многочисленных учеников Г.В. Самсонова и на протяжении киевского периода его жизни и деятельности быть свидетелем творческой атмосферы, создаваемой этим талантливым исследователем и организатором науки. Характерной особенностью творческой лаборатории Г.В. Самсонова была открытость для обсуждения новых научных идей и привлечения к их развитию и поиску путей практического использования широкого круга исполнителей. В качестве примера такого открытого научного общения со своими учениками может служить фотокопия одной из его многочисленных пионерных работ с собственноручной надписью «Буду благодарен за все рекомендации, критику и замечания».



Будучи председателем секции «Тугоплавкие материалы» Научного совета Госкомитета по науке и технике СССР по проблеме «Применение редких металлов в народном хо-зяйстве», он выделял более узкие направления и рекомендовал в качестве их руководителей не только своих учеников, но и ученых, работавших по данному направлению в других организациях. Круг таких организаций не замыкался на академических институтах, в нем были учреждения отраслевой науки, кафедры и лаборатории ВУЗов, промыш-ленные предприятия. Этой стороне деятельности Г.В. Самсонова, как и его обширным междуна-родным связям посвящены мемориальные и библио-графические статьи [5,6,7]. В данной статье хотелось показать, прежде всего, нынешнему поко-лению студентов и аспирантов МИТХТ, как начи-нался и в каких условиях совершался старт в большую науку одного из знаменитых питомцев их Alma Mater.

Документальной основой стала пожелтевшая от времени архивная папка личного дела студента МИТХТ Самсонова Г.В. (дата поступления – 1 сентября 1935 г.; дата выдачи диплома с отличием об окончании института по специальности «Тонкая химическая технология неорганических продуктов» с присвоением квалификации инженера технолога-химика – 12 сентября 1940 г.).

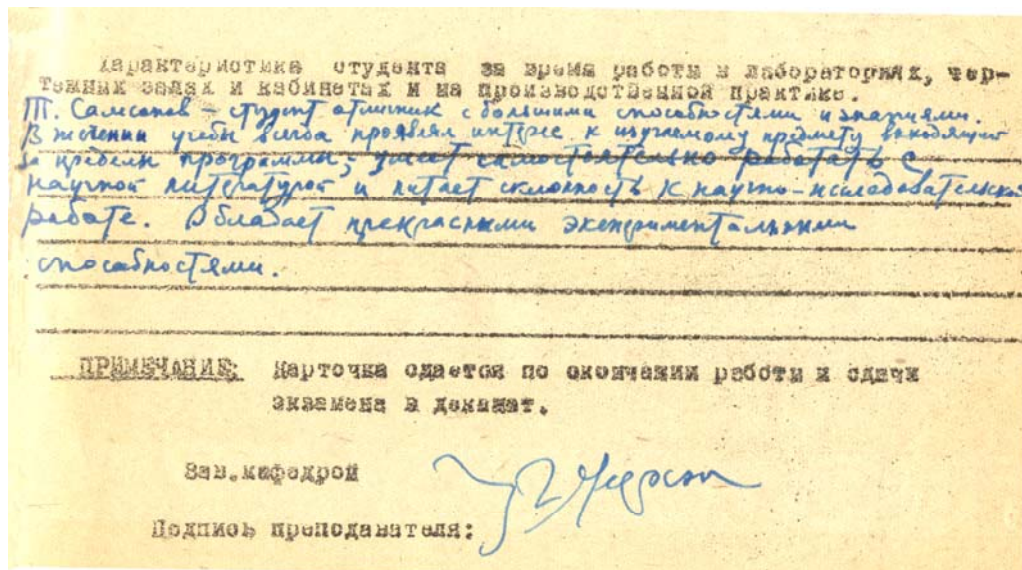


На одном из листов личного дела – фотография красивого молодого человека, черты лица которого отражают волевой характер и целеустремленность. Первое впечатление – выбор специальности сделан не случайно. И действительно, в одном из документов (л. 25) указано, что отец будущего химика Валентин Григорьевич Самсонов, происходящий из крестьян Саратовской губернии, до революции 1917 г. закончил реальное училище, а затем Московское Высшее Техническое училище (ныне МГТУ им. Н.Э. Баумана) по специальности «Холодная обработка металлов». С 1925 г. и до кончины в 1934 г. работал инженером, а затем начальником цеха Государственного медеобра-батывающего завода «Красный Выборжец» в г. Ленинграде и одновременно штатным доцентом Ленин-градского металлургического института. В свидетельстве

об окончании средней школы, выданном Московской образцовой школой-десятилеткой №2, указано, что Самсонов Григорий на окончательных испытаниях по всем предметам проявил успеваемость с оценками «очень хорошо» (по-нынешнему «отлично»), дисциплинирован «очень хорошо» и **проявляет склонность к химии** (выделено автором). Будучи учеником 10 класса в 1934-35 уч. году работал в химической лаборатории Центральной детской технической станции им. Н.М. Шверника. В справке, выданной 1 июня 1935 г. (л. 50), отмечается: «Тов. Самсонов за время работы проявил себя как способный в области химии и инициативный юный техник». Высокий уровень подготовки в средней школе и полученные по всем пяти дисциплинам приемных испытаний оценки «хорошо» и «отлично» открыли перед ним двери одного из старейших и престижных ВУЗов страны – Московского института тонкой химической технологии. За годы учебы в МИТХТ он получил фундаментальную подготовку в области естественно-научных и специальных дисциплин, чему способствовали как высокая квалификация профессоров и преподавателей, у которых учился будущий ученый, так и творческая атмосфера и доброжелательные отношения в стенах института. Его учителями были известные не только в московских, но и в самых отдаленных ВУЗах страны профессора О.Н. Цубербиллер (математика), А.Б. Млодзиевский (физика), А.Н. Реформатский (неорганическая химия), С.С. Наметкин (органическая химия), Я.К. Сыркин (физическая химия) и др. С первого до последнего

курса Г.В. Самсонов был студентом-отличником, о чем свидетельствует зачетная книжка №800 и характеристика, подписанная директором института Г.Д. Вовченко (л. 29), в которой заслуживают дословного цитирования следующие моменты: «При изучении теоретических дисциплин тов. Самсонов всегда проявлял интерес, выходящий за пределы программы и учебного плана, участвовал в научных кружках. Умеет самостоятельно работать с отечественной и иностранной специальной литературой. В лабораторных работах и при выполнении дипломной исследовательской работы, которую он выполнил в области твердых сплавов, тов. Самсонов проявил прекрасные экспериментальные способности и умение разбираться в теоретических вопросах».

Еще более яркую характеристику способностей студента Самсонова Г.В. дает заведующий выпускающей кафедрой проф. Г.И. Меерсон (приводим ее фотокопию, л. 35):



Дух высокой требовательности и творческой доброжелательности, царивший на кафедре, передается при ознакомлении с отзывами, собственноручно написанными заведующим кафедрой и официальным рецензентом на дипломную исследовательскую работу Г.В. Самсонова «Исследование получения карбидов ниобия и циркония с целью применения в твердых сплавах». В отзыве проф. Г.И. Меерсона, в частности, отмечается: «Г. Самсонов изучил условия получения карбидов циркония и ниобия в вакууме и установил наличие четких промежуточных реакций при переходе от ZrO_2 к ZrC . Этим он установил ошибочность выводов американского исследователя Прескотта, принимавшего возможность сосуществования ZrO_2 и ZrC в условиях равновесия. Г. Самсонов прекрасно освоил технику работы с вакуум-аппаратурой, получил карбиды циркония, ниобия и титана теоретического состава и показал возможность спекания сплавов, содержащих указанные карбиды, с кобальтом. ... Большой объем работы, отличная экспериментальная техника и ценность полученных результатов позволяет присудить работе высокую оценку» (л. 31). В отзыве рецензента в качестве «замеченных отклонений и неточностей» указано: «При критике работы Прескотта указывается, что согласно правила фаз, равновесия по реакции $ZrO_2 + 3C \leftrightarrow ZrC + 2CO$ невозможно, это, вообще говоря, неверно и не следует как из данной работы, так и из критики работы Прескотта». Подробно изложив замечания еще по трем моментам в рецензируемой работе и трем несомненным достоинствам работы, рецензент, тем не менее, делает вывод: «Все это позволяет с уверенностью заключить, что работа заслуживает высшей оценки» (л. 32).

Такой же дух всегда царил в коллективе, которым руководил Г.В. Самсонов. В этом заключена преемственность поколений. Хорошо, если нынешнее поколение исследователей, которому предстоит работать в области нанотехнологий неоргани-

ческих материалов, сможет увидеть в подвижнической деятельности Григория Валентиновича Самсонова пример, достойный подражания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Волков, В. А. Выдающиеся химики мира / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. – М. : Высшая школа, 1991. – 656 с.
2. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов – М. : Metallurgizdat, 1962. – 399 с.
3. Самсонов, Г. В. Электронная локализация в твердом теле / Г. В. Самсонов, И. Ф. Прядко, Л. Ф. Прядко. – М. : Наука, 1976. – 318 с.
4. Принципы и процессы создания неорганических материалов : материалы международного симпозиума (III Самсоновские чтения), Хабаровск, 2006 г. – Хабаровск : Издательство ТОГУ, 2006. – 374 с.
5. История Академии наук Украинской ССР. – Киев : Наукова думка, 1979. – 835 с.
6. Волков, В. А. Химики. Библиографический справочник / В. А. Волков, Е. В. Вонский, Г. И. Кузнецова. – Киев : Наукова думка, 1984. – 318 с.
7. Вісник Академії наук Української РСР. Памяті Г. В. Самсонова. – 1976. – Т. 2. – С. 109-110.

Марченко В.И.,
доктор физико-математических наук,
профессор, аспирант Г.В. Самсонова (1961-1963 гг.)

ABSTRACT

S.A. Semenov, K.Z. Gumargalieva, I.G. Kalinina, G.E. Zaikov. Bio-damages of materials and of material samples.

In the review was shown the development of the theoretical performances bio-damages of materials in the exploitation conditions and were developed the recommendation of the protection of material samples.

S.V. Leont'eva, E.I. Chabarova, A.K. Frolkova. Innovation in treatment with chemical substances in Europe.

In aims to preserve environment European Economic Community pass the bill – REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals), which directed to achievement in europe countrys of three fundamental tasks: economical (industrial competition and advances in new technological productivity in chemical industry), social (protection of health and work of population) and guard of nature.

L.M. Kartashov, A.A. Koblov, D.V. Tkach. Ecologi-economical aspects of technologies of waste recycling of vinyl chloride production.

Different ecologi-economical methods of waste recycling of vinyl chloride production have been considered. The most perspective method now represents a method of catalytic hydrodechlorination. The method differs by low investment costs and expenditures for waste-handling.

M.A. Gracheva, Z.M. Galushkina, N.N. Poletaeva, L.V. Verhovskaya, V.G. Lunin, V.I. Shvets. Cloning and expression of ricin a- and b-subunits genes in fusion constructions with dihydrofolate reductase gene in *escherichia coli*.

Recombinant chimeric constructions RTA-DHFR and RTB-DHFR consisting of ricin A- and B-subunits genes (RTA and RTB) and dihydrofolate reductase (DHFR) gene were cloned and expressed in Escherichia coli. Antigenic properties of RTA and RTB retained in chimeric proteins RTA-DHFR and RTB-DHFR.

M.K. Zakharov, A.S. Kozlova. Methods of energy-saving in processes of distillation of binary mixtures.

New criterion of heat consumption calculation in processes of distillatory separation of liquid blends is suggested. Quantitative estimation of separation quality which is taking into account the criterion is brought out. Internal energy-saving mechanism in processes of distillatory is analyzed. Methods of energy-saving in processes of distillation of binary mixtures are suggested.

A. V. Anisimov, P. G. Rumyantsev, V. I. Zhuchkov. The use of a mathematical model of the chromatographic column for processing chromatograms with overlapping peaks.

A method is suggested to process overlapping chromatographic peaks with the use of a mathematical model of the chromatographic column. The method enables determining the composition of the mixture to be analyzed even in case of completely overlapping peaks.

E.V. Eskova, G.A. Grigoriev, M.C. Eskov. About the kinetics of the emulsion layer growth at the liquid–liquid boundary under the conditions of controllable convection.

The kinetics of the interface layer growth was considered for the case of interaction of oleic acid with alkali. The temperature dependence of the microemulsion growth was studied. Effective activation energies of complicated heterogenic processes were determined.

I.A. Mitushkina, T.V. Cheluskina, A.K. Frolkova. Mathematical simulation of vapour–liquid equilibria in binary biazeotropic systems.

With the use of the problem-oriented complex “CHEMCAD 5.2.0” we have carried out evaluation of parameters of Wilson and NRTL models for biazeotropic systems butyl propionate – propionic acid and butyl butyrate – butyric acid at different pressures and mathematical simulation of vapour–liquid equilibria of binary systems. We have obtained a satisfactory description of the biazeotropy.

M. Miasoedenkov, G. A. Nosov, E. M. Khaibulina, M. E. Yvarov. Antielectric crystallization by means of calorific pump.

It is done the analysis of the effectiveness of usage of a calorific pump with a closed cycle on the working substance in the process of antielectric crystallization. It is shown that the usage of the calorific pump allows decreasing significantly power inputs for realization of the studied process.

Vu Hon Shon, D.M. Zverev, N.Yu. Borisova, E.Yu. Afanasieva, T.P. Kolobova, E.Ya. Borisova. Synthesis, biological properties and effects of trans-2-(substituted amino)-cyclohehyl esters.

A series of trans-2-(substituted amino)-cyclohehyl esters have been synthesized and examined for pharmacological activity. Significant responses have been noted with these compounds as ant arrhythmic substances.

L.A. Ivanova. On reference and referentiality of linguistic units.

The article deals with some problems of the theory of reference and referentiality of linguistic units. Different points of view on the problem are given. Two levels of reference ("virtual" and "actual") are viewed. The referential status of lexical units is considered.

E . L . Loukomskaya.

The Use of the Definite Article With Proper Nouns in the French Language. The article deals with the use of the Definite Artucle Wuth Proper Nouns. The role of the definite article in a sentence is analysed (La Russie, Le Havre, La Dubarry, La Callas, le Corbusier).

Страницы истории

Вестник МИТХТ

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)

- 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.