

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

VI Всероссийская научно-практическая конференция

10–11 апреля 2025 г.



**Санкт-Петербург
2025**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики

МАТЕРИАЛЫ

VI Всероссийской научно-практической конференции

**«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ, ПРОМЫШЛЕННОЙ
ЭКОЛОГИИ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ»**

10–11 апреля 2025 г.

Научное издание
2025

*Под общей редакцией кандидата химических наук,
доцента Ю. Л. Моревой*

Санкт-Петербург
2025

УДК 001.891
ББК 72
С 568

Редакционная коллегия:

кандидат химических наук, доцент *Ю. Л. Морева* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)
доктор технических наук, доцент *В. А. Литин* (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)
доктор геолого-минералогических наук *А. А. Тронин* (Санкт-Петербургский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
Санкт-Петербургский научно-исследовательский Центр экологической безопасности российской Академии наук)

С 568 Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности» / Минобрнауки РФ; ФГБОУ ВО «С.-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна»; под общ. ред. Ю. Л. Моревой. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2025. — 197 с.

ISBN 978-5-91646-466-5

Сборник включает материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и экологической безопасности», состоявшейся 10–11 апреля 2025 г. в ВШТЭ СПбГУПТД.

Статьи представлены в авторской редакции. Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законов об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых материалов.

УДК 001.891
ББК 72

ISBN 978-5-91646-466-5

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2025
© Коллектив авторов, 2025

СЕКЦИЯ 1. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.7

О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Абурова В.А.

Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург
e-mail: aburovaleria@gmail.com

ON THE INFLUENCE OF ENERGY IMPACT ON THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF MINERAL RAW MATERIALS

Aburova V. A.

Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg

Актуальность исследования изменения прочностных характеристик минерального сырья на стадии рудоподготовительного передела обусловлена высоким уровнем потребляемой электроэнергии. Изменения прочностных параметров сырья для снижения энерго- и ресурсозатрат можно достичь за счет применения энергетических методов воздействия, например, СВЧ обработки. Объектом исследования являлась золотосодержащая руда. Установлено, что за счет применения СВЧ обработки достигается снижение индекса абразивности исследуемой руды на 0,0182 г, а также изменение прочностного параметра $A \cdot b$ на 5,7 ед.

Ключевые слова: тест падающего груза, рудоподготовка, СВЧ обработка, нагрев, золото.

Необходимость совершенствования существующих технологических решений и разработки новых обусловлена постепенным снижением качества вовлекаемого в переработку сырья. Одним из актуальных направлений исследований в области переработки минерального сырья является совершенствование рудоподготовительного передела, поскольку на него приходится значительные капитальные затраты [1, 2].

Для снижения значений прочностных параметров сырья перед энергоемким процессом измельчения и для повышения раскрытия минеральных сростков с целью более эффективного последующего извлечения ценных компонентов актуальным является исследование применения различных энергетических методов воздействия [3]. Для разупрочнения возможно применение таких методов предварительной обработки как: электро-, магнитно- и электромагнитно импульсные воздействия, поток ускоренных электронов, электрохимическое и ультразвуковое воздействия, а также СВЧ обработка.

Анализ современных исследований по СВЧ обработке подтверждает возможность его применения для снижения прочностных параметров руд [4]. Селективность нагрева достигается за счет разной восприимчивости рудных и породообразующих минералов к СВЧ нагреву. Восприимчивость минералов связана с удельной теплоемкостью, удельной теплопроводностью и относительной диэлектрической проницаемостью [5]. При наличии в рудах минералов, восприимчивых к СВЧ излучению, происходит большее разрушение за счет возникающего градиента температур между рудными и породообразующими минералами. Оценить изменение прочностных параметров минерального сырья до и после воздействия можно за счет проведения таких тестирований как: тест падающего груза, определение индекса шарового и стержневого измельчения по Бонду и т.п.

Целью данной работы являлось подтверждение возможности применения энергетического воздействия на золотосодержащую руду и обоснование режимных

параметров для снижения ее прочностных параметров, получаемых путем проведения теста падающего груза и определения индекса абразивности Бонда.

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана золотосодержащая руда. Главный ценный компонент – золото, содержание которого составляет порядка 2-3 г/т. Основные породообразующие минералы представлены кварцем, карбонатами, слюдами, глинисто-серицитовым материалом и т.д.

СВЧ обработка проводилась с применением микроволновой печи фирмы LG Smart Inverter. Диапазон установления мощности от 100 до 1000 Вт. Температура СВЧ нагрева образцов определялась при помощи лазерного пирометра FinePower DIN21H с диапазоном измерения температур от -50 до 1100 °C (погрешность $\pm 2\%$).

Исследование влияния СВЧ обработки на золотосодержащую руду проводилось до и после воздействия с использованием установки фирмы JKTech Pty Ltd модель JK Drop Weight Tester для определения значений прочностного параметра $A \cdot b$ и установки фирмы Laarmann модель LM-BAT1000 для определения индекса абразивности Бонда (AI).

В ходе проведения исследования влияния мощности и времени СВЧ обработки на образцы различных классов крупности золотосодержащей руды, отбираемые для теста падающего груза и определения индекса абразивности по Бонду, обоснованы режимные параметры воздействия, а именно 600 Вт и 2 минуты, поскольку для проведения тестирований необходим материал без наличия видимых повреждений.

Влияние СВЧ обработки на значения прочностных параметров $A \cdot b$ и AI проводилось путем сравнения материала до и после воздействия с использованием теста падающего груза и определением индекса абразивности. Так, на рисунке представлены результаты количественной оценки изменения крепости золотосодержащей руды и ее индекса абразивности до и после СВЧ обработки.

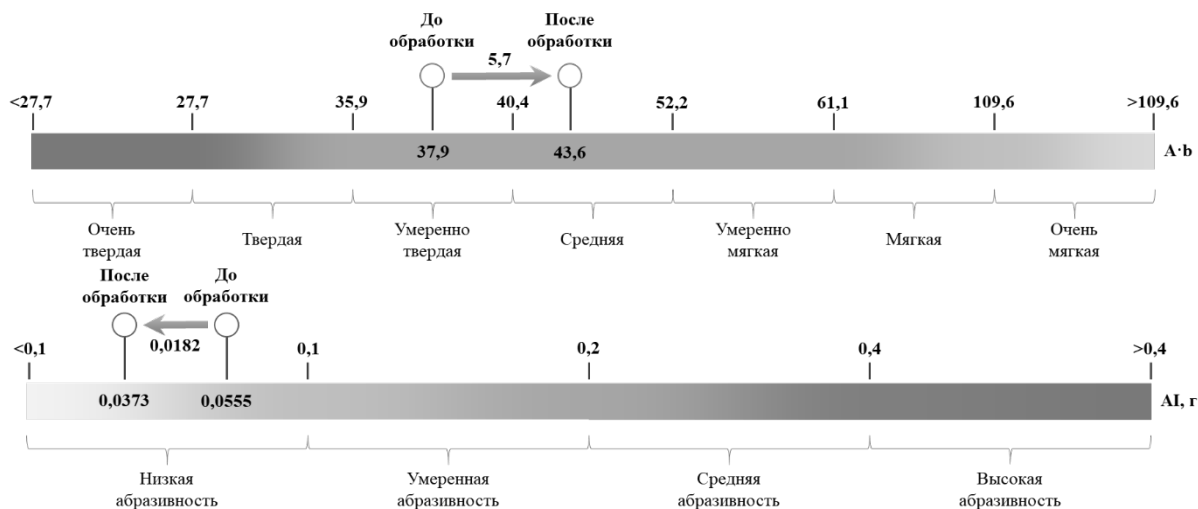


Рисунок – Результаты количественной оценки изменения крепости руды по параметрам $A \cdot b$ и индекса абразивности золотосодержащей руды до и после воздействия

На основе анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что за счет СВЧ воздействия достигается снижение прочностного параметра $A \cdot b$ и абразивного износа. СВЧ обработка оказывает незначительное влияние на снижение индекса абразивности, изменяя его значение на 0,0182 г в сравнении с необработанной пробой. Анализ результатов, полученных после проведения теста падающего груза, позволил установить, что энергетическое воздействие в значительной степени влияет на изменение прочностного параметра $A \cdot b$ на 5,7 ед. и достигается снижение крепости золотосодержащей руды с умеренно твердой до средней.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что СВЧ обработка золотосодержащей руды при мощности 600 Вт и времени, равном 2 минутам, оказывает незначительное влияния на индекс абразивности и снижает его с 0,0555 г до 0,0373 г.

Выявлено, что значительное изменение энергетическое воздействие оказывает на значение прочностного параметра $A \cdot b$, получаемого в ходе проведения теста падающего груза, изменяя его с 37,9 до 43,6 на 5,7 ед., снижая крепость руды с умеренно твердой до средней соответственно.

**Работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 23-47-00109).*

Библиографический список

1. Николаева, Н. В. Особенности процесса измельчения медно-молибденовых руд / Н. В. Николаева, И. Т. Каллаев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 1. – С. 52–66. – DOI: 10.25018/0236_1493_2024_1_0_52.
2. Ефимов, Д. А. Техничко-технологические аспекты использования валков с профилем в форме треугольника Рело в дробящих агрегатах на рудоподготовительном переделе / Д. А. Ефимов, А. П. Господариков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 10–2. – С. 117–126. DOI: 10.25018/0236_1493_2022_102_0_117.
3. Batchelor A. R., Jones D. A., Plint S., Kingman S. W. Increasing the Grind Size for Effective Liberation and Flotation of a Porphyry Copper Ore by Microwave Treatment. *Minerals Engineering*. – 2016. – Vol. 94. – pp. 61–75. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.05.011.
4. Pressacco M., Kangas J. J. J., Saksala T. Numerical modelling of microwave irradiated rock fracture. *Minerals Engineering*. – 2023. – Vol. 203. – p. 108318. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108318.
5. Haque K. E. Microwave energy for mineral treatment processes – A brief review. *International Journal of Mineral Processing*. – 1999. – Т. 57, № 1. – pp. 1–24. DOI: 10.1016/s0301-7516(99)00009-5.

Научный руководитель: зав. каф. ОПИ, д.т.н., профессор Александрова Т. Н.

РЕАКЦИЯ О,О-ДИТЕРПЕНИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ С 30-БРОМ-3,28-О,О-БИСАЦЕТАТОМ БЕТУЛИНА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Алексеев Д. А.¹, Вахрушева Е. Д.¹, Низамов И. Д.², Тришин Ю. Г.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург*

²*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань
e-mail: alekseevdani3@gmail.com*

REACTION OF O,O-DITERPENYLDITHIOPHOSPHORIC ACID WITH 30-BROMO-3,28-O,O-BETULIN BISACETATE AS A METHOD FOR OBTAINING NEW BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Alekseev D. A.¹, Vakhrusheva E. D.¹, Nizamov I. D.², Trishin Yu. G.¹

¹*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg*

²*Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan*

Впервые взаимодействием О,О-дитерпенилдитиофосфорных кислот с 30-бром-3, 28-О,О-бисацетатом бетулина получены «гибридные» соединения, в которых к атому С(30) бетулинового каркаса присоединен радикал уникальных эфиров дитиофосфорной кислоты. По данным программы PASS, с высокой степенью вероятности синтезированные вещества проявят биологически активные свойства.

Ключевые слова: бетулин, сложные эфиры бетулина, реакции замещения, дитиофосфорные кислоты.

Дитиокислоты четырехкоординированного фосфора, $R_1R_2P(S)SH$, и их производные занимают важное и особое место в ряду фосфорорганических соединений. Они нашли практическое применение в качестве присадок к смазочным маслам и топливам, флотоагентов, экстрагентов, комплексонов, пестицидов, лекарственных препаратов, регуляторов вулканизации каучуков и т.д. [1]. Изучение строения и свойств этих соединений позволяет на их примере решать такие теоретические проблемы химии фосфора, как таутомерия, реакционная способность, комплексообразование, стереохимия, конформационный анализ фосфорсодержащих соединений. Особый интерес среди дитиокислот четырехкоординированного фосфора и их производных как потенциальных биологически активных веществ представляют соединения, содержащие органические радикалы с хиральными атомами углерода. Носителями хиральности при получении этих соединений могут служить такие доступные природные соединения, как терпены. В последние 10–15 лет учеными Казанского университета были синтезированы [2–4] О,О-дитерпенилдитиофосфорные кислоты и их производные, для которых обнаружена высокая биологическая, в частности антибактериальная, активность.

На кафедре органической химии ВШТЭ СПбГУПТД систематически исследуется природный пентациклический тритерпеноид бетулин **1** как платформа для создания новых биологически активных веществ [5]. Синтезированы новые производные бетулина, содержащие в положениях 3, 28 и 30 разнообразные, в том числе фамакофорные, группы. Представлялось целесообразным получить «гибридные» соединения бетулина и О,О-дитерпенилдитиофосфорных кислот путем взаимодействия последних с доступными 30-галогенпроизводными бетулина и таким образом соединить биологически активные свойства бетулина и дитиофосфорных кислот. Возможность реализации такого подхода

основывалась на известных реакциях алкилирования дитиокислот фосфора галоген-алкилами [6].

В качестве 30-галогензамещенного бетулина в данной работе использовали 30-бром-3,28-бисацетат бетулина **3**, который синтезировали первоначальным ацилированием бетулина **1** и последующим бромированием 3,28-бисацетата бетулина **2** N-бромсукцинамидом при действии УФ-излучения в соответствии с методикой, представленной в работе [7].

Исходные О,О-ди(-)-ментилдитиофосфорную кислоту **4** и О,О-ди(-)-борнилдитиофосфорную кислоту **5** получили взаимодействием тетрафосфордекасульфида с (1R,2S,5R)-(-)-ментолом и (1S)-эндо-(-)-борнеолом соответственно [3, 4].

Для определения условий замещения брома в 30-бром-3,28-бисацетате бетулина **3** на О,О-дитерпенилдитиофосфатную группировку в качестве модельной реакции исследовали взаимодействие соединений **4**, **5** с бромистым аллилом **6** в присутствии поташа (рис. 1). При проведении реакции в смеси безводных ацетонитрила и хлороформа (7:3) при 10 %-ном избытке поташа при температуре 40-50 °С в течение 2 часов с выходом около 90 % получили соответствующие S-аллил-О,О-дитерпенилдитиофосфаты **7**, **8** состав и строение которых подтверждены методами ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{31}P присутствуют сигналы с химическим сдвигом δ_r 91.0 (соединение **7**) и 95.4 м. д. (соединение **8**) в более слабopольной области по сравнению с исходными соединениями δ_r 82.0 и 86.2 м. д. соответственно. В спектре ЯМР ^1H сигналы протонов метиленовой группы (δ 3.56 и 3.60 м.д. – соединения **7** и **8**) смещены в более сильное поле по сравнению с исходным аллилбромидом (δ 3.96 м.д.).

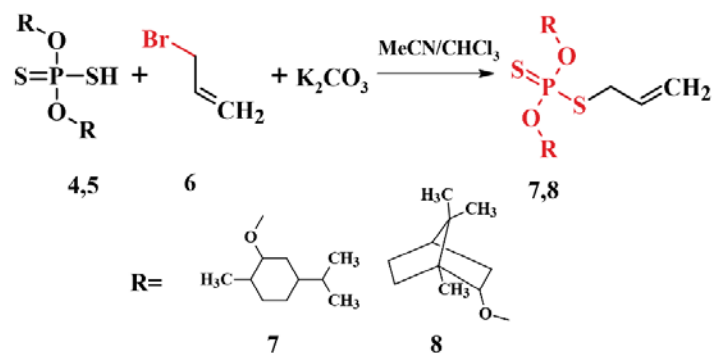


Рисунок 1 – Схема взаимодействия дитиофосфорных кислот с бромистым аллилом

Взаимодействие 30-бром-3,28-бисацетата бетулина и дитиофосфорных кислот осуществляли в условиях, аналогичных реакциям с участием бромистого аллила (рис. 2). Строение соединений **9**, **10** полученных с выходами около 80 %, подтверждено методами ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{31}P присутствуют сигналы δ_r 91.3 (соединение **9**) и 95.7 м. д. (соединение **10**), смещенные в более слабое поле по сравнению с исходными О,О-дитерпенилдитиофосфорными кислотами, а в спектре ЯМР ^1H о замещении брома на атом серы у атома С(30) свидетельствует смещение сигнала метиленовых протонов из области δ 3.92 м. д. в более сильное поле (δ 3.56 м. д.).

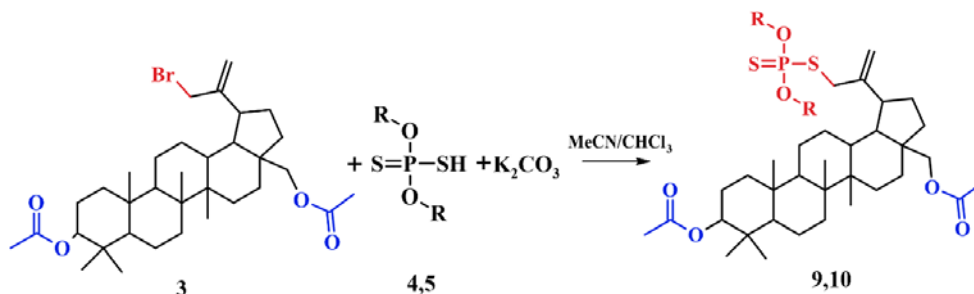


Рисунок 2 – Схема взаимодействия 30-бром-3,28-бисацетата бетулина и дитиофосфорных кислот

Таким образом, в результате взаимодействия 30-бром-3,28-бисацетата бетулина с О,О-ди-(-)-ментилдитиофосфорной и **4** и О,О-ди-(-)-борнилдитиофосфорной **5** кислотами получены первые представители производных бетулина, содержащие у атома С(30) О,О-дистерпенилдитиофосфатную группировку. Синтезированные соединения могут найти применение в качестве биологически активных веществ.

Библиографический список

1. Svara, Ju., Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. 27. Phosphorus Compounds, Organic. / Ju. Svara, N. Weferling, T. Hofmann // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2012. – pp. 20–49
2. Sofronov, A. V. Monoterpenoids dithiophosphates. Synthesis and biological activity. / A. V. Sofronov, I. S. Nizamov, L. A. Almetkina, L. E. Nikitina, D. G. Fatyhova, P. V. Zelenikhin, R. A. Cherkasov // Russ. J. Gen. Chem. – 2010 – V. 80 (7) – pp. 1267–1271.
3. Синтез оптически активных О,О-ди-L-(-)- и О,О-ди-D-(+)-ментилдитиофосфорных кислот и их аммониевых солей / И. С. Низамов, А. В. Софронов, Л. А. Альметкина [и др.] // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, вып. 8. – С. 1401–1402.
4. (1S)-эндо-(-)-Борнеол в синтезе оптически активных дитиокислот фосфора / И. С. Низамов, Г. Т. Габдуллина, Л. А. Альметкина [и др.] // Журнал общей химии. – 2012. – Т. 82, вып. 10. – С. 1753–1754.
5. Trishin, Yu. G. Synthesis of Betulin and Allobetulin Derivatives Containing Heterylthioacetoxyl Groups / Yu. G. Trishin, E. D. Vakhrusheva, N. A. Anisimova, O. Y. Derkacheva, R. I. Baichurin, I. Kh. Rizvanov // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – Vol. 94, № 10. – pp. 2623–2631.
6. Землянский, Н. И. Ненасыщенные эфиры дитиофосфорной кислоты I. Смешанные эфиры О,О-диаллилдитиофосфорной кислоты / Н. И. Землянский, Я. И. Мельник // Журнал Общей Химии. – 1968. – Вып. Т. 38, вып. 2. – С. 311–312.
7. Sun, I-C.. Anti-AIDS Agents. 34. Synthesis and Structure-Activity Relationships of Betulin Derivatives as Anti-HIV Agents / I-Chen Sun, Hui-Kang Wang, Yoshiki Kashiwada, Jing-Kang Shen, L. Mark Cosentino, Chin-Ho Chen, Li-Ming Yang, Kuo-Hsiung Lee. // J. Med. Chem. – 1998. № 41– pp. 4648–46.

Работа выполнена в рамках выпускной квалификационной работы студента Д. А. Алексеева, руководитель: профессор Тришин Ю. Г.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ФЕРМЕНТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКЕ

Анисимова О. С., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: olga071204@gmail.com

CHANGING THE PROPERTIES OF CELLULOSIC MATERIAL DURING ENZYME-ALKALINE TREATMENT

Anisimova O. S., Demyantseva E. Yu., Smith R. A.

Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial

Technologies and Design, Saint Petersburg

В работе изучено влияние ферментно-щелочной обработки в широком диапазоне времени, концентраций реагентов и температуры на содержание α -целлюлозы в товарной сульфатной хвойной целлюлозе. Установлено, что последовательная обработка волокнистого материала позволяет повысить содержание α -целлюлозы на 5–10 %. Данный способ обработки целлюлозного материала может быть использован для модификации его свойств.

Ключевые слова: товарная сульфатная хвойная целлюлоза, α -целлюлоза, фермент, щелочная обработка.

Физико-химические характеристики целлюлозных композитов определяются методами активации и спецификой исходного сырья (древесные волокна, водоросли и т.п.) [1, 2]. Модификация волокон реализуется поверхностной или химической обработкой, при этом ключевое значение имеет чистота целлюлозы. Минеральные примеси (Ca, Si, Fe и др.), органические компоненты (лигнин, гемицеллюлозы) критически влияют на технологические процессы: зольность ($>0,01$ % масс.) нарушает синтез эфиров целлюлозы, ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ катализируют окислительную деструкцию при вискозном формовании, Ca^{2+} образует гипс (CaSO_4) в сернокислотных средах, засоряя фильтры; щелочноземельные металлы повышают вязкость нитратцеллюлозных растворов. Лигнин снижает реакционную способность целлюлозы на 15–20 %, замедляя щелочное созревание и увеличивая жесткость волокон на 30 %. Гемицеллюлозы осложняют мерсеризацию из-за перехода в щелочной раствор, требуя дополнительной очистки реакционных сред. Оптимизация состава требует строгого контроля нецеллюлозных компонентов ($< 0,5$ % для лигнина, $< 1,5$ % для гемицеллюлоз), что обеспечивает стабильность реологических свойств растворов и механических характеристик конечных материалов. Цель исследовательской работы – получение товарной блененной целлюлозы с высоким содержанием α -целлюлозы при практически полном удалении нежелательных примесей.

В качестве объекта исследования использовали товарную блененную сульфатную хвойную целлюлозу Сыктывкарского ЦБК. Компонентный состав сырья: содержание α -целлюлозы – 85 ± 1 % [3]; лигнина – $0,20 \pm 0,02$ % [ГОСТ 11960]; смолы (экстракция метиленхлоридом) – $0,23 \pm 0,02$ % [ГОСТ 6841]; пентозаны – 15 ± 1 %; минеральные вещества – $0,13 \pm 0,05$ % [3]. Степень полимеризации (СП) образцов определяли по вязкости растворов в кадоксене на капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,73 мм [3]. Товарная целлюлоза была подвергнута последовательной ферментно-щелочной обработке, причем перед обработкой целлюлозный материал диспергируют в воде в течение 30–40 минут. Данная операция позволяет удалить водорастворимую фракцию и примеси нецеллюлозного характера. Последующий ферментативный гидролиз энзимами класса гидролаз в диапазоне концентраций 0,001–1 %, направленный на деградацию нецеллюлозных полисахаридов,

позволил повысить содержание альфа-целлюлозы на 7–10 % от исходных показателей, а степень полимеризации – на 10–20 %. После ферментативного гидролиза волокнистый материал был обработан раствором гидроксида натрия в диапазоне концентраций 2–10 % при температуре 20–40 °С в течение 0,5–1 часа. В результате проведенной обработки степень полимеризации и содержание альфа-целлюлозы выросли еще на несколько процентов, достигнув 95–96 %, а количество минеральных примесей снизилось до 0,05 %.

Таким образом, использование данного способа обработки целлюлозного полуфабриката позволит придать химические и физико-механические свойства, отвечающие целевому назначению.

Библиографический список

1. Kolganova E. N., Krupenya E. Yu., Shishkina A. P. Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya, 2022. – Т. 18. – № 11(215). – pp. 489–493.
2. Anpilova A. Yu., Mastalygina E. E., Hrameeva N. P., Popov A. A. Himicheskaya fizika, 2020. – Т. 39, № 1. – pp. 66–74.
3. Оболенская, А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы : учебное пособие / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: «Экология», 1991. – 320 с.

АДСОРБЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФАТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА РИСОВОЙ ШЕЛУХЕ И ПРОДУКТАХ ЕЕ ПИРОЛИЗА И ГАЗИФИКАЦИИ

Астапкович А. В., Николаева А. Д.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический
Университет), кафедра технологии неорганических веществ, Санкт-Петербург
e-mail: nastyaastapkovich02@gmail.com*

ADSORPTION OF TRIBUTYL PHOSPHATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON RICE HUSK AND ITS PYROLYSIS AND GASIFICATION PRODUCTS

Astapkovich A. V., Nikolaeva A.D.

*Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), department
of Inorganic Substances Technology, Saint Petersburg*

Исследована адсорбция трибутилфосфата (ТБФ) из водных растворов на рисовой шелухе и продуктах ее пиролиза и газификации с построением изотерм адсорбции. Результаты могут быть использованы для разработки экологически безопасных методов очистки промышленных стоков, содержащих ТБФ.

Ключевые слова: адсорбция, трибутилфосфат, аммиачная селитра, рисовая шелуха, пиролиз, газификация, очистка сточных вод.

Трибутилфосфат (ТБФ) – фосфорорганическое соединение, представляющее собой эфир фосфорной кислоты, содержащий линейные бутиловые группы; широко используется в гидрометаллургии редкоземельных металлов, получение концентратов которых сопряжено с использованием азотной кислоты, карбоната аммония и ТБФ – на стадии экстракции, в водном растворе остается аммиачная селитра со следовым содержанием ТБФ. Он подлежит извлечению для дальнейшей переработки раствора в различные виды селитр.

В качестве сорбентов использовались рисовая шелуха и продукты ее пиролиза и газификации. Рис представляет собой один из наиболее значимых пищевых продуктов в мире, занимая 2-е место по посеву после пшеницы. В результате переработки рисового зерна в крупу остается немало отходов (до 20 %), называемых рисовой шелухой, содержащей в себе уникальные пористые слои кремнезема. Утилизация рисовой шелухи – актуальная проблема, поскольку она практически не разлагается в земле, а при сжигании выделяет загрязняющие вещества в атмосферу. Сегодня разработаны современные технологии и установки для экологически корректной утилизации отходов растениеводства, в том числе и рисовой шелухи. При этом используются методы низкотемпературного пиролиза и газификации, получающиеся продукты обладают хорошими сорбционными свойствами [1].

По результатам проведенных исследований построены изотермы адсорбции ТБФ различными сорбентами, полученными из рисовой шелухи, и собственно рисовой шелухой (см. рисунок). Адсорбция проводилась в статическом режиме.

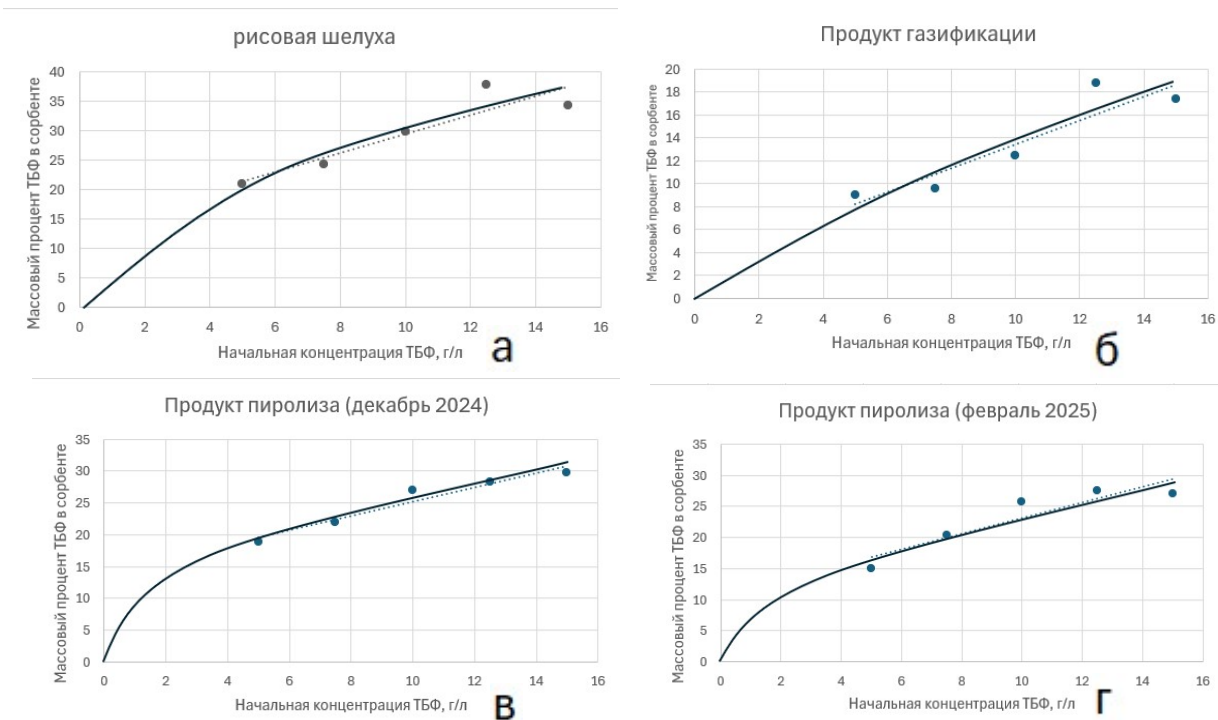


Рисунок – Изотермы адсорбции ТБФ на сорбентах:

а – необработанная рисовая шелуха, *б* – продукт газификации, *в* – продукт пиролиза, декабрь 2024 г., *г* – продукт пиролиза, февраль 2025 г.

Из представленных данных следует вывод о том, что наилучшими сорбционными характеристиками в сравнимых условиях является ординарная рисовая шелуха при высоком исходном содержании ТБФ в водных растворах. При низких концентрациях ТБФ целесообразно использовать продукты пиролиза рисовой шелухи, активные угли [2].

Библиографический список

1. Логинов, С. В. Обзор способов и оборудования для утилизации отходов растениеводства. Реализация низкотемпературного пиролиза и газификации в пилотной и мобильной установках / С. В. Логинов, А. И. Масалевич, С. А. Мешков, Б. В. Миславский // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – № 55 (81). – С. 75-84.
2. Переработка нитратно-аммиачных маточных растворов осаждения солей РЗМ после разделительной экстракции по азотнокислой схеме / С. В. Логинов, А. Д. Николаева, А. В. Нечаев [и др.] // Сборник трудов XI МНПК «Развитие урановой и редкометалльной промышленности», посвященной 75-летию Улыбинского металлургического завода. – 2024. – С. 306–312.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры ТНВ Логинову С. В. за материально-методическое обеспечение исследований и научное руководство.

РАЗРАБОТКА НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Буранбаева М. М.

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина,
Москва*

e-mail: buranbaeva.mil@yandex.ru

DEVELOPMENT OF CARRIERS FOR HYDROCARBON PYROLYSIS CATALYSTS

Buranbaeva M. M.

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow

Основным промышленным способом получения низших олефинов служит термический пиролиз, одним из потенциальных путей совершенствования которого является применение катализаторов. Они позволяют снизить температуру процесса и увеличить выход целевых продуктов. Нанесение активной массы на носитель способствует повышению механической прочности, стабильности и активности системы. В работе представлены результаты лабораторных испытаний носителей при пиролизе прямогонного бензина. Установлено, что разработанные носители удовлетворяют поставленным перед ними требованиям.

Ключевые слова: термический пиролиз, каталитический пиролиз, низшие олефины, этилен, пропилен, носители.

Носитель – специальный материал, на который наносится активный компонент – должен удовлетворять ряду требований: повышать механическую прочность, обладать оптимальной площадью поверхности и коксуемостью, обеспечивать термическую стабильность, регенерируемость и высокую активность катализатора, а также быть доступным и дешевым. Носитель и активная масса составляют каталитическую систему [1].

Выбор оптимального по свойствам носителя для катализаторов пиролиза углеводородного сырья важен, поскольку при совместном использовании носителя и активного компонента достигается максимально возможная эффективность процесса. В результате синергетического эффекта снижается температура процесса, повышается селективность по основным продуктам, снижается коксообразование, увеличивается длительность применения катализатора, и, как итог, происходит снижение эксплуатационных затрат [2]. Таким образом, целью данной работы является разработка носителя, удовлетворяющего вышеуказанным требованиям.

Для достижения поставленной цели приготовлено четыре образца носителей на основе огнеупорной и шамотной глины (ОГ и ШГ, соответственно), оксиде алюминия (ОА) и природных цеолитов (Ц-1 и Ц-2) методом смешения. Стоит отметить, что метод смешения по сравнению с методом пропитки привлекателен с точки зрения оптимизации технологии синтеза, поскольку исключаются дополнительные стадии пропитки, сушки и прокалики катализатора.

Полученные образцы испытаны на лабораторной установке каталитического пиролиза прямогонного бензина (рис. 1). Условия процесса: температура варьировалась в диапазоне от 760 до 820 °С, разбавление сырья водяным паром принято равным 50 % масс., время контакта составляло 0,2 с.

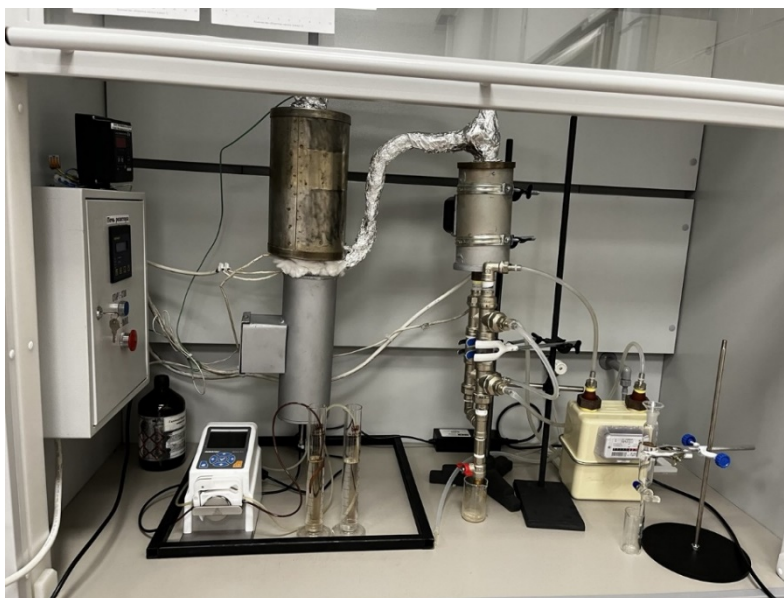


Рисунок 1 – Лабораторная установка каталитического пиролиза

В таблице 1 представлены результаты исследования коксообразования при температуре 800 °С для всех образцов носителей.

Таблица 1 – Коксообразование при 800°С для различных носителей

Показатель	Коксообразование, % масс.
Термический пиролиз	0,42
Образец № 1 (Ц-1)	0,55
Образец № 2 (ОГ+Ц-2)	0,73
Образец № 3 (ОГ+ОА)	0,92
Образец № 4 (ОГ+ШГ)	0,65

Наименьшей коксуемостью обладает носитель на основе компонента Ц-1, наибольшей – носитель на основе огнеупорной глины и оксида алюминия.

На рисунке 2 представлена зависимость выхода этилена от температуры для всех образцов носителей.

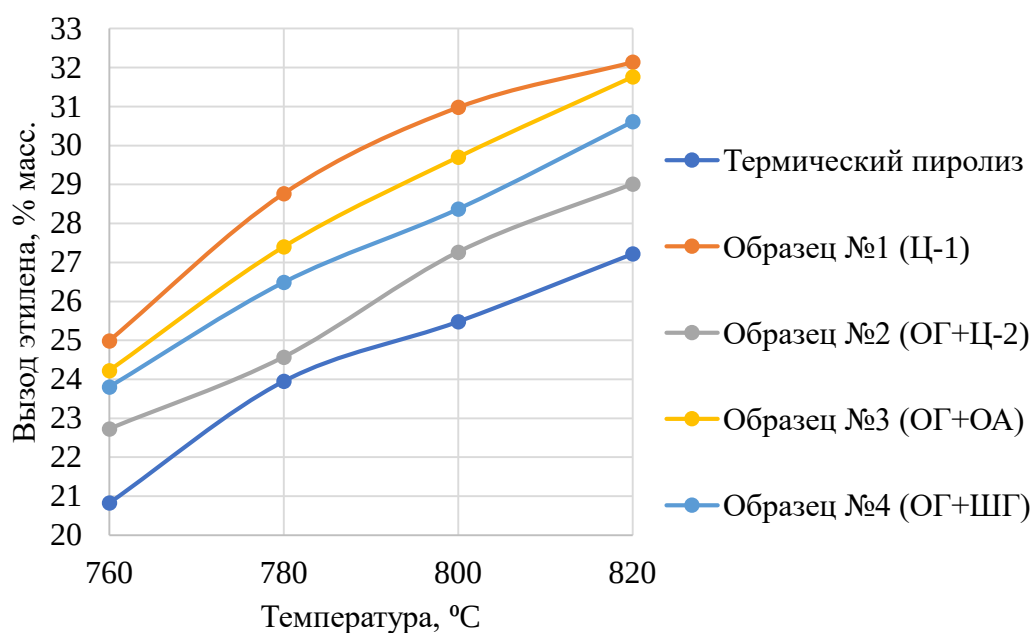


Рисунок 2 – Зависимость выхода этилена от температуры для различных носителей

Установлено, что образец № 1 (Ц-1) повышает выход этилена в среднем на 4,8 % по сравнению с термическим пиролизом, образец № 2 (ОГ+Ц-2) – на 1,5 %, образец № 3 (ОГ+ОА) – на 3,9 %, образец № 4 – на 2 %.

Проведенные эксперименты показали, что применение носителей повышает выход низших олефинов, в особенности этилена, а также увеличивает газообразование. Выбран оптимальный по свойствам носитель на основе компонента Ц-1, который характеризуется наименьшей коксуемостью, стабильностью работы, а также доступностью и дешевизной.

Библиографический список

1. Жагфаров, Ф. Г. Состояние и перспектива развития глубокой переработки углеводородных газов / Ф. Г. Жагфаров, А. Б. Карпов, Т. М. Бельков // Научный журнал Российского газового общества. – 2024. – № 2. – С. 62–69.

2. Liu W. et al. Pyrolysis performances of catalytic cracking naphtha and coker naphtha on inert carriers and an active catalyst // Energy & fuels. – 2009. – Т. 23, №. 12. – С. 5760–5764.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ БУМАЖНОЙ МАССЫ ВБЛИЗИ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Девизорова М. А., Лоренцсон А. В.

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУИТД, Санкт-Петербург
e-mail: lorens74@mail.ru*

INTERACTION OF PAPER PULP COMPONENTS NEAR THE ISOELECTRIC POINT OF CALCIUM CARBONATE

Devizorova M. A., Lorentzson A. V.,

*Higher School of Technology and Energy State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg*

В статье рассмотрено взаимодействие частиц компонентов бумажной массы – частично беленой хвойной и лиственной целлюлозы, а также осажденного карбоната кальция при pH 9. Сделаны выводы о механизмах взаимодействия частиц в бинарных и многокомпонентных системах.

Ключевые слова: бумага марки «ЭКО», взаимодействие компонентов бумажной массы, спектрофотометрия.

Объем потребления бумаги в России и в мире неуклонно растет. При этом бумага является сложным высокотехнологичным композитом, состав которого может меняться в зависимости от многих внутренних и внешних факторов [1].

Одним из внешних факторов для производства офисной бумаги в 2022 году стала санкционная политика ряда стран, в результате чего из-за нехватки отбеливающих реагентов было запущено производство нового вида офисной бумаги – бумага «ЭКО», включающая в состав частично беленую целлюлозу разных марок [2].

Свойства новых материалов могут отличаться от традиционно используемых. Поэтому детальное изучение механизмов их взаимодействия весьма актуально.

В качестве объектов исследования служили лиственная частично беленая целлюлоза (Цл), хвойная частично беленая целлюлоза (Цх) и осажденный карбонат кальция (РСС), произведенные на НПАО «Светогорский ЦБК». РСС поставлялся в виде водной суспензии. Все эти компоненты являются сырьем для производства офисной бумаги марки «ЭКО».

Взаимодействие компонентов исследовали методом спектрофотометрии путем измерения оптической плотности анализируемой системы ($\lambda=540$ нм) через определенные промежутки времени. Концентрация компонентов подбиралась таким образом, чтобы начальная оптическая плотность смеси не превышала 1, а массовое соотношение компонентов определялось на основе состава реальной бумажной массы [2]. Выводы о наличии (отсутствии) взаимодействия компонентов делали на основе аддитивности оптических плотностей, т.е. сравнивали значение экспериментальных оптических плотностей системы с аддитивными значениями, полученными путем алгебраического сложения оптических плотностей отдельных компонентов.

Для приготовления анализируемой дисперсии образцы воздушно сухой целлюлозы «распушали» в лабораторной мельнице, после чего замачивали в дистиллированной воде.

По истечении времени объем каждого из образцов (либо их смеси) доводили до 500 мл и распускали при помощи импеллерной мешалки, затем, при необходимости, pH системы доводился до 9.

Полученная дисперсия переливалась в цилиндр. Через заданные промежутки времени с определенной, одинаковой для всех опытов, глубины отбирали пробы для измерения оптической плотности системы.

На рисунке 1 представлены зависимости оптических плотностей (D) от времени (при pH 9) дисперсий лиственной частично беленой целлюлозы (Цл), хвойной частично беленой целлюлозы (Цх), их смеси (Смэ), а также аддитивная кривая (Смт), полученная алгебраическим сложением значений оптических плотностей Цл и Цх. Из рисунка видно, что для обоих образцов целлюлозы происходит снижение оптической плотности во времени, обусловленное осаждением их волокон. Сравнение аддитивной кривой оптической плотности композиции с экспериментальной позволяет судить о наличии взаимодействия компонентов между собой. Так, видно, что в интервале времени 1–5 мин экспериментальная кривая лежит ниже аддитивной. Это говорит о том, что между частицами целлюлозы происходит некое взаимодействие. Поскольку оба образца целлюлозы при данном значении pH имеют большой отрицательный заряд [3, 4], то, скорее всего, такое взаимодействие обусловлено механическим захватом лиственных волокон более длинными хвойными при их совместном осаждении. Затем, когда вся крупная фракция волокна перешла в осадок (при $\tau > 5$ мин), взаимодействие не наблюдается. Аддитивная и экспериментальная кривые совпадают.

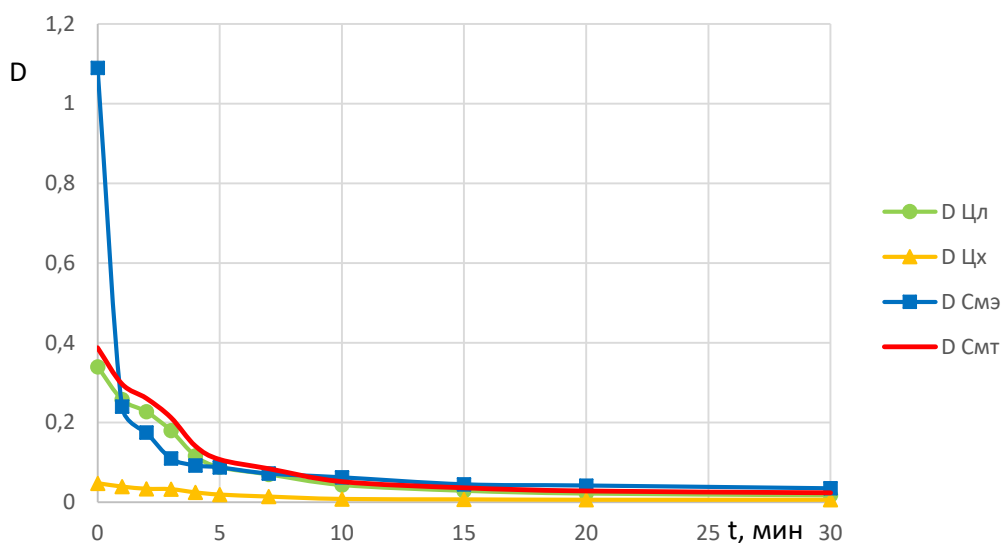


Рисунок 1 – Зависимость D от τ (мин) дисперсий Цл; Цх; Смэ и Смт при pH 9

На рисунке 2 представлены зависимости оптических плотностей (D) от времени (при pH 9) дисперсий лиственной частично беленой целлюлозы (Цл), осажденного карбоната кальция (РСС), их смеси (Смэ), а также аддитивная кривая (Смт).

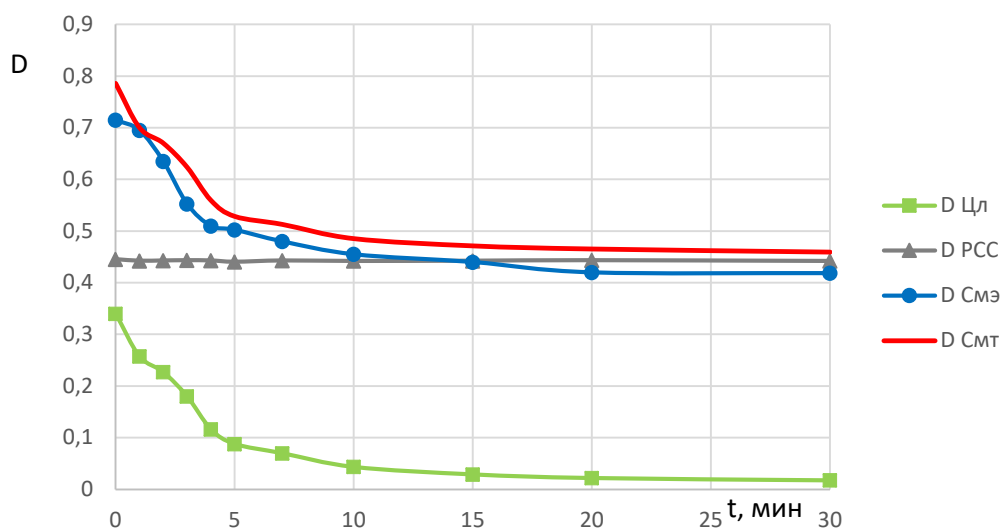


Рисунок 2 – Зависимость D от τ (мин) дисперсий Цл; РСС; Смэ и Смт при pH 9

Следует отметить, что оптическая плотность дисперсии РСС практически не меняется от времени в исследованном диапазоне (0–30 мин), что говорит о его седиментационной устойчивости. Как и в предыдущем случае, сравниваем аддитивную и экспериментальную кривые оптических плотностей бинарной композиции. Из рисунка видно, что экспериментальная кривая лежит ниже аддитивной во всем исследованном временном интервале (1–30 мин). Это свидетельствует о протекании гетерокоагуляционного взаимодействия между волокнами целлюлозы и частицами РСС. Такое взаимодействие возможно, поскольку, как уже отмечалось, волокна целлюлозы при рН 9 имеют отрицательный заряд, а частицы РСС практически не заряжены [5].

Аналогичные результаты получены и при исследовании композиции, состоящей из дисперсии хвойной частично беленой целлюлозы и РСС.

На рисунке 3 представлены результаты исследования взаимодействия компонентов тройной системы Цл, Цх и РСС при рН 9.

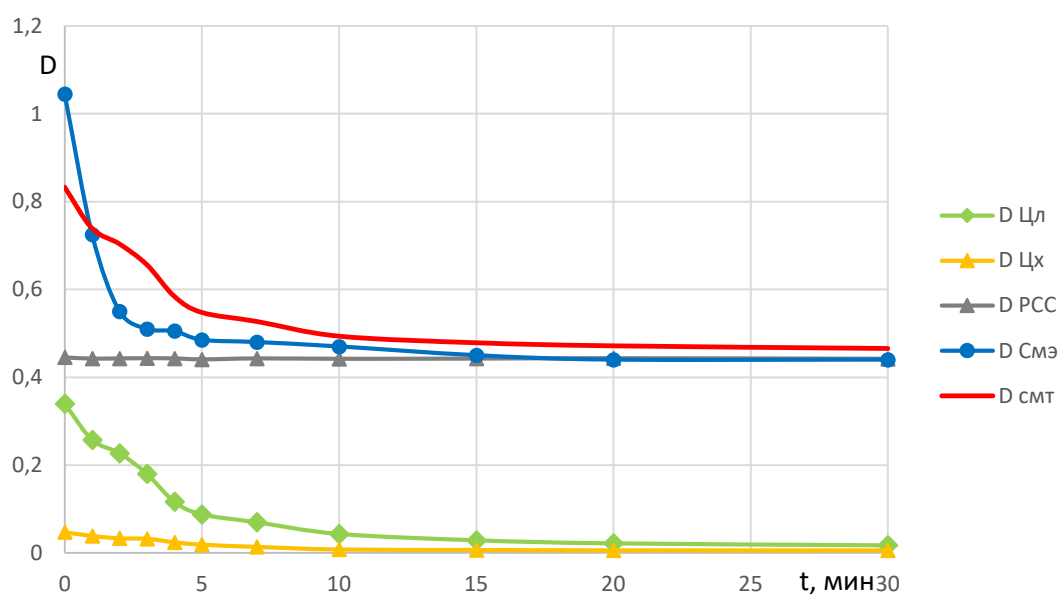


Рисунок 3 – Зависимость D от t (мин) дисперсий Цл; Цх; РСС; Смэ и Смт при рН 9

В тройной системе взаимодействие компонентов наблюдается практически во всем исследованном временном интервале. При этом в первые 5 мин взаимодействия компонентов более ярко выражено по сравнению с бинарными системами, о чем свидетельствует более заметная разница между оптическими плотностями аддитивной и экспериментальной кривой. Т.е. накладывается влияние и волокон целлюлоз друг на друга, и гетерокоагуляционное взаимодействие волокон целлюлоз и РСС. При времени более 5 мин, когда в исследуемой дисперсии осталось только мелкие частицы целлюлозы и РСС, между ними протекают уже только гетерокоагуляционные процессы.

Таким образом, можно заключить, что в тройной системе Цл, Цх и РСС при рН 9, близкой к изоэлектрической точке карбоната кальция, протекают сложные физические (механические) и гетерокоагуляционные взаимодействия компонентов, которые могут быть учтены в технологии производства нового вида бумаг «ЭКО».

Библиографический список

1. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии ИТС 1-2023 «Целлюлозно-бумажное производство». – М.: Бюро НДТ, 2023. – 459 с.
2. Рыбников, О. В. Технология офисной бумаги из частично беленой целлюлозы : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Рыбников Олег

Валентинович ; Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. – Санкт-Петербург, 2024. – 254 с.

3. Смолин, А. С. Исследование дзета-потенциала и катионной потребности волокнистых полуфабрикатов / А. С. Смолин, Р. О. Шабиев, П. Яккола // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 177–184.

4. Лоренцсон, А. В. Влияние электролитов на электроповерхностные свойства частиц микрокристаллической целлюлозы / А. В. Лоренцсон, Н. Л. Королева, Ю. М. Чернобережский // Химия растительного сырья. – 2021. – № 3. – С. 55–60.

5. Кагарманова, Г. Д. Оценка влияния ионов флотационной пульпы на поверхностные свойства апатита и кальцита / Г. Д. Кагарманова, А. В. Артемьев // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14, № 5. – С. 33–37.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Войтов И. В., Мохорт М. С.

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: dormeshkin@yandex.ru*

PROSPECTS FOR THE USE OF THE DOMESTIC RAW MATERIAL BASE FOR THE PRODUCTION OF PHOSPHATE-BASED MINERAL FERTILIZERS

Dormeshkin O. B., Hauryliuk, N. A., Voitov I. V., Mokhart M. S.

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Представлены результаты исследования возможности переработки белорусских фосфоритов в производстве фосфорсодержащих удобрений и экстракционной фосфорной кислоты. Представлены технико-экономические показатели производства ЭФК при переработке белорусских фосфоритов в сравнении с альтернативными видами фосфатного сырья.

Ключевые слова: фосфорная кислота, флотоконцентрат, суперфосфат.

Стабильное обеспечение сельского хозяйства фосфорсодержащими удобрениями, а также экономическая эффективность их производства и применения определяется в первую очередь состоянием сырьевой базы. Известно, что на территории Республики Беларусь имеются разведанные запасы фосфоритных руд. Фосфориты на территории Беларуси впервые были обнаружены во второй половине XIX века в районе Мстиславля, Чаусов и Быхова [1]. В 30-х годах в Могилевской области действовали три небольших предприятия по производству фосфоритовой муки из местного сырья. Наиболее перспективным по запасам, условиям залегания и добычи, по мнению белорусских ученых, представляется месторождение Мстиславское Могилевской области. Общие запасы фосфоритов данного месторождения оцениваются в 175 млн т. Руда относится к подтипу бедных маложелезистых руд желвакового типа с содержанием P_2O_5 от 6 до 15 мас. % (в зависимости от класса крупности) [2].

С учетом важности задачи создания собственной сырьевой базы для получения фосфорсодержащих удобрений белорусскими учеными реализуется комплекс работ, целью которых явилось исследование возможности и обоснование целесообразности вовлечения месторождений белорусских фосфоритов в промышленную эксплуатацию. Работа включала ряд задач, направленных на уточнение запасов, условий залегания и методов добычи, отработку технологии обогащения фосфоритов (ИОНХ НАНБ), отработку технологий переработки фосфоритов с получением фосфорсодержащих удобрений (БГТУ) В результате исследований, проведенных в ИОНХ НАНБ под руководством член-корреспондента НАН Беларуси В. В. Шевчука, разработаны комплексные методы обогащения этих руд, обеспечивающие получение после двух перекисток высококачественного фосфоритового концентрата.

Целью настоящей работы явилось исследование технологического процесса и основных технико-экономических показателей переработки фосфоритовой руды месторождения Мстиславское в производстве комплексных минеральных удобрений с учетом требований ОАО «ГХЗ». Результаты химического анализа наработанной лабораторией минеральных удобрений ИОНХ НАН Беларуси партии флотационного фосфоритового

концентрата приведены в таблице 1. Сравнительный анализ состава флотоконцентрата, выполненный химическими методами анализа исполнителем (БГТУ) и физико-химическим методом, выполненный в (ИОНХ), показывает высокую сходимость результатов по содержанию основных оксидов, что позволяет сделать вывод о их достоверности. На основании данных рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, термического анализа, а также данных химического анализа и балансов по катионам и анионам с учетом их заряда рассчитан возможный вещественный состав исследуемого флотоконцентрата фосфоритовых руд месторождения Мстиславское. Результаты выполненного химического анализа (табл. 1) и рассчитанный вещественный состав позволяют сделать выводы о незначительном содержании MgO и полуторных оксидов, что составляет не более 9 % от содержания P_2O_5 . Кальциевый модуль имеет значение 1,575, что характерно для многих видов фосфатного сырья, вовлеченного в переработку. Основными фосфорсодержащими минералами являются карбонатфторапатит (48,61 %) и фторапатит (25,22 %). Одним из важнейших показателей, определяющих возможность и качество получаемых фосфорсодержащих удобрений, является содержание основного компонента – фосфора в исходном фосфатном сырье. В связи с чем, был выполнен комплекс технологических расчетов, позволяющий оценить качество получаемого простого суперфосфата, а также аммонизированного суперфосфата, производимого на базе цеха двойного суперфосфата ОАО ГХЗ.

Таблица 1 – Химический состав флотоконцентрата

Компоненты	Содержание, мас. %	
	данные химического анализа (БГТУ)	данные рентгенофлуорисцентного анализа (ИОНХ)
P_2O_5 общ.	26,840	25,50*
CaO	42,27	37,80
MgO	0,69	0,46
Fe_2O_3	1,48	1,31
Al_2O_3	0,91	0,87
Na_2O	0,597	0,64
K_2O	0,468	0,488
CO_2	6,28	**
SO_3	1,37	1,11
F	2,682	**

Примечания: * содержание P_2O_5 указано согласно данным акта передачи партии флотоконцентрата; ** указанным методом не анализируется.

Как показали расчеты, при переработке флотоконцентрата фосфоритов Мстиславского месторождения с содержанием P_2O_5 26,84 мас. % и использованием известняка в качестве нейтрализующего реагента теоретическое содержание усвояемой формы пентоксида фосфора не может превышать **14,64 %**. Для сравнения содержание усвояемой формы фосфора в пересчете на P_2O_5 для суперфосфата на основе апатитового концентрата, нейтрализованного известняком, составляет не менее 19 мас. %.. В то же время, содержание усвояемой формы фосфора в пересчете на P_2O_5 для суперфосфата аммонизированного из фосфоритов Каратау составляет 15 ± 1 мас. %. Как показали расчеты, в случае замены на стадии нейтрализации известняка аммиаком (стадии аммонизации), теоретическое содержание усвояемых форм фосфора в продукте на основе флотоконцентрата белорусских фосфоритов составит **14,72 %**. Следовательно, флотоконцентрат, согласно выполненным расчетам, может быть использован для получения простого аммонизированного суперфосфата.

С целью изучения особенностей процесса кислотного разложения флотоконцентрата, выполнен цикл исследований процесса его сернокислотного разложения, а также альтернативных видов фосфатного сырья, применяемого на указанном выше предприятии.

Установлено, что общий характер зависимости степени разложения от концентрации соответствует аналогичным зависимостям для ряда других видов фосфатного сырья, в частности, марокканским фосфоритам и фосфоритам Каратау, что свидетельствует об общих закономерностях процесса разложения. В то же время количественные значения оптимальных концентрационных интервалов, соответствующих максимальной степени разложения, различаются. Результаты исследования являются основой для выбора оптимального технологического режима сернокислотной переработки белорусских фосфоритов.

Поскольку согласно существующей технологии, в качестве исходного фосфатного сырья при производстве аммонизированного суперфосфата используется фосфорнокислая суспензия, а также полупродукт собственного производства – экстракционная фосфорная кислота, выполнены расчеты технологических балансов и основных показателей получения экстракционной фосфорной кислоты. Сводные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные по изменению мощности производства ЭФК при переходе на альтернативные виды фосфатного сырья

Вид фосфатного сырья	Расход фосфатного сырья (натура) на 1 тонну продукционной кислоты (100 % P_2O_5), т/т	Снижение мощности по продукционной кислоте (100 % P_2O_5) при переработке 1 т фосфатного сырья, %	Производительность цеха ЭФК в пересчете на тыс. тонн P_2O_5 , тонн в год	Потеря производительности, %
Апатит Кировский	2,651	100	110000	–
Флотоконцентрат фосфоритов Мстиславского месторождения	4,076	65,04 (–34,96)	77764,33	29,31
Смесь флотоконцентрата с кировским апатитом (2:1)	3,534	80,61 (–19,39)	94720,42	13,89
Смесь флотоконцентрата с кировским апатитом (1:1)	3,315	85,95 (–14,05)	99794,50	9,28
Смесь флотоконцентрата с кировским апатитом (1:2)	3,121	91,29 (–8,71)	104755,1491	4,77
Смесь флотоконцентрата с кировским апатитом (1:4)	2,981	95,59 (–4,41)	108704,3	1,18

Выполненный комплекс исследований доказывает техническую возможность переработки белорусских фосфоритов в действующих производствах комплексных удобрений и ЭФК и является научной основой для организации их практической переработки. Освоение данного месторождения может позволить в перспективе более чем на 50 % сократить импорт апатитовых руд и в значительной степени решить проблему обеспеченности Республики Беларусь фосфором.

Библиографический список

1. Махнач, А. А. Введение в геологию Беларуси / А. А. Махнач; науч. ред. А. В. Матвеев. – Минск: Ин-т геол. Наук НАН Беларуси, 2004. – 198 с.
2. Азаренко, Ф. С. Современное состояние минерально-сырьевой базы Беларуси и основные направления ее дальнейшего развития / Ф. С. Азаренко, В. А. Богино, П. З. Хомич // Литосфера. – 1994. – № 1. – С. 26–41.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ С-АЛКИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО 1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКА-4,11-ДИЕНА

Дюняшева¹ Э. Э., Евдокимова¹ А. И., Давытов¹ Н. А., Анисимова^{1,2} Н. А.

¹Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

²Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург

e-mail: elinadyunyashева@gmail.com

STUDY OF THE ALKYLATION PROCESS OF C-ALKYL-SUBSTITUTED 1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECA-4,11-DIENE

Dyunyasheva¹ E. E., Evdokimova¹ A. I., Davytov¹ N. A., Anisimova^{1,2} N. A.

¹Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

²Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg

Изучены реакции алкилирования 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена галогеналканами в различных условиях, приводящие к образованию его ди-, тетра- и гексаалкилпроизводных. Строение образующихся продуктов подтверждено методами ИК, ЯМР¹H, ¹³C спектроскопии с привлечением гетероядерных экспериментов ¹H-¹³C HMQC, HMBC.

Ключевые слова: азамacroциклические соединения, алкилирование, галогеналканы.

Представители азамacroциклических соединений являются структурными фрагментами важных природных соединений таких как гемоглобин, хлорофилл, витамин В₁₂, ферменты и коферменты. Синтетические производные азамacroциклических соединений обладают рядом практически важных свойств, что позволяет использовать их в качестве ионофоров, анионных рецепторов, катализаторов (рис. 1). Особое значение имеют N-производные азамacroциклических соединений, среди которых обнаружены вещества, проявляющие свойства флуоресцентных сенсоров, терапевтических и лекарственных препаратов (Плериксафор) [1, 2]. Однако, несмотря на широкое распространение азамacroциклических соединений в природе и важность проявляемых ими функций, химические свойства этих соединений до настоящего времени остаются малоизученными. По этой причине исследования, связанные с изучением свойств азамacroциклических соединений, являются актуальными и перспективными.

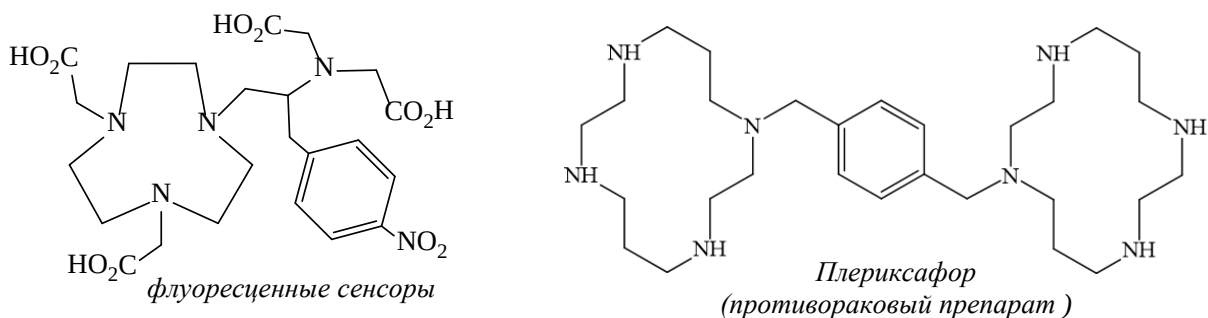


Рисунок 1 – Формулы практически значимых азамacroциклических соединений

Целью настоящей работы является изучение условий алкилирования 14-ти членного азамacroцикла – 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена **1**. Нами были исследованы реакции алкилирования последнего в различных условиях. Показано,

что варьирование условий реакции существенно влияет на процесс алкилирования не только с точки зрения выхода продуктов реакции, но и с точки зрения ее направления.

Так, попытка алкилирования азамакроцикла **1** йодистым метилом (C_6H_6 , 20°C) привела к образованию йодистоводородной соли азамакроцикла **2**, состав и строение которой однозначно подтверждены с использованием ЯМР¹H спектроскопии и масс-спектрометрии (рис. 2). Проведение указанной реакции в этаноле в присутствии гидроксида натрия (20°C) позволило осуществить алкилирование по обоим атомам азота и получить целевой N-алкилированный продукт **3**.

По аналогичной схеме реакция протекала при использовании в качестве алкилирующего агента бромистого этила и приводила к образованию соответствующего продукта **4**. Следует отметить, что образующиеся продукты алкилирования **3**, **4** под действием сильного основания уже в условиях реакции подвергались имин-енаминной перегруппировке, что согласуется с литературными данными о такой перегруппировке для структурно однотипных соединений [1]. В пользу енаминной формы соединений **3a**, **4a** свидетельствуют данные ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии. Так, в спектре ЯМР¹H соединения **3a**, кроме ожидаемых сигналов алкильных групп (Me, Et), фиксируются новые сигналы при 3.67 и 4.13 м.д., которые принадлежат протонам =CH и -NH групп. В спектре ЯМР¹³C для енаминной формы характеристическими являются сигналы двух атомов углерода при C=C связи 114.0 и 155.0 м.д. соответствующие атомам углерода C^{5,12} и C^{6,13} (в спектре ЯМР¹³C исходного азамакроцикла **1** в слабом поле присутствует один сигнал кратной связи C=N при 174.0 м.д.).

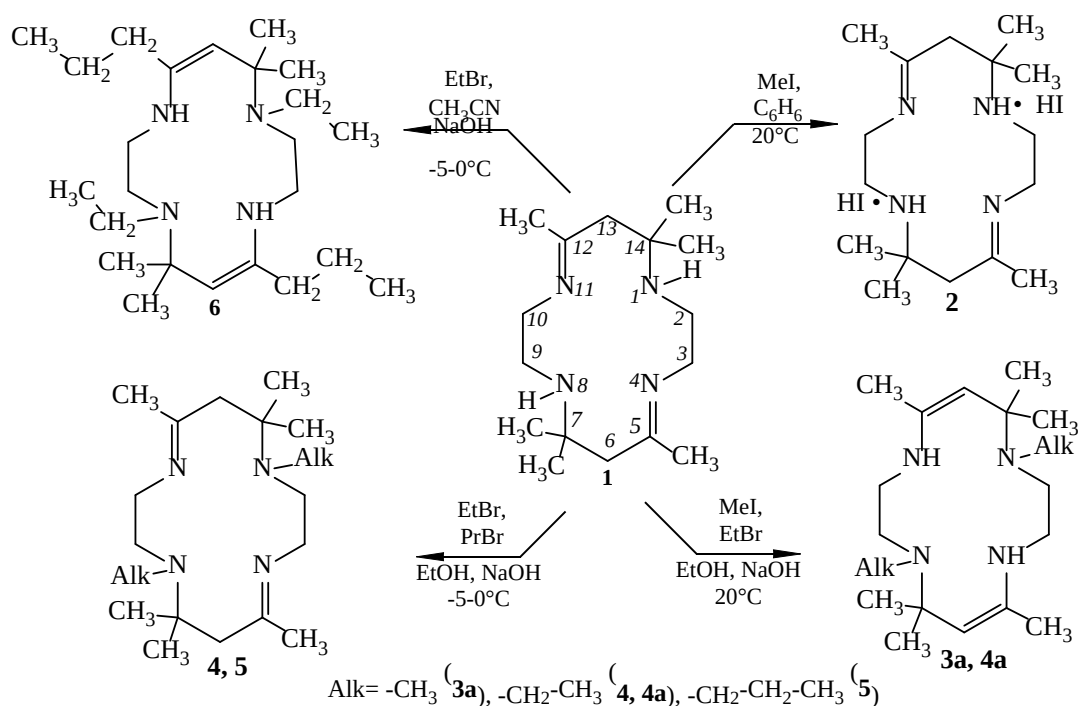


Рисунок 2 – Схема взаимодействия азамакроцикла **1** с галогеналканами в разных условиях

Отметим, что осуществление реакции с участием бромистого этила и бромистого пропила в указанных выше условиях, но при пониженной температуре ($-5-0^\circ\text{C}$) привело к иминной форме N,N-диалкилазamacроциклов **4**, **5**, что не противоречит литературным данным [2]. Об образовании иминной формы соединений **4**, **5** свидетельствует наличие в поле спектра характерных сигналов циклического каркаса $\text{H}_2\text{C}^{3,10}$ при 3.62 и $\text{H}_2\text{C}^{2,9}$ при 2.87 м.д., которые фиксируются и в исходном азамакроцикле **1** [3].

Использование в качестве растворителя ацетонитрила (NaOH, 20°C) способствовало осуществлению алкилирования не только по amino-, но и по метильным группам, располагающимся у кратной связи C=N. Одновременное протекание реакции по N- и C-атомам было впервые нами установлено на примере реакций ацилирования исследуемого азамакроцикла **1** [4]; в пользу получения продукта **6** свидетельствуют его спектральные

параметры. Так, в спектре ЯМР¹H последнего отсутствуют сигналы метильных групп при C^{5,12} (CH₃-C^{5,12}=N) и появляются характерные сигналы различных по природе метиленовых групп -N-CH₂-CH₃ и =C-CH₂-CH₃ при 2.84 и 2.57 м.д. соответственно. Кроме того, использование в реакции избытка бромистого этила приводит не только к замещению протона CH₃ групп (CH₃-C^{5,12}=N), но и к замещению других подвижных протонов у β-атомов углерода (C^{6,13}), а также вновь образующихся NH-групп и, как следствие, к формированию полиалкилзамещенного азамакроцикла **7** (рис. 3).

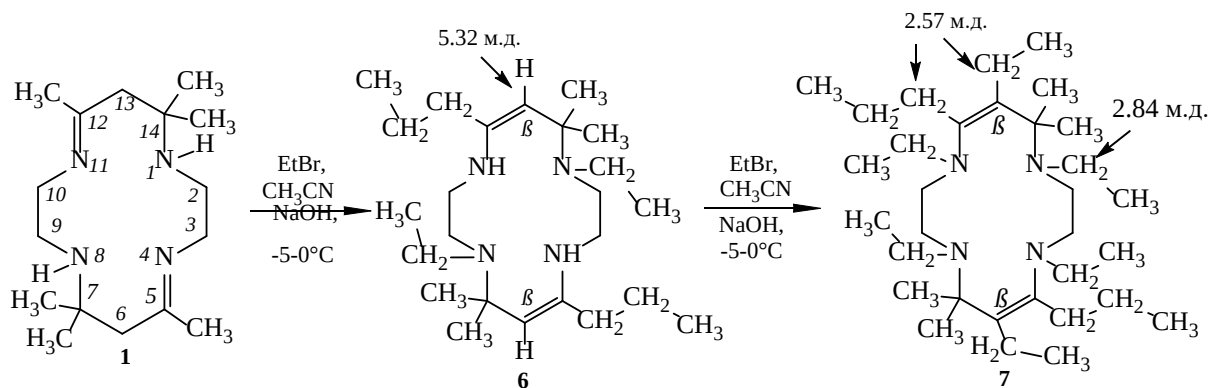


Рисунок 3 – Схема реакции исходного азамакроцикла **1** с бромэтаном

Об этом свидетельствует исчезновение сигнала олефинового протона (5.32 м.д) при C^{6,13} атомов углерода, а также увеличение интенсивности сигналов CH₂ групп при 2.84 м.д. у атома азота (=N-CH₂-CH₃) и 2.57 м.д. у кратной C=C связи (CH₃-CH₂-C=C-CH₂-CH₂-CH₃) по сравнению с таковыми в соединении **6**.

Библиографический список

1. Яцимирский, К. Б. Синтез макроциклических соединений / К. Б. Яцимирский, В. В. Павлищук, Г. Г. Таланова. – Киев: Изд-во Наук. Думка. – 1987. – 280 с.
2. Meyers, A. I. Synthesis of aldehydes from dihydro-1,3-oxazines / A. I. Meyers, A. Nabeya, H. W. Adickes, I. R. Politzer, G. R. Malone, A. C. Kovelesky, R. L. Nolen, R. C. Portnoy // The Journal of Organic Chemistry. – 1973. – Vol. 58, № 1. – P. 36–56.
3. Anisimova, N. A. / Cyclocondensation of Ethylenediamine with Acetone and Methyl Ethyl Ketone as a Synthetic Route to 14-Membered Azamacrocyclic Compounds / N. A. Anisimova, E. I. Khristoforova, Yu. G. Trishin // Russian journal of general chemistry. – 2015. – V. 85, № 9 – P. 1499–1505.
4. Anisimova, N. A. Acyl Derivatives of 2,3,6,7-Tetrahydro-1,4-diazepines: Synthesis, Structure, and Tautomeric Transformations / N. A. Anisimova, D. A. Melkova // Russian journal of general chemistry. – 2023. – V. 93 – P. 2729–2741.

Работа выполнена в рамках выпускной квалификационной работы Евдокимовой А. И. и кандидатской диссертации аспиранта Дюняшевой Э. Э., руководитель: профессор Анисимова Н. А.

СИНТЕЗ МЕНТИЛАМИДА БЕТУЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Жагорина М. О., Кучумов И. В., Китимбо Д., Шафеева М. В., Тришин Ю. Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург*

SYNTHESIS OF MENTHYLAMID BETULONIC ACID

Zhagorina M. O., Kuchumov I. V., Kitimbo D., Shafeeva M. V., Trishin Yu. G.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

С целью расширения группы потенциальных биологически активных веществ на базе соединений, выделенных из природного сырья, синтезировано азотсодержащее производное бетулина – ментиламид бетулоновой кислоты. Оценка потенциальной биологической активности в программе PASS показала возможность противоопухолевой активности полученного амида.

Ключевые слова: амиды карбоновых кислот, (-)-ментиламин, бетулоновая кислота, производные бетулина, терпеноиды.

Одним из перспективных направлений в области тонкого органического синтеза и фармацевтической химии является модификация природных соединений, обладающих биологической активностью.

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к производным природных тритерпеноидов, в частности бетулина **1** и бетулоновой кислоты **2**, что обусловлено широким спектром их биологической активности [1-3]. Настоящая работа является развитием исследований по синтезу новых производных бетулина, проводимых на кафедре органической химии СПбГУПТД, и направлена на модификацию бетулоновой кислоты азотсодержащими фармакофорными группировками. Известно, что амиды бетулоновой кислоты, содержащие заместители при атоме С-28, обладают различными видами физиологической активности, а именно, противовирусной (в том числе анти-ВИЧ), иммуностимулирующей и противоопухолевой активностью [2, 3].

В данной работе впервые синтезирован амид бетулоновой кислоты **8**, содержащий в качестве азотной составляющей амидогруппы (-)-аминоментильный радикал, который относится к числу известных фармакофорных группировок.

Ментиламид бетулоновой кислоты **8** получали взаимодействием хлорангидрида бетулоновой кислоты **3** с (-)-ментиламином **7** в присутствии пиридина.

Хлорангидрид бетулоновой кислоты **3** синтезировали из бетулина **1** (схема 1), выделенного методом экстракции из бересты, внешней части коры березы, смесью петролейного эфира и толуола с последующей перекристаллизацией из изопропилового спирта. Первоначально окислением бетулина **1** получали бетулоновую кислоту **2** [4]. Окисление бетулина **1** проводили в растворе ацетона при избытке реактива Джонса при комнатной температуре в течение 3 часов. Выход кислоты **2** составил 87 %. Хлорангидрид бетулоновой кислоты **3** синтезировали взаимодействием оксалилхлорида с кислотой **2** в мольном соотношении 2:1 в атмосфере аргона в течение 6 часов при комнатной температуре по методу, указанному в статье [5]. Выход соединения **3** составил 58 %.

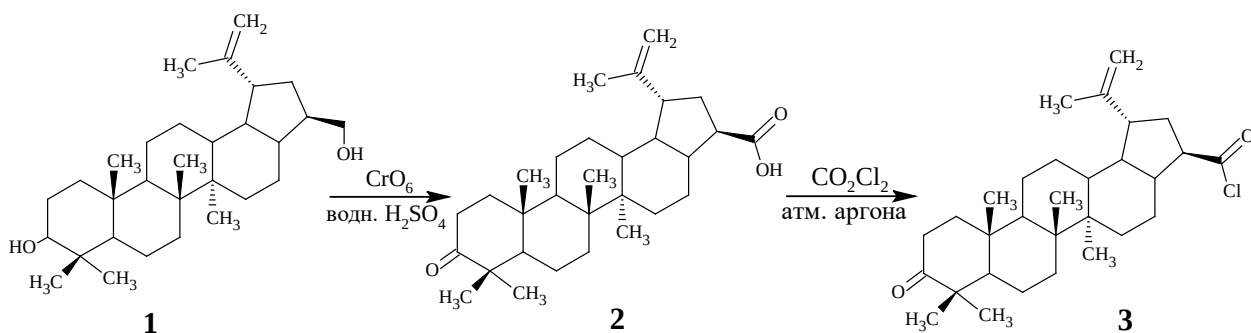


Схема 1 – Синтез хлорангида бетулоновой кислоты **3** из бетулина **1**

(-)-Ментиламин **7** получали по трехстадийной схеме 2. На первой стадии ментол **4** окисляли до ментона **5** пиридинийхлорхроматом в хлористом метиле [6]. Ментон **5** после хроматографирования на SiO_2 выделен с выходом 82 %. Затем ментон **5** превращали в ментилоксим **6** взаимодействием с гидрохлоридом гидроксиламина при комнатной температуре [7]. Выход оксима **6** составил 84 %. Ментиламин **7** получали восстановлением ментилоксима водородом, образующимся *in situ* при взаимодействии металлического натрия с этиловым спиртом [8]. Ментиламин **7** выделяли перегонкой с водяным паром, выход чистого продукта составил 11 %.

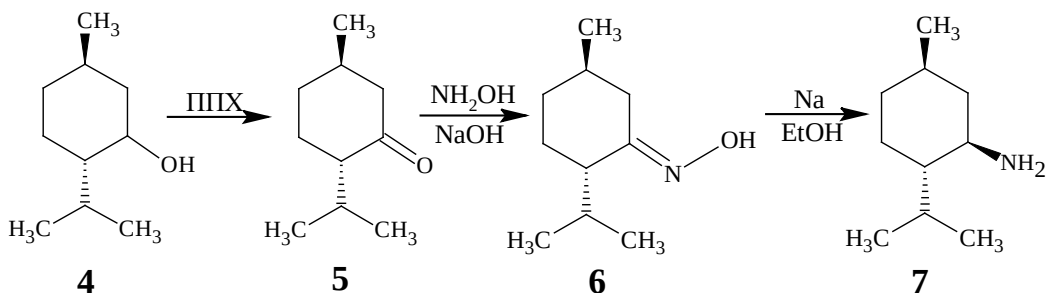


Схема 2 – Синтез ментиламина **7** из ментола **4**

Реакцию хлорангида бетулоновой кислоты **3** с ментиламином **7** проводили при комнатной температуре в хлористом метиле в присутствии пиридина в течение 48 часов (схема 3). Ментиламид бетулоновой кислоты **8** выделили методом колоночной хроматографии на силикагеле с выходом 67 %.

Идентичность всех исходных соединений **1-7** подтверждена с помощью ЯМР ^1H спектроскопии, а строение неопisanного в литературе амида **8** доказано на основании данных ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии.

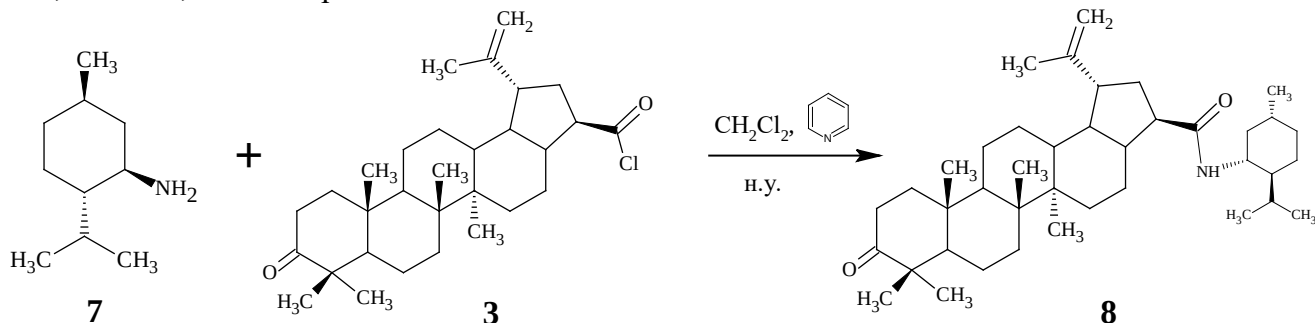


Схема 3 – Синтез ментиламида бетулоновой кислоты **8**

Таким образом, взаимодействием хлорангида бетулоновой кислоты **3** с (-)-ментиламином **7** впервые осуществлено введение в молекулу бетулоновой кислоты амидной хиральной фармакофорной группы терпеноидной природы.

Библиографический список

1. Tolstikova, T. G. Biological Activity and Pharmacological Prospects of Lupane Terpenoids: II.¹ Semisynthetic Lupane Derivatives / T. G. Tolstikova, I. V. Sorokina, G. A. Tolstikov, A. G. Tolstikov, and O. B. Flekhter // *Bioorg. Khim.* – 2006. – Vol. 32, № 3. – P. 291–307.
2. Baltina, L. A. Lupane triterpenes and derivatives with antiviral activity / L. A. Baltina, O. B. Flekhter, L. R. Nigmatullina, E. I. Boreko, N. I. Pavlova, S. N. Nikolaeva, O. V. Savinova, and G. A. Tolstikov // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2003. – Vol. 13. – P. 3549–3552.
3. Оценка противоопухолевого и антиметастатического эффектов амидов бетулоновой кислоты на мышцах с перевиваемой карциномой Льюис // И. В. Сорокина, Т. Г. Толстикова, Н. А. Жукова [и др.] // *Бюлл. Эксп. Биол. и Мед.* – 2006. – Т. 15, № 1. – С. 69–72.
4. Получение бетулиновой кислоты из экстракта бетулина. Противовирусная и противоязвенная активность некоторых родственных терпеноидов / О. Б. Флехтер, Л. Р. Нигматуллина, Л. А. Балтина [и др.] // *Химико-фармацевтический журнал.* – 2002. – Т. 36, № 9. – С. 26–28.
5. Синтез производных бетулоновой кислоты, содержащих аминокислотные фрагменты / Н. И. Петренко, Н. В. Еланцева, В. З. Петухова, М. М. Шакиров // *Химия природ. соед.* – 2002. – № 4. – С. 276–283.
6. Энантиоспецифический синтез 4R-метилнонан-1-ола – полового феромона большого мучного хрущака / В. Н. Одинокоев, Г. Ю. Ишмуратов, М. П. Яковлева [и др.] // *Докл. Академии Наук.* – 1998. – Т. 326, № 5. – С. 842–846.
7. Schopohl, M. Synthesis and Characterization of Enantiomerically Pure Menthylamines and Their Isocyanates / M. Schopohl, K. Bergander, O. Kataeva, R. Frohlich, R. Siegfried, R. Waldvogel // *Synthesis.* – 2003. – № 17. – P. 2689–2694.
8. Wallach, O. Zur Kenntniss der Terpene und der atherischen Oele / O. Wallach // *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* – 1893. – S. 300–302.

Работа выполнена в рамках выпускной квалификационной работы студента Жагориной М. О., руководитель: доцент Шафеева М. В.

N-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 1,4,8,11-ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКА-4,11-ДИЕНА АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКЕНАМИ

¹Ивашкин В. А., ²Сухбатуллоева М. И., ³Иванова М. Е., ^{1,2}Анисимова Н. А.

¹Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

²Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург

³Алтайский государственный аграрный университет, г. Барнаул
e-mail: vovka.ivashkin@gmail.com

N-FUNCTIONALIZATION OF 1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECA-4,11-DIENE WITH ACTIVATED ALKENES

¹Ivashkin V. A., ²Sukhbatulloeva M. I., ³Ivanova M. E., ^{1,2}Anisimova N. A.

¹Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg,

²Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg,

³Altai State Agrarian University, Barnaul

Изучено взаимодействие 1,4,8,11-тетраазамакроциклотетрадека-4,11-диена с акцепторами Михаэля. Показано, что реакция протекает в мягких условиях с хорошими выходами. Строение полученных продуктов установлено с помощью ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, а также гомо- и гетероядерных экспериментов ¹H-¹³C HMQC, HMBC, ¹H-¹H COSY.

Ключевые слова: азамacroциклические соединения, акцепторы Михаэля.

Интерес к азамacroциклическим соединениям обусловлен их распространением в природе (гемоглобин, хлорофилл, витамин-B12), где они выполняют жизненно-важные функции. Синтетические представители азамacroциклических соединений обладают широким спектром практического применения. Так, они образуют прочные комплексы с ионами металлов, что позволяет использовать их в качестве ионофоров, в технологиях молекулярного распознавания, аналитической химии, а также в медицине в качестве средств для магнитно-резонансной томографии. Кроме того, N-замещенные азамacroциклические соединения используются в качестве лекарственных препаратов (Плериксафор) и биологически активных веществ, обладающих терапевтическим и противораковым эффектом [1, 2].

Несмотря на то, что 14-членные азамacroциклические соединения были открыты в 60-х годах прошлого века, до настоящего времени их химические свойства практически не изучены. В литературе имеются разрозненные сведения о некоторых реакциях с участием близких структурных аналогов 14-членных азамacroциклов, таких как циклам и металлокомплексы. Так, для циклама описаны реакции алкилирования активированными алкенами и галогенпроизводными алканов, алкинов, арендов.

Следует отметить, что реакции N-функционализации свободного C-алкилированного 1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена до настоящего времени вообще не изучались. По этой причине целью настоящей работы является исследование реакций алкилирования последнего с применением монозамещенных алкенов (акцепторы Михаэля).

Синтез исходного азамacroциклического соединения **1** осуществляли по описанной в литературе методике взаимодействием этилендиамина с ацетоном [3].

Алкилирование исходного азамacroцикла **1** монозамещенными активированными алкенами **2** и **3** осуществляли в мягких условиях (20°C, MeOH) по модифицированной литературной методике (схема 1) [4]. При алкилировании этилакрилатом в качестве растворителя использовали этанол.

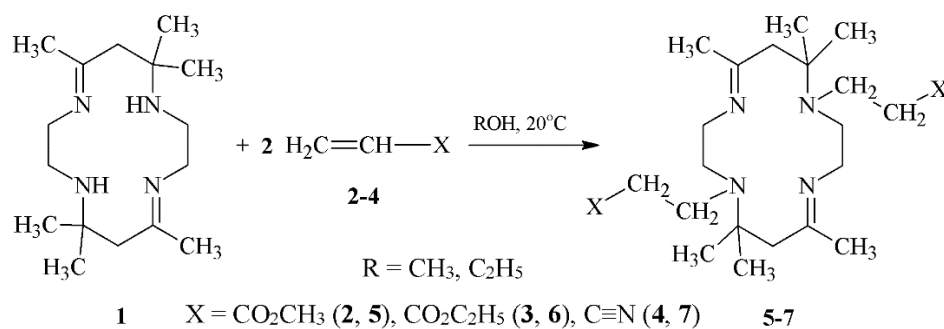


Схема 1 – Взаимодействие азамacroцикла **1** с акцепторами Михаэля

Следует отметить, что исходный азамacroцикл **1** с активированными алкенами реагировал легко и приводил к образованию соответствующих N,N-дизамещенных 14-членных диенов **5-7** с количественными выходами. Продукты реакции **5-7** представляют собой желтые маслообразные вещества, разлагающиеся при хранении, перегонке под вакуумом и колоночной хроматографии.

Об образовании продуктов **5-7** свидетельствуют данные ЯМР ^1H спектроскопии. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений присутствуют характеристические сигналы протонов азамacroциклического каркаса и ациклических метиленовых групп, связанных вицинальными константами. Так, в спектре продукта Михаэля **5** (рис. 1) имеются сигналы протонов всех структурных фрагментов молекулы; наиболее характеристическими из них являются сигналы сложноэфирных групп при 3.68 и 3.70 м.д., а также цепных метиленовых протонов при 2.45 и 2.78 м.д. с вицинальной константой $^3J=7.06$ Гц. О взаимосвязи ациклических метиленовых протонов свидетельствуют и данные гомо- и гетероядерной спектроскопии. Так, в спектре ^1H - ^{13}C ЯМР НМВС присутствуют кросс-пики сигналов ациклических протонов и атома углерода сложноэфирной группы при 172.9 м.д., а в спектре ^1H - ^1H COSY наблюдается корреляция протонов циклических ($\text{H}_2\text{C}^{2,9}$ и $\text{H}_2\text{C}^{3,10}$) и ациклических ($\text{H}_2\text{C}'$ и $\text{H}_2\text{C}''$) метиленовых групп. Правильность отнесения неэквивалентных метильных и метиленовых протонов к разным CH_3 и CH_2 группам подтверждена спектрами ^{13}C DEPT. В ИК спектре продукта **5** имеются характеристические полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ при 1726 и 1663 cm^{-1} соответственно.

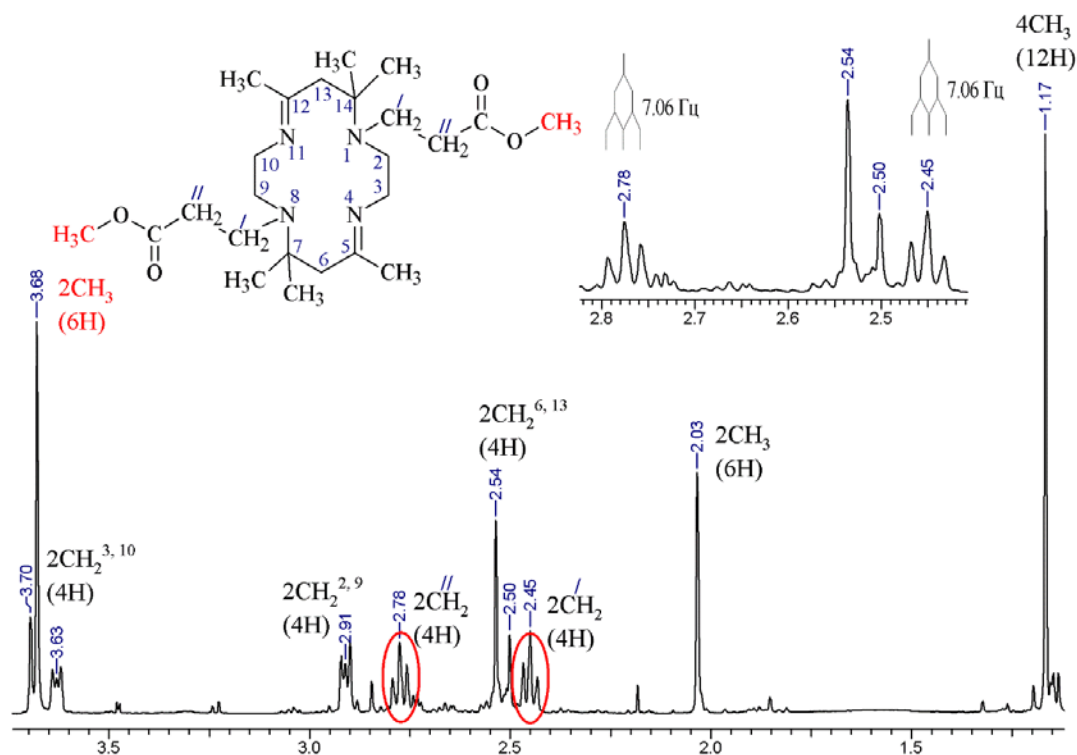


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H продукта **5** в CDCl_3

Аналогичные спектральные картины наблюдаются и для продуктов Михаэля **6**, **7**.

Наличие нитрильной группы в соединении **7** подтверждает сигнал атома углерода в спектре ЯМР ^{13}C при 118.7 м.д. и 2230 см^{-1} в ИК спектре этого соединения.

Представлялось интересным использование в исследуемой реакции алкилирования в качестве акцептора Михаэля бромистого аллила. Последний содержит два реакционных центра (кратную связь и изолированный от нее атом брома), которые могут участвовать в конкурирующих реакциях Ad_N и S_N с исходным азамacroциклом **1**.

Действительно, взаимодействие последнего с бромистым аллилом в указанных выше условиях проходило неоднозначно (схема 2). В спектре ЯМР ^1H реакционной смеси наряду с сигналами азамacroциклического каркаса присутствуют сигналы протонов как насыщенного, так и ненасыщенного ациклических фрагментов молекулы; им соответствуют характерные сигналы 2.56, 2.65, 2.82 м.д. и 3.08, 5.16, 5.83 м.д. соответственно.

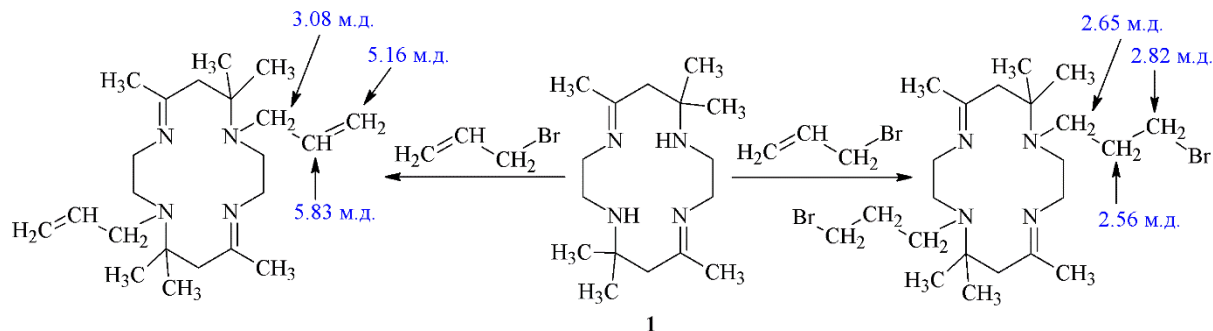


Схема 2 – Реакция азамacroцикла **1** с аллилбромидом

В результате проведенного нами исследования осуществлено взаимодействие исходного азамacroцикла **1** с акцепторами Михаэля (акрилонитрил, метил- и этилакрилаты, бромистый аллил), что позволило функционализировать его по атому азота и ввести в его состав сложноэфирную и нитрильную группы. Предложенная нами методика алкилирования исследуемого азамacroцикла **1** позволяет получать продукты Михаэля в мягких условиях с количественными выходами, что позволяет использовать их без предварительной очистки и выделения.

Строение продуктов реакции **5-7** надежно установлено с помощью ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}_{\text{DEPT}}$ спектроскопии с привлечением гомо- и гетероядерных экспериментов ^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^1H COSY.

Библиографический список

1. Mewis, R.E. Biomedical applications of macrocyclic ligand complexes / R. E. Mewis, S. J. Archibald // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – Vol. 254. – P. 1686–1712.
2. Ратманова, Н. К. Методы синтеза иммуностимулирующего препарата плериксафор / Н.К. Ратманова И.А. Андреев, И.В. Трушков // Химия гетероциклических соединений. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 30–35.
3. Бестемплатное получение 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазамакроцикло-тетрадека-4,11-диена и его аналогов / Н. А. Анисимова, Е. Н. Гомзякова, Р. Р. Рузалитовна, Ю. Г. Тришин // Бутлеровские чтения. – 2013. – Т. 36, № 12. – С. 22–26.
4. Castries A. Synthesis of N-tetrasubstituted cyclam derivatives appended with sulfonyl or sulfinyl groups via aza-Michael addition / A. Castries, A. Escande, H. Fensterbank, E. Magnier, J. Marrot, C. Larpent // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 10330–10336.

Работа выполнена в рамках выпускной квалификационной работы студента Ивашкина В. А., руководитель: профессор Анисимова Н. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИГОННОГО ФИЛЬТРАТА СОВРЕМЕННЫМИ МЕТОДАМИ АНАЛИЗА

Исмагилова Д. Э., Логинов С. В.

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), кафедра технологии неорганических веществ, Санкт-Петербург

e-mail: ism4gilovadarya@yandex.ru

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF LANDFILL FILTRATE BY MODERN METHODS OF ANALYSIS

Ismagilova D. E., Loginov S. V.

Saint Petersburg State Technological Institute, Saint Petersburg

Исследование посвящено анализу состава полигонного фильтрата (ПФ) с использованием ИК-спектроскопии и рентгено-флуоресцентного метода. Выявлены ключевые компоненты: аммонийные соединения, тяжелые металлы, ароматические углеводороды и др. Показана эффективность алюмосиликатов для сорбции неорганических загрязнителей, но отмечена необходимость дополнительных методов для очистки от органических веществ. Результаты важны для разработки комплексных технологий нейтрализации ПФ.

Ключевые слова: полигонный фильтрат, ИК-спектроскопия, рентгено-флуоресцентный анализ, алюмосиликаты, тяжелые металлы, органические загрязнители, сорбция.

Полигонный фильтрат (ПФ) полигонов твердых коммунальных отходов представляет собой сложную смесь органических и неорганических веществ, образующихся в результате разложения отходов на свалках. В его составе могут присутствовать аммонийные соединения, тяжелые металлы, гуминовые и фульвокислоты, а также ароматические углеводороды, сложные эфиры, минеральные соли и растворенные газы [1]. Для эффективной обработки фильтрата с целью его нейтрализации необходимо знать его химический состав. Одним из методов, позволяющих провести анализ, является инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), которая широко используется для идентификации функциональных групп и соединений в сложных смесях. Для разработки эффективной технологии переработки ПФ необходимо уметь управлять реакциями, протекающими при его взаимодействии с различными реагентами. В данной работе представлены результаты ИК-спектроскопии и рентгено-флуоресцентного определения химического состава ПФ, рассмотрено влияние полиакриламида (ПАА), использованного в процессе очистки в качестве флокулянта, на результаты анализов.

ИК-спектры поглощения изучены в диапазоне волновых чисел от 500 до 4000 см⁻¹. В процессе исследования идентифицированы ключевые функциональные группы и соединения, характерные для ПФ, проанализированы спектры растворов, содержащих ПАА, сухого остатка ПФ, жидкой фракции ПФ, обработанного синтетическими алюмосиликатами, полученными прокалкой кембрийской глины с функциональными добавками. ИК-спектры представлены на рисунке.

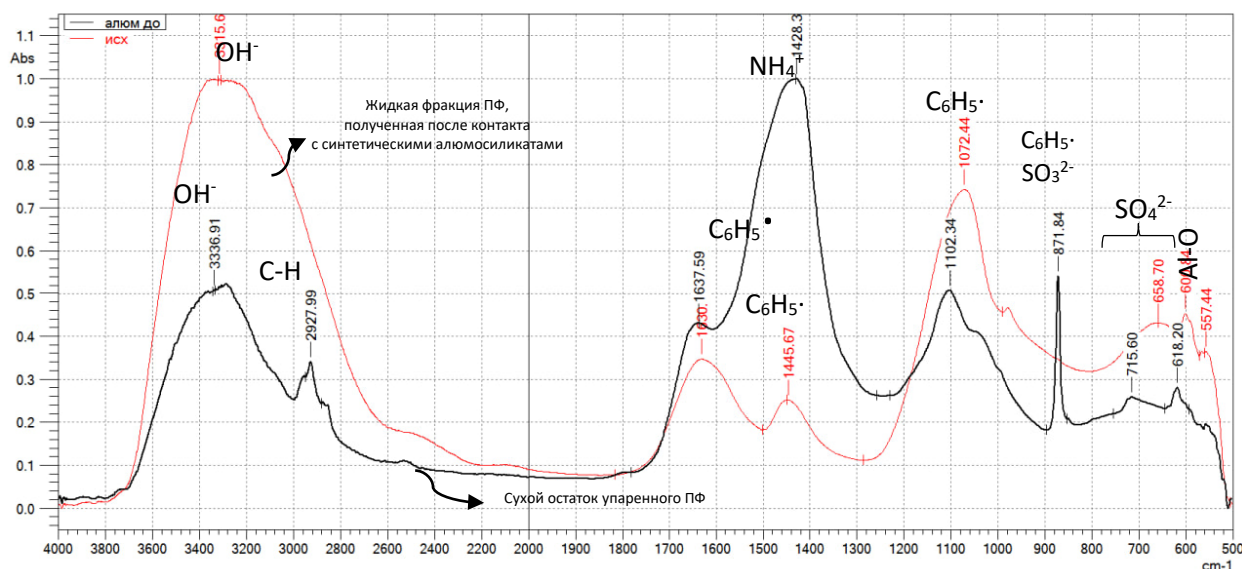


Рисунок – ИК-спектры сравнения сухого остатка упаренного ПФ и жидкой фракции ПФ, полученной после контакта с синтетическими алюмосиликатами

На основе анализа ИК-спектров определено наличие следующих функциональных групп и соединений:

1. Аммонийная группа (NH_4^+), указывает на присутствие аммиака или аммонийных соединений, которые могут образовываться в результате разложения азотсодержащих органических веществ.
2. Силикатная группа (Si-O), свидетельствует о наличии минеральных компонентов, которые попадают в ПФ при очистке алюмосиликатами, а также из окружающей среды. Алюмосиликаты часто применяются в качестве адсорбентов для удаления тяжелых металлов и органических соединений.
3. Ароматические углеводороды, могут быть продуктом разложения сложных органических веществ, таких как пластмассы или нефтепродукты, часто устойчивы к биологическому разложению.
4. Карбонильные группы (C=O), могут присутствовать в альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах или сложных эфирах, часто образуются в результате окисления органических веществ.
5. Сложные эфиры могут быть продуктами разложения пластиков или других полимерных материалов, способны образовываться в результате химических реакций в фильтрате.
6. Диарилкетоны, ароматические соединения, содержащие карбонильную группу, могут быть продуктами разложения сложных органических веществ, таких как красители или полимеры.
7. Свободная группа OH^- , наличие может указывать на присутствие спиртов, фенолов или других соединений, содержащих OH -группы.
8. Связанная группа OH^- , может присутствовать в воде или в составе сложных органических соединений.

В спектрах очищенных растворов и выделенной твердой фазы присутствует ПАА, способный влиять на ИК-спектры следующим образом:

1. Группы C=O и N-H ; ПАА содержит группы ($-\text{CONH}_2$), которые проявляются в ИК-спектрах как карбонильные (C=O) и амидные (N-H) группы, что может привести к появлению дополнительных полос поглощения в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (C=O) и $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (N-H).

2. Группы OH^- ; ПАА может также давать гидроксильные группы при гидролизе, что может привести к появлению дополнительных полос поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующих OH -группам.
3. Влияние на общий спектр. Присутствие ПАА способно маскировать или усиливать пики, связанные с другими соединениями в фильтрате, что может затруднить интерпретацию спектров, поэтому при анализе спектров необходимо учитывать возможное влияние ПАА на результаты.

Проведенный анализ ИК-спектров ПФ позволил идентифицировать ключевые функциональные группы и соединения, такие как аммонийные группы, силикаты (включая алюмосиликаты), ароматические углеводороды, карбонильные группы, сложные эфиры, диарилкетоны и гидроксильные группы. Присутствие ПАА в некоторых спектрах может влиять на интерпретацию данных, поэтому необходимо учитывать его присутствие возможным откликом на спектры поглощения. Полученные результаты использованы при изучении состава ПФ с целью разработки эффективных методов его нейтрализации [2].

Состав ПФ определялся и с помощью рентгено-флуоресцентного метода анализа, который позволяет полу-количественно определять содержание тяжелых металлов в полигонном фильтрате, а также оценивать степень очистки полигонного фильтрата на алюмосиликатах от неорганических солей, что представлено данными в таблицах 1,2.

Таблица 1 – Результаты элементного анализа (образец ПФ после контакта с алюмосиликатами)

Определяемое соединение	Содержание, %
SO_3	34,366
K_2O	32,111
SiO_2	17,058
CaO	13,266
ZnO	1,641
CuO	1,559

Таблица 2 – Результаты элементного анализа (образец исходного ПФ)

Определяемое соединение	Содержание, %
K_2O	61,456
SiO_2	14,843
Al_2O_3	11,033
SO_3	8,493
Fe_2O_3	1,783
Br	1,260
CuO	1,133

Анализ представленных данных указывает на явление сорбции соединений железа и калия из фильтрата. Исходный ПФ представлял собой сложную смесь органических и неорганических соединений, после обработки алюмосиликатами в фильтрате снизилась концентрация фосфатов, соединений железа и калия, что подтвердило эффективность алюмосиликатов в качестве сорбентов для неорганических загрязнителей [3]. Однако очистка от органических соединений требует использования дополнительных методов очистки. Отмечается также, что в процессе контакта ПФ с алюмосиликатами наблюдалось бурное выделение газов, как-то метана, углекислого газа, сероводорода, фенольных соединений и др.

Таким образом, с использованием современных методов анализа показано, что алюмосиликаты эффективны для предварительной очистки фильтрата от неорганических соединений, но для полного удаления органических загрязнителей требуется сочетание их с другими методами, такими как биологическая очистка, химическое окисление или сорбционная очистка. Дальнейшие исследования связаны с количественным анализом компонентов на стадиях очистки (с построением калибровочных графиков по каждому компоненту) с целью реализации комплексного подхода к нейтрализации ПФ.

Библиографический список

1. Рагузина, Н. Н. Эффективное техническое решение по обезвреживанию полигонного фильтрата полигона ТКО / Н. Н. Рагузина // Технологии и инновации. – СПб: СПбГТИ (ТУ), 2020. – С. 134.
2. Кушевич, А. С. Реагентная очистка фильтрата ТБО / А. С. Кушевич, С. А. Маннанова // Башкирский экологический вестник. – 2011. – № 3, № 4. – С. 34–35.
3. Вайсман, Я. И. Управление отходами. Сточные воды и биогаз полигонов захоронения твердых бытовых отходов. / Я. И. Вайсман. – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2012. – 259 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА АММИАКА

Коробко А. И., Липовский А. Д.

*Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), кафедра технологии неорганических веществ, Санкт-Петербург
email: chernykhnastya5555555@gmail.com*

STUDY OF CHARACTERISTICS OF IRON CATALYSTS FOR AMMONIA SYNTHESIS

Korobko A. I., Lipovsky A. D.

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg

В исследовании проведен сравнительный анализ железных катализаторов синтеза аммиака от различных производителей (Clariant, Kadalko, KM-1, Amomax). С помощью рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов изучены кристаллические модификации и химический состав образцов. А также были изучены гранулометрический состав, прочность на раздавливание и насыпная плотность.

Ключевые слова: катализатор, синтез аммиака, свойства, анализ, состав.

Аммиак является базовым химическим веществом, широко применяемым в производстве минеральных удобрений. Используемый в процессе синтеза аммиака железный катализатор играет важнейшую роль, его состав и физико-химические свойства определяют эффективность, надежность и экологичность производственного процесса [1].

Российская химическая промышленность использует железные катализаторы синтеза аммиака различных производителей, каждый из них отличается характерными чертами, проведение сравнительного исследования их индивидуальных характеристик является актуальным.

Нами исследованы свойства ряда катализаторов зарубежного и отечественного производства (Clariant, Kadalko, KM-1, Amomax). Рентгенофазовым анализом определены кристаллические модификации образцов.

Установлено, что строение кристаллов катализатора Clariant соответствует вьюстититу, а катализаторов Kadalko, KM-1 и Amomax – магнетиту. Катализатор на основе вьюститита имеет более высокую активность, его легче восстановить, кроме того, чувствительность к отравлению СО для него ниже, чем у катализатора на основе магнетита [2].

Рентгенофлуоресцентным анализом определен элементный состав железного катализатора. Состав оказывает сильное влияние на каталитическую активность, стабильность, селективность и срок службы катализатора в процессе синтеза аммиака. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав катализаторов синтеза аммиака

Элемент	Clariant	Kadalko	KM-1	Amomax
Fe ₂ O ₃	88,13	95,3	85,5	86,9
CaO	3,9	2,5	3,9	3,5
Al ₂ O ₃	5,3	-	-	2,6
SiO ₂	0,9	-	2,0	2,0
K ₂ O	0,8	1,6	7,5	4,2
MnO	0,09	0,3	0,1	0,1
V ₂ O ₅	0,6	0,2	0,9	0,6
ZnO	-	0,1	0,04	-
Cr ₂ O ₃	0,14	-	0,06	0,1
La ₂ O ₃	0,14	-	-	-

Проведенные исследования подтвердили, что химический состав железных катализаторов синтеза аммиака отличается и является специфичным для каждого производителя. Во всех образцах доминирует оксид железа в пересчете на Fe_2O_3 с содержанием от 85,5 до 95,3 %. Выявлено наличие ряда специальных оксидных добавок: CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O и др., которые способны оказывать существенное влияние как на прочность, так и на активность катализатора. Самая высокая доля Fe_2O_3 определена в катализаторе Kadalko (95,3 %), а максимальное содержание K_2O обнаружено в образце КМ-1 (7,5 %).

Ситовым анализом исследован гранулометрический состав. Метод позволяет получить представление о физическом строении частиц образца, выявить его свойства и спрогнозировать поведение в различных условиях эксплуатации, в том числе для оптимизации гидродинамики потоков. Данные гранулометрического состава образцов представлены в таблице 2

Таблица 2 – Ситовой анализ катализаторов синтеза аммиака

Размер ячейки	Clariant		Kadalko		Amomax		КМ-1	
мм	Г	%	Г	%	г	%	Г	%
5,6	0	0	0	0	0	0	1,59	2,89
2,8	47,63	53,28	17,9	33,78	72,78	80,94	34,69	63,00
2,0	33,19	37,12	26,37	49,76	16,52	18,37	15,65	28,43
0,8	8,58	9,60	8,72	16,46	0,62	0,69	3,13	5,68
30,5	0	0	0	0	0	0	0	0
Всего	89,4	100	52,99	100	89,92	100	55,06	100

Присутствие слишком мелкой фракции катализатора может оказывать влияние на процесс диффузии в потоке и работу оборудования, тормозить процесс.

Прочность на раздавливание характеризует способность катализатора выдерживать нагрузку без разрушения. Этот параметр важен для обеспечения устойчивости катализатора в условиях эксплуатации, когда он подвергается механическому давлению, например, при загрузке в реактор, а также в процессе синтеза под давлением [3]. Отклонение для значений прочности определялось методом наименьших квадратов, данные по прочности представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Прочность катализаторов синтеза аммиака на раздавливание

Название катализатора	Прочность, МПа
Clariant	$6,7 \pm 1,4$
Kadalko	$14,6 \pm 2,3$
Amomax	$11,3 \pm 2,8$
КМ-1	$9,9 \pm 1,8$

Наибольшая прочность наблюдается у катализаторов с наименьшим количеством промоторов и наименьшим размером гранул.

Насыпная плотность катализаторов характеризует массу материала на единицу объема без учета пустот между частицами. Этот параметр важен для проектирования и эксплуатации промышленных реакторов, поскольку влияет на такие аспекты, как скорость потока, конструктивное исполнение реактора, транспортировка и хранение катализаторов. Полученные данные представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Насыпная плотность катализаторов синтеза аммиака

Катализатор	Масса, г	Объем, см^3	Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
Clariant	29,33	10,5	2,79
Kadalko	17,95	7	2,56
Amomax	18,36	6,5	2,83
КМ-1	19,74	7,5	2,63

Дальнейшая работа предполагает разработку способа изготовления железных катализаторов синтеза аммиака, выявление оптимальных условий их получения, а также поиск технических решений для определения активности железных катализаторов в лабораторных условиях.

Библиографический список

1. Технология катализаторов /И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко; под ред. проф. И. П. Мухленова. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1989 – 272 с.
2. Huazhang Liu. Ammonia synthesis catalysts. Innovation and Practice. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. and Chemical Industry Press, 2013. – 896 p.
3. Производство аммиака / В. П. Семенов, Г. Ф. Киселев, А. А. Орлов [и др.]; под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 369 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ БУМАГИ

Кузнецов В. В.¹, Шлыков Н. А.², Александрова Т. Н.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II,
Санкт-Петербург,

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург
e-mail: kuznetsov@vvalen.ru

PHYSICOCHEMICAL CRITERIA FOR ASSESSING THE EFFICIENCY OF FLOTATION PAPER DEINKING TECHNOLOGIES

Kuznetsov V. V.¹, Shlykov N. A.², Aleksandrova T. N.^{1,2}

¹Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg,

²Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

В данной работе представлены результаты обоснования параметров эффективности флотационной очистки бумажной макулатуры. Предложен критерий, характеризующий межфазные характеристики при флотации, основанный на величине седиментационного потенциала, а также критерий, основанный на результатах спектрофотометрических исследований. Результаты дисперсионного анализа подтвердили корреляцию предложенных критериев с параметрами режима флотационной очистки.

Сырьем, имеющим на сегодняшний день безусловно высокую ценность на рынке массового потребления, является бумажная макулатура. Сегодня на многих предприятиях отказались от использования первичных волокон в пользу сырья, состоящего на 100 % из макулатуры. Требованием к вторичному использованию бумажных волокон в производстве высококачественной продукции является удаление из макулатуры компонентов, негативно влияющих на оптическую чистоту [1, 2]. Данное требование может быть реализовано с применением технологий флотации. Для обоснования моделей подобных процессов очистки требуются обоснованные физико-химические параметры эффективности флотационной сепарации, применяемые конкретно под исследуемое сырье и происходящие процессы [3, 4].

Целью данной работы являлось обоснование набора критериев для численной характеристики эффективности флотационной очистки на примере бумажной макулатуры. Объектом исследования являлись образцы офисной бумаги с 50 % запечатанностью по площади листа принтерной краской. Плотность бумаги составляла 80 г/м². Исследованные образцы относились к категории высокозольных. Флотационные опыты отделения краски проводились на пневмомеханической флотационной машине. Предварительно макулатура подвергалась измельчению на лабораторном гидроразбивателе с заданным временем измельчения при pH = 9,5-9,8, создаваемым карбонатом натрия.

Полученная макулатурная масса была исследована с применением потенциометрического исследования межфазных характеристик для оценки эффективности флотационной сепарации. Данный подход основан на возникаемой разнице потенциалов между электродами, расположенными на разной высоте, при оседании разнородно заряженных частиц [5].

Полученные значения разницы потенциалов интерпретируются с применением следующего уравнения:

$$U = E_f \ln(t) + C,$$

где: U – фиксируемые значения возникаемой разницы потенциалов, В; t – время анализа, с; E_f – коэффициент, характеризующий межфазные явления во флотационной системе, В/с;

C – поправочный коэффициент, учитывающий фон, обусловленный ионным составом среды. Значения параметров E_f и C определялись на основании применения метода наименьших квадратов.

Для количественной характеристики оптических свойств макулатурной массы был использован спектрофотометрический метод исследования вытяжек контактных растворов. Сравнение оптических свойств полученной макулатурной массы после флотационного отделения краски производилось на основании критерия оптической чистоты (J) в степенной зависимости коэффициента пропускания и длины волны, проходящего светового пучка:

$$T = A\lambda^J.$$

Полученные результаты были обработаны с применением метода дисперсионного анализа (ANOVA) для установления, насколько статистически значимы различия в средних значения фактора E_f при вариации значений времени пребывания в гидроразбивателе и расхода собирателя.

При заданном значении степеней свободы для опровержения нулевой гипотезы об отсутствии статистически различимой разницы между средними значениями критериев E_f и J при вариации расхода собирателя (A) и времени работы гидроразбивателя (B) значение критерия Фишера должно быть для фактора $A > 3,239$, для фактора $B > 4,494$, а для взаимодействия факторов A и $B > 3,239$. Установленные значения критерия Фишера приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения критерия Фишера для исследованных факторов

Факторы	Значение критерия Фишера для критерия E_f	Значение критерия Фишера для критерия J
A	673.51	93.32
B	27.12	37.41
AB	14.19	20.36

Таким образом, нулевая гипотеза для всех случаев опровергнута – различия в параметрах E_f и J статистически значимы. Получены зависимости критериев E_f и J от параметров флотационной очистки (расхода собирателя – R и времени измельчения в гидроразбивателе – t) в виде уравнений плоскости (рис.1):

$$E_f = 0,197 + 0.031R - 0,742t - 0.031t^2 - 0.000034R^2 - 0.00004Rt;$$

$$J = 0.174 + 0.0078R - 0.4366t - 0.0213t^2 - 0.000002R^2 - 0.0002Rt.$$

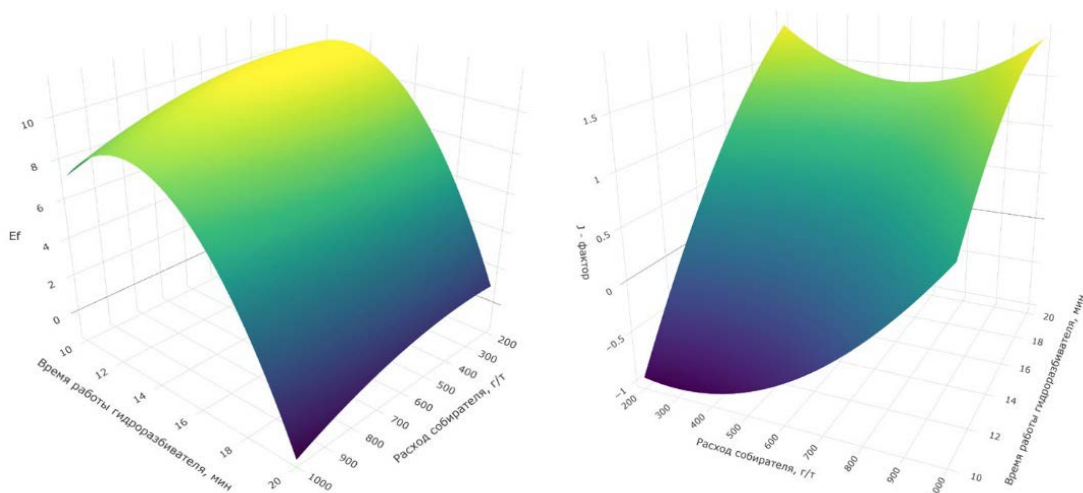


Рисунок 1. – Графическая интерпретация зависимостей критериев E_f и J от варьируемых факторов флотационной очистки макулатуры

Таким образом, проведенный дисперсионный анализ показал, что изменение технологических параметров флотации приводит к статистически значимым изменениям значений представленных критериев E_f и J . Критерий E_f численно характеризует селективность флотационного извлечения частиц краски, так как электрофоретические исследования показали значительную разницу в зарядах частиц краски и волокон макулатуры. Значения критерия J характеризуют чистоту получаемого продукта и, чем выше были значения расхода собирателя и времени измельчения пребывания в гидроразбивателе, тем выше было значение J .

Библиографический список

1. Fischer A. Deinking–How to Get the Ink Off the Paper //Inkjet Printing in Industry: Materials, Technologies, Systems, and Applications. – 2022. – Т. 1. – С. 449–463.
2. Сухой способ диспергирования волокон для последующего производства картона / Н. П. Мидуков, Д. С. Ефремов, В. С. Куров, А. С. Смолин // Химия растительного сырья. – 2018. – № 3. – С. 279–286. – DOI 10.14258/jcprm.2018033698. – EDN YABVAT.
3. Yang, S. Flotation de-inking for recycling paper: contrasting the effects of three mineral oil-free offset printing inks on its efficiency / Sh. Yang, J. Shen, T. He [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29, № 59. – pp. 89283–89294. – DOI 10.1007/s11356-022-22046-4. – EDN YGIRMG.
4. Kemper, M. State-of-the-art and new technologies in flotation deinking / M. Kemper // International Journal of Mineral Processing. – 1999. – Vol. 56, № 1–4. – pp. 317–333. – EDN ACSOCD.
5. Патент № 2835415 С1 Российская Федерация, МПК В03Д 1/02, В03В 7/00. Способ потенциометрического определения межфазных характеристик во флотационных системах : заявл. 17.07.2024 : опубл. 25.02.2025 / Т. Н. Александрова, В. В. Кузнецов, Н. А. Шлыков ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II».

РАЗРАБОТКА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ С КЛИНОПТИЛОЛИТОМ ДЛЯ БЕЗОПАСНОГО ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кузьмина А. В., Алексеев А. А., Бразовская Е. Ю.

*Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербург
Филиал ПИЯФ (НИЦ «Курчатовский институт») – Институт Химии Силикатов,
Санкт-Петербург*

e-mail: appleanna2016@yandex.ru

DEVELOPMENT OF GEOPOLYMER MATRICES WITH CLINOPTILITE FOR SAFE STORAGE OF RADIOACTIVE WASTE

Kuzmina A. V., Alekseev A. A., Brazovskaya E. Yu.

*Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg
Branch of PNPI (National Research Center «Kurchatov Institute») – Institute of Silicate Chemistry,
Saint Petersburg*

В работе представлены результаты разработки геополимерных матриц на основе метакаолинита с добавлением клиноптилолита, насыщенного ионами цезия. Исследованы сорбционные и механические свойства полученных материалов. Установлено, что геополимеры на основе метакаолинита и клиноптилолита обладают высокой стабильностью и сорбционной способностью к радионуклидам, что делает их перспективными для безопасного захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: геополимеры, клиноптилолит, радиоактивные отходы, иммобилизация, цезий, метакаолинит, сорбция.

С увеличением потребления ядерной энергии и ростом объема образующихся радиоактивных отходов перед мировой научной и промышленной общественностью стоит важнейшая задача – обеспечение их безопасного долгосрочного хранения. В мировой практике существует несколько подходов к утилизации радиоактивных отходов, включая стеклование, цементирование, битумирование, а также захоронение в керамических матрицах, но, несмотря на широкое применение, перечисленные методы обладают значительными недостатками. Цементирование является одним из наиболее широко применяемых методов, однако основным недостатком данного метода является низкая химическая стойкость.

Одним из перспективных направлений в области иммобилизации радиоактивных отходов является создание геополимерных матриц. Геополимеры представляют собой неорганические материалы, синтезируемые путем щелочной активации алюмосиликатного сырья, такие как метакаолинит, зола-уноса, шлаки металлургических производств и другие материалы природного или техногенного происхождения [1]. Основу структуры геополимеров составляют тетраэдры $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$, соединенные в аморфную или частично кристаллизованную полимерную сеть. Общая формула геополимерных материалов: $M_n[-(SiO_2)_z - AlO_2-]_n \cdot wH_2O$, где M – катион щелочного металла (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$. Геополимерные матрицы характеризуются высокой термической и химической устойчивостью, механической прочностью и способностью к иммобилизации радионуклидов [2].

Целью исследования являлась разработка геополимерных матриц на основе метакаолинита для захоронения клиноптилолита, насыщенного ионами цезия. Для достижения поставленной цели были проведены исследования по сорбции ионов Cs^+ на клиноптилолите из модельных растворов, определены оптимальные условия процесса сорбции, а также синтезированы геополимерные матрицы с различным соотношением компонентов, после чего были исследованы их механические свойства.

Геополимерные матрицы были получены при щелочной активации метакеолинита. В качестве активатора использовались растворы NaOH и жидкого стекла различных концентраций. Полученная геополимерная паста смешивалась с клиноптилолитом после адсорбции цезия и отверждалась во влажном воздухе (относительная влажность воздуха 99 % над насыщенным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при 25 °C), после отверждения образцы высушивались при 60 °C в течение двое суток. На рисунке 1 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных веществ и геополимерных матриц с различным содержанием клиноптилолита. Включение клиноптилолита в геополимерные матрицы позволяет сочетать прочность и химическую устойчивость геополимеров с высокими сорбционными свойствами цеолита, что способствует созданию материалов, эффективно иммобилизирующих радиоактивные отходы.

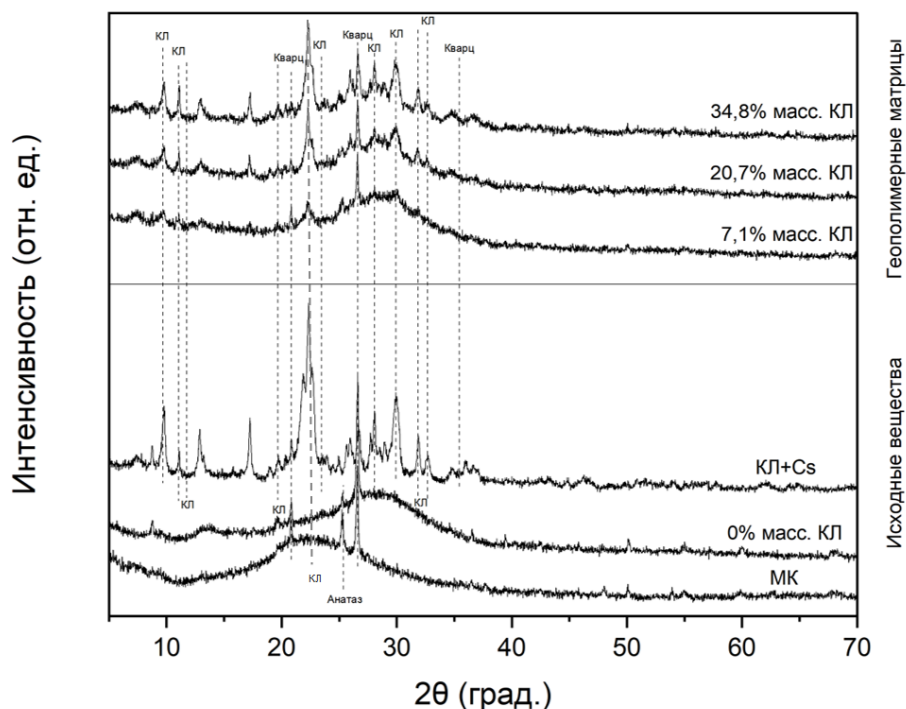


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы исходных веществ и геополимерных матриц с различным содержанием клиноптилолита:
КЛ – клиноптилолит, МК – метакеолинит

Рисунок 2 демонстрирует результаты проведенных исследований. На графике (а) показана изотерма адсорбции клиноптилолита, на графике (б) представлена кинетическая кривая адсорбции. График (в) отображает зависимость прочности на сжатие от содержания клиноптилолита (% масс.) в геополимерных матрицах.

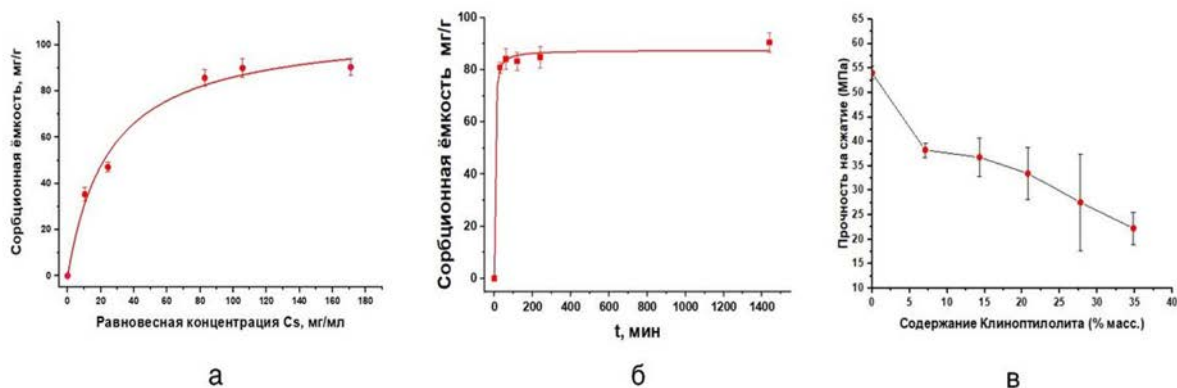


Рисунок 2– Изотерма (а) и кинетика адсорбции (б) ионов Cs^+ на клиноптилолите; прочность на сжатие (в) геополимерных матриц из метакеолинита и клиноптилолита

В результате исследований установлено, что клиноптилолит обладает высокой сорбционной емкостью к ионам цезия и составляет 94 мг/г. В процессе сорбции ионов Cs^+ на клиноптилолите равновесие достигается относительно быстро, практически полное насыщение адсорбента Cs^+ наступает в течение первых 15 минут. Также установлено, что с повышением массовой доли клиноптилолита, насыщенного Cs^+ , в составе геополимерных матриц, механическая прочность снижается, однако все образцы демонстрируют относительно высокую прочность на сжатие, что подтверждает возможность использования геополимерных матриц на основе клиноптилолита и метакаолинита для захоронения радиоактивных отходов.

Библиографический список

1. Zhang, B., Yu, T., Guo, H., Chen, J., Liu, Y., Yuan, P. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Molar Ratio on the Microstructure and Properties of Clay-based Geopolymers: A Comparative Study of Kaolinite-based and Halloysite-based Geopolymers // *Clays Clay Miner.* – 2022. – Vol. 70. – P. 882–902.
2. Davidovits, J. Geopolymers: Ceramic-like Inorganic Polymers // *J. Ceram. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 8, № 3. – P. 335–350. – DOI: 10.4416/JCST2017-0003.

ЛАНТАНОСОДЕРЖАЩИЕ БИОЦИДНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Левицкий И. А., Дяденко М. В., Струнец С. В.

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: levitskii@belstu.by*

LANTHANIDE-CONTAINING BIOCIDAL GLAZES FOR PORCELAIN STONEWARE

Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Strunets S. V.

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

Приведены результаты исследований влияния La_2O_3 , вводимого в количестве 5–15 мас. %, на декоративные, физико-химические и антибактериальные свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита. Исследованы фазовые изменения в сырьевых композициях при температурной обработке. Изучены фазовый состав и структура покрытий, их антибактериальные свойства.

Ключевые слова: белизна, термостойкость, химическая устойчивость, антибактериальная активность, износостойкость.

Широкое распространение микроорганизмов и рост их количества обуславливает создание материалов, обеспечивающих антибактериальную защиту.

Вероятность распространения микроорганизмом особенно характерна для помещений общественного пользования и, в частности, для керамических покрытий полов.

Предпочтительным является использование для антибактериальной защиты неорганических веществ, действие которых многосторонне, и конечной целью их применения является высыхание и гибель бактерий с потерей их функций за счет распада белка [1-3].

Причем, кроме антибактериальных свойств, такие покрытия способны уничтожать широкий спектр плесени и грибов, обладая широким спектром действия.

Целью исследований является установление возможности использования La_2O_3 в составе полуфриттованных глазурей для керамогранита, обеспечивающих необходимый комплекс физико-химических свойств и декоративно-эстетических характеристик продукции, а также антибактериальную активность.

В исследованной системе сырьевой смеси в качестве переменных составляющих исследовались доломит в количестве от 17,5 до 22,5 %¹, а также фритта, синтезированная в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, характеризующаяся высоким содержанием CaO . Температура ее варки составляла 1450 ± 10 °С, процесс осуществлялся в газопламенной печи. Фритта характеризовалась рентгеноаморфностью, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) ее составлял $(67,2-67,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Оксид лантана (III) вводился техническим продуктом и исследовался в интервале содержания от 5,0 до 15,0 %. Количество переменных составляющих варьировалось с шагом 2,5 %.

В качестве постоянных компонентов сырьевой смеси использовались полевой шпат, вводимый в количестве 25 %, и примерно в равных количествах глинозем, кварцевый песок, каолин и огнеупорная глина при общем содержании 45 % постоянных составляющих.

Сырьевые материалы подвергались тонкому мокрому помолу до остатка на сите № 0063 (9428 отв./см²) в количестве 0,3–0,5 % в течение 50 мин в лабораторной мельнице Speedy (Италия). Суспензия процеживалась сквозь сито № 02 (980 отв./см²) и наносилась с помощью фильеры на высушенный полуфабрикат керамогранита влажностью не более 1,5 %. Плотность глазурной суспензии составляла 1640–1670 кг/м³.

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, %

Заглазурированные плитки подсушивались при температуре 105 ± 2 °C с последующим обжигом в промышленной конвейерной газопламенной печи FMS–2590 при 1200 ± 5 °C в течение 50 ± 2 мин в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Полученные покрытия имели матовую бархатистую фактуру, высокую степень растекаемости. Цвет глазури характеризовался оттенками от светло- и каменно-серого при 5,0–7,5 % La_2O_3 до белого – при 10,0 и 15,0 % его содержания.

Значения блеска и белизны покрытий составляли $(10 - 17) \pm 1$ % и $(30 - 55) \pm 1$ % соответственно. Оба показателя возрастали с ростом содержания La_2O_3 .

Значения микротвердости глазури находились в интервале от 5440 ± 5 до 6058 ± 5 МПа и определялись с помощью прибора Wolpert Wilson (Германия).

ТКЛР глазури исследовался на электронном dilatометре DIL 402 PC (Германия), и его значения составляли $(69,61 - 75,29) \pm 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и зависели от содержания оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Определения физико-химических свойств продукции проводились в соответствии с ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний».

Глазури обеспечивали требуемые значениями термостойкости и морозостойкости, отвечали по истираемости 3-му классу, по устойчивости к образованию пятен – классу А, по химической устойчивости соответствовали классу ГА.

Опытные образцы керамогранита отвечали требованиям ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия».

Исследования антибактериальной активности покрытия, содержащего 10 % La_2O_3 , проводилось в Республиканском унитарном предприятии «Научно-практический центр гигиены», в соответствии с ISO 22196:2011. Образцы обладали антибактериальной активностью к тест-штамму *Staphylococcus aureus* (золотистому стафилококку) ATCC 6538 составляющей 1,4, и к *Escherichia coli* (кишечная палочка) ATCC 8739–0,82.

Рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра D8 Advance (Германия), установлено присутствие кристаллических фаз оксида лантана (La_2O_3) и анортита ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$).

Дифференциальной сканирующей калориметрией с применением прибора DSC 404 F3 (Германия) установлены процессы термических преобразований глазурных шихт. Наблюдался небольшой по интенсивности эндотермический эффект с минимумом при 363 °C, связанный с удалением гидратной влаги из глинистых минералов. Экзоэффект с небольшим максимумом при 561 °C обусловлен переходом части La_2O_3 в LaO . При температуре 574,3 °C – эндоэффект вызван модификационными изменениями кварца. Эндоэффект, связанный с разложением доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), протекал при температуре 779 °C с образованием CaCO_3 , MgO и CO_2 . Экзоэффект, максимум которого соответствует 886 °C, вызван кристаллизацией анортита, и он нивелировался наложением процесса декарбонизации CaCO_3 , входящего в состав доломита. Плавление фритты и составляющих глазури обусловлено эндоэффектом при температуре 1089 °C.

Электронно-микроскопическими исследованиями с помощью сканирующего микроскопа JSM–5610 LV (Япония), определено, что структура покрытий, содержащих 7,5 и 10 % La_2O_3 значительно отличается по типу кристаллических образований (рис.). При содержании 7,5 % La_2O_3 кристаллы на поверхности глазури располагались сравнительно неравномерно. Стекловидная фаза составляла здесь примерно 25 %. Преобладали листовато-волокнистые образования с длиной от 5 до 20 мкм. При повышении содержания La_2O_3 до 10 % формировались более мелкие кристаллы, близкие по габитусу к пластинчатым, которые неравномерно располагались по поверхности покрытия, образуя их скопления и конгломераты. Размеры их составляли от 8 до 12 мкм.

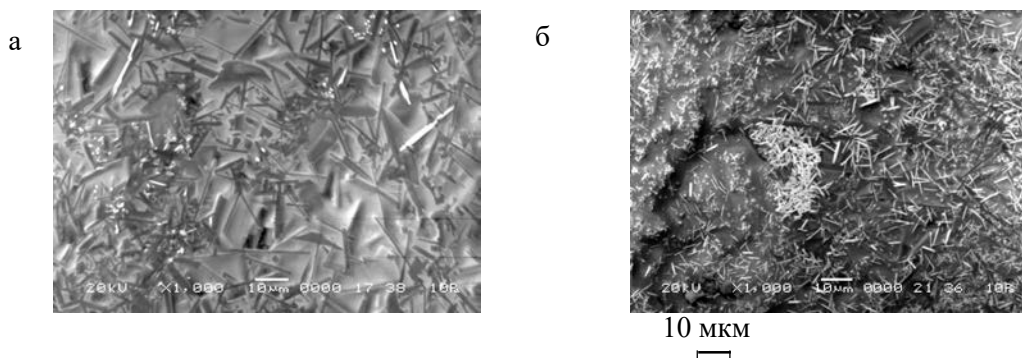


Рисунок – Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, содержащего 7,5 % (а) и 10 % (б) La_2O_3

Проведенные исследования показали перспективу использования оксида лантана (III) для получения полуфриттованных глазурей для керамических плиток, которые обладали высокими значениями белизны и требуемыми физико-химическими свойствами, включая антибактериальную активность.

Проведенные на ОАО «Керамин» опытные испытания составов полуфриттованных глазурей подтвердили характеристики их свойств.

Библиографический список

1. Патент № 108585507А Китай. Антибактериальная глазурь : заявл. 16.07.2018 : опубл. 28.09.2018 / Xing Shuqin ; заявитель Jieshou City Wei Sheng Kiln Painted Pottery Development Co Ltd. – URL: <https://patents.google.com/patent/CN108585507A/en?q=CN+108585507> (дата обращения: 16.10.2024).
2. Патент № 105731801А Китай. Керамическая глазурь с композиционной антибактериальной функцией : заявл. 30.12.2015 : опубл. 06.07.2016 / Huang Qunhao ; заявитель Huang Qunhao. – URL: [https://patents.google.com/patent/CN105731801A/en?q=\(antibacterial+glaze+La2O3\)&patents=false&oq=antibacterial+glaze+La2O3](https://patents.google.com/patent/CN105731801A/en?q=(antibacterial+glaze+La2O3)&patents=false&oq=antibacterial+glaze+La2O3) (дата обращения: 16.10.2024).
3. Патент № 105503162А Китай. Антибактериальная глазурь, содержащая экстракт традиционной китайской медицины : заявл. 30.12.2015 : опубл. 20.04.2016 / Huang Qunhao ; заявитель: Huang Qunhao. – URL: <https://patents.google.com/patent/CN105503162A/en?q=false&oq=page=1> (дата обращения: 16.10.2024).

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Лысенков А. Е., Шафеева М. В., Тришин Ю. Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург
e-mail: ae-lysenkov@mail.ru*

OBTAINING OF BETULINIC ACID SALTS

Lysenkov A. E., Shafeeva M. V., Trishin Yu. G.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

Активно изучаемые на протяжении последних десятилетий тритерпеноиды лупанового ряда представляют значительный интерес, что связано с широким спектром фармакологической активности этих соединений. В данной работе осуществлено получение солей бетулиновой [(3 β)-3-гидрокси-луп-20(29)-ен-28-овой] кислоты, одного из представителей этой группы природных веществ, которые могут найти применение в качестве лекарственных субстанций.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, соли карбоновых кислот, бетулин, производные бетулина, терпеноиды.

При рассмотрении строения лекарственных субстанций можно отметить, что в большинстве случаев они представляют собой конденсированные органические соединения, содержащие в своем строении различные функциональные группы, такие как карбонильная, карбоксильная и карбоксиамидная [1]. Этим требованиям отвечают флавоноиды, терпеноиды и другие природные биологически активные вещества, которые воздействуют, в частности, на коронавирусы при их попадании в организм [2].

Продукты природного происхождения считаются перспективными для разработки новых терапевтических препаратов с более высокой эффективностью, биосовместимостью, сниженными побочными эффектами и низкой стоимостью производства. Например, пентациклический тритерпеноид, бетулин **1** очень перспективен из-за его широкого спектра фармакологической активности и простого способа извлечения из коры березы, в которой содержание бетулина достигает 30 % [3]. Так, недавно было установлено, что олеогели, содержащие наночастицы ZnO, которые модифицированы бетулином и его производными, высоко эффективны при лечении ожоговых ран. Стоит подчеркнуть, что лечебный эффект обусловлен в данном случае, главным образом, наличием ионов цинка, а синергическое взаимодействие наночастиц ZnO и тритерпенов повышает лечебный эффект препарата [4].

В связи с этим для расширения числа потенциально активных фармацевтических субстанций на основе тритерпеноидов в настоящей работе осуществлен синтез новых производных бетулиновой кислоты **3**, содержащих ионы металлов, которые участвуют в жизнедеятельности организма человека: цинк (Zn), кальций (Ca) и медь (Cu).

Бетулиновая кислота **3** относится к числу наиболее физиологически активных производных бетулина **1**. В данной работе ее получили двухстадийным способом: путем первоначального окисления бетулина **1** реактивом Джонса в бетулиновую кислоту **2** с последующим восстановлением карбонильной группы у атома С(3) боргидридом натрия (схема 1).

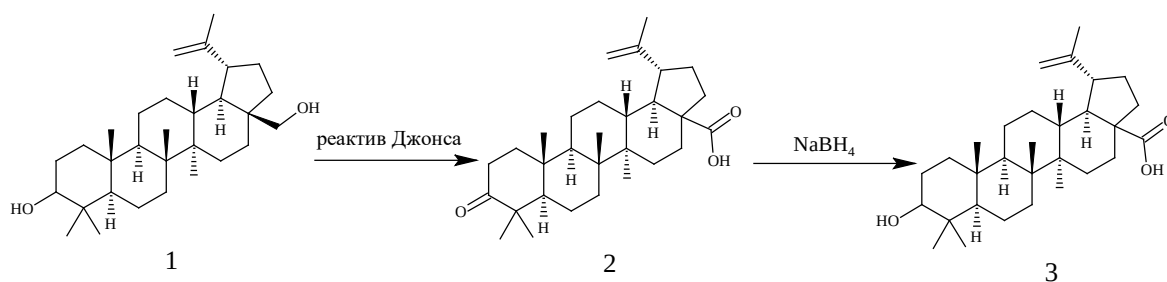


Схема 1 – Получение бетулиновой кислоты **3** из бетулина **1**

Цинковую соль бетулиновой кислоты **4** синтезировали взаимодействием бетулиновой кислоты с хлоридом цинка в соотношении 1:2. Реакцию проводили в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при нагревании (около 40 °С) в течение 2 ч. и при постоянном перемешивании (схема 2).

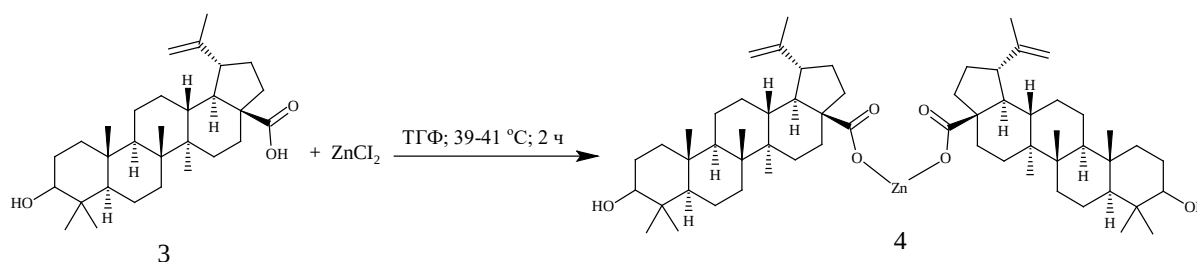


Схема 2 – Получение бетулината цинка **4** из бетулиновой кислоты **3**

Медную соль бетулиновой кислоты **5** получили взаимодействием бетулиновой кислоты с ацетатом меди в соотношении 1:1. Реакцию проводили в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при нагревании (около 40 °С) в течение 2 ч. и при постоянном перемешивании (схема 3).

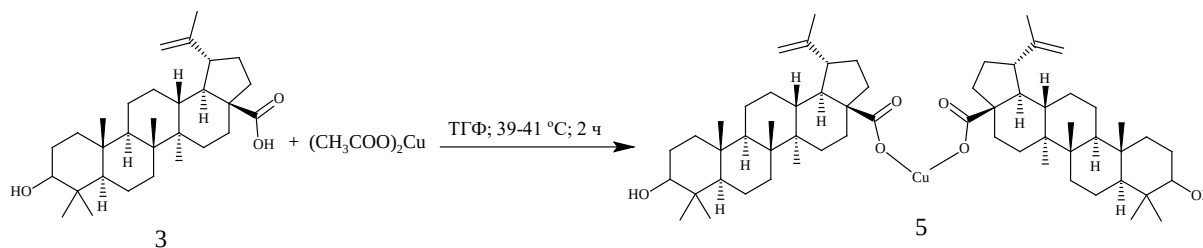


Схема 3 – Получение бетулината меди **5** из бетулиновой кислоты **3**

Условия получения кальциевой соли бетулиновой кислоты **6** реакцией с хлоридом кальция аналогичны условиям синтеза бетулината цинка **4** (схема 4).

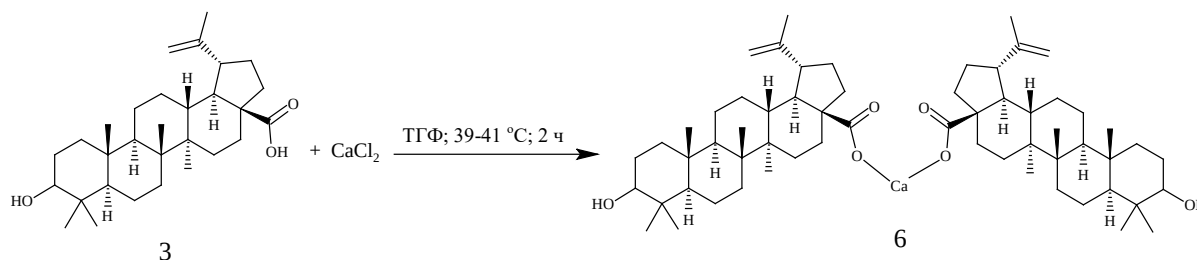


Схема 4 – Получение бетулината кальция **6** из бетулиновой кислоты **3**

Состав и строение впервые полученных солей **4-6** подтверждены элементным анализом и данными ИК спектроскопии.

Полученные соли бетулиновой кислоты могут быть использованы для создания новых заживляющих мазей, противоопухолевых пероральных препаратов и других лекарственных средств.

Библиографический список

1. Bharate, Sonali S. Carboxylic Acid Counterions in FDA-Approved Pharmaceutical Salts / Sonali S. Bharate // *Pharmaceutical Research*. – 2021. – Vol. 38. – pp. 1307–1326.
2. Zaporozhets, T. S. Biologically active compounds from marine organisms in the strategies for combating coronaviruses / T. S. Zaporozhets, N. N. Besednova // *AIMS Microbiology*. – 2020. – Vol. 6. – pp. 470–494.
3. Jaroszewski, B. Drug Delivery Systems of Betulin and Its Derivatives: An Overview / B. Jaroszewski, K. Jelonek, J. Kasperczyk // *Biomedicines*. – 2024. – Vol. 12. – 1168 p.
4. Melnikova, N. The New Pharmaceutical Compositions of Zinc Oxide Nanoparticles and Triterpenoids for the Burn Treatment / N. Melnikova, O. Vorobyova, A. Balakireva et al. // *Pharmaceuticals*. – 2020. – Vol. 13. – 207 p.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Люблянова В. А.

*Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург
e-mail: lyublyanova.spb.lera@yandex.ru*

CURRENT TRENDS IN COPPER EXTRACTION FROM MINING TAILINGS AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Lyublyanova V. A.

Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg

В работе представлены результаты анализа и систематизации данных современных направлений исследований в области извлечения меди из хвостов обогащения и техногенного сырья с применением флотационного и химического методов обогащения.

Ключевые слова: медные руды, флотационное обогащение, выщелачивание, химическое обогащение.

Минерально-промышленный комплекс – ключевой компонент мировой экономики, чья функциональность определяется эффективным использованием природных ресурсов. Интенсификация процессов добычи и переработки меди, а также увеличение ее потребления, обуславливает истощение богатых месторождений, что, в свою очередь, приводит к необходимости вовлечения в технологические циклы труднообогатимого сырья.

Комплексные медные руды – один из активно вовлекаемых в переработку видов медных руд, специфические характеристики данного сырья, такие как низкое содержание целевых компонентов, вариативность минералогического состава, тонкая вкрапленность и тесное взаимопрораствание ценных минералов с минералами пустой породы, могут обуславливать пониженную эффективность обогащения по сравнению с сульфидными медными рудами и приводить к значительным потерям ценных компонентов в хвостах, складываемых на хвостохранилищах и со временем образующих вторичные скопления ценных компонентов.

Разработка техногенных месторождений требует внедрения принципиально новых технологических решений, разработанных на основе научных исследований. Таким образом, переработка хвостов обогатительных фабрик является актуальным направлением исследований в области обогащения полезных ископаемых.

Целью данной работы является систематизация данных в области переработки медных хвостов обогащения и техногенного сырья для обоснования технологии извлечения ценных компонентов из техногенного медьсодержащего сырья.

Переработке техногенных отходов, в том числе хвостов обогащения, посвящено множество исследований, однако одними из наиболее распространенных являются методы флотационного обогащения и химического обогащения – выщелачивания, также применяются гравитационные и магнитные методы обогащения.

Переработка методом флотационного обогащения

Согласно данным [1], от 10 до 20 % меди представляет собой потери ценного компонента с хвостами обогащения. Для извлечения меди из хвостов требуется повторное измельчение, чтобы раскрыть тонкие сростки медных минералов. Полученные в результате измельчения частицы зачастую очень низкой крупности, что требует разработки технологий флотационного обогащения, позволяющего эффективно извлекать тонкие частицы. В работе

[1] рассматриваются возможности применения колонной флотации, флотации микро- и нано-пузырьками, а также методы, позволяющие увеличить размер частиц ценных минералов.

В ряде случаев минералогический и гранулометрический составы хвостов, поступающих на обогащение флотационными методами, не требуют применения специфических аппаратов, так, в работе [2] был получен черновой медный концентрат с содержанием меди 4,5 % и извлечением меди 66,54 % с применением комбинации собирателей – бутилового ксантогената калия и тионокарбамата в соотношении 1:1.

Одним из перспективных вторичных источников меди являются шлаки – отходы пирометаллургических процессов. По результатам проведенных исследований [3] наиболее высокие показатели извлечения были получены при следующей схеме: двухстадиальное дробление в конусных дробилках, додробливание в ИВВД; измельчение до крупности 70 % класса 0,045 мм с последующей флотацией.

При изучении возможности флотационного обогащения медных шлаков пирометаллургической фабрики в г. Бор, Сербия, [4] были рассмотрены два тионокарбамата – МХ980 и ТС1000, изопропиловый ксантогенат натрия, а также смесь каждого из них с изопропиловым ксантогенатом натрия. Получено, что при увеличении расходов тионокарбаматов увеличивались выход и извлечение меди в концентрат, однако снижалось ее содержание.

Переработка методом химического обогащения

В работе [5] применялся метод, при котором хвосты сначала подвергались гранулированию при помощи серной кислоты, а затем кучному выщелачиванию. После гранулирования к хвостам добавлялись окислители в виде ионов Fe^{3+} и NO_2^- . Проведенные эксперименты показывают принципиальную возможность использования сернокислотной грануляции в качестве метода предварительной обработки перед последующим кучным выщелачиванием. Также существуют технологии выщелачивания шахтных хвостов и хвостов флотации при помощи технологии «жидкостная экстракция – электроэкстракция» и высокого давления [6].

Поскольку запасы меди в земной коре относятся к не возобновляемым ресурсам, а спрос на данный металл продолжает превышать предложение, важной является разработка технологий, позволяющих добывать медь из различных отходов, таких как электронные платы, кабели, шлаки, отработанные катализаторы и т.д.

Стоит отметить, что процессы выщелачивания меди из реальных руд различных месторождений не всегда являются экономически целесообразными ввиду большого расхода серной кислоты на тонну руды. Так, в работе [7] авторами показано, что месторождения, которые на сегодняшний день вовлекаются в гидрометаллургическую переработку, а также отвалы уже разрабатываемых месторождений содержат в своем минералогическом составе большое количество примесей, которые затрудняют процессы сернокислотного выщелачивания. Минералами, адсорбирующими на себе серную кислоту, могут быть различные соединения кальция, например, кальциты и доломиты. Также при определенных условиях кальциты и силикаты могут выступать в роли сорбентов ионов меди, полученных в результате выщелачивания.

Таким образом, развитие технологий, позволяющих перерабатывать техногенные отходы, содержащие медь – является востребованной задачей. Основными способами переработки медных хвостов обогащения являются флотационные методы, методы химического обогащения – выщелачивание, а также их комбинации, при этом выбор технологии обусловлен индивидуальными характеристиками сырья, а также требованиями к конечному продукту.

Библиографический список

1. Bilal, M., Park, I., Hornn, V., Ito, M., Hassan, F. U., Jeon, S., & Hiroyoshi, N. The Challenges and Prospects of Recovering Fine Copper Sulfides from Tailings Using Different

Flotation Techniques: A Review // Minerals. – 2022. – Vol. 12, № 5. – 586 p. – DOI:10.3390/min12050586.

2. Semushkina L.V., Tussupbayev N.K., Turysbekov D.K., Narbekova S.M., Kaldybayeva Zh.A. Flotation processing of copper-containing technogenic raw materials using a composite flotation reagent // Complex Use of Mineral Resources. – 2023. – Vol. 324, № 1. – pp. 34–42. – DOI: 10.31643/2023/6445.05.

3. Turakhodjaev N., Tashbulatov Sh., Chorshanbiev Sh. Technologies for extraction of copper from copper slag by flotation // International Journal of Mechatronics and Applied Mechanics. – 2022. – Iss. 11. – pp. 45–51. – DOI: 10.17683/ijomam/issue11.6.

4. Štirbanović, Z., Urošević, D., Đorđević, M., Sokolović, J., Aksić, N., Živadinović, N., & Milutinović, S. Application of Thionocarbamates in Copper Slag Flotation // Metals. – 2022. – Vol. 12, № 5. – 832 p. – DOI:10.3390/met12050832.

5. Goryachev, A., Svetlov, A., Kompanchenko, A., Makarov, D. Sulfuric Acid Granulation of Copper—Nickel Ore Tailings: Leaching of Copper and Nickel in the Presence of Sulfide Oxidation Activators // Minerals. – 2022. – Vol. 12, № 2. – 129 p. – DOI:10.3390/min12020129.

6. Godirilwe, L. L., Haga, K., Altansukh, B., Takasaki, Y., Ishiyama, D., Trifunovic, V., Avramovic, L., Jonovic, R., Stevanovic, Z., Shibayama, A. Copper recovery and reduction of environmental loading from mine tailings by high-pressure leaching and sx-ew process // Metals. – 2021. – Vol. 11, № 9. – 1335 p. – DOI:10.3390/met11091335.

7. Koizhanova, A.; Kenzhaliyev, B.; Magomedov, D.; Kamalov, E.; Yerdenova, M.; Bakrayeva, A.; Abdyldayev, N. Study of Factors Affecting the Copper Ore Leaching Process. // ChemEngineering. – 2023. – Vol. 7, № 54. – DOI:10.3390/chemengineering7030054.

Научный руководитель: зав. каф. ОПИ, д.т.н., профессор Александрова Т. Н.

СТОЧНЫЕ ВОДЫ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мазурик Д. И., Дягилева А. Б.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
mazurikdi@mail.ru

WASTEWATER AS A RAW MATERIAL FOR OBTAINING TARGET COMPOSITIONS

Mazurik D. I., Dyagileva A. B.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

Исследованы качественные характеристики сточных вод, образующихся от процессов деревопереработки. Критерием оценки при подготовке композиций биополимеров являются химические свойства этих композиций. Установлено, что определенные водные потоки сточных вод деревоперерабатывающей отрасли могут быть выбраны для планированного эксперимента с последующим переводом их в категорию «жидкие побочные продукты» при специальной подготовке для целевого использования в системе разработки мероприятий по охране окружающей среды.

Ключевые слова: деревоперерабатывающая отрасль, сточные воды, интегральные показатели, композиции биополимеров, токсичность.

Технология переработки вторичных отходов, в том числе жидких, является практически продолжением химической переработки биомассы древесины. Комплексный подход по обращению с жидкими отходами от производственных процессов с выделением из них целевых продуктов является одним из важных условий реализации принципов циркулярной экономики. Деревоперерабатывающая отрасль тесно связана с механической и химической переработкой растительного сырья, в результате этого при химико-технологических процессах происходит образование специфических водных потоков от разных стадий производства. Наиболее значимой для отрасли проблемой является уменьшение воздействия на окружающую среду и снижение соответствующих объемов сточных вод с получением ценных компонентов, которые недостаточно эффективно используются на большинстве промышленных площадок. Традиционно образующиеся водные потоки рекомендуется отправлять на локальную очистку [1] и далее отводить на внеплощадочные очистные сооружения, где они подвергаются усреднению и дальнейшим стадиям обработки в системе биологической очистки. Если рассматривать качественный состав отводящих потоков от технологических процессов, они являются многокомпонентными с различной химической природой и свойствами [2], в зависимости от исходного сырья и применяемых дополнительных компонентов. Для разработки технологических решений для целевого их использования необходимо провести ранжирование этих потоков по объему образования и качественным характеристикам. В связи с этим целью данной части работы являлось исследование качественных характеристик специфических водных потоков по ряду интегральных показателей. В качестве примера в таблице приводятся усредненные данные одного из объектов исследования локального водного потока ряда предприятий от древесно-подготовительного цеха. Преимуществом данного процесса мокрой окорки древесины является то, что в нем не применяются дополнительные реагенты. Для получения «стандартного» потока и придания ему товарных свойств необходимо знать качественные его характеристики и ряд свойств. Сам поток содержит в своем составе биологически активные и органические вещества, которые играют

важную роль в характеристике получаемой композиции для дальнейшего целевого использования.

Таблица – Качественный состав сточных вод от процесса окорки древесины по интегральным показателям

Показатель	Единицы измерения	Значение
рН	единицы рН	4,2 ±0,1
Окислительно-восстановительный потенциал	mV	136,7±0,5
Взвешенные вещества	мг/л	300±2
БПК ₅	мгО ₂ /л	1250±5
Насыщенность кислородом	мг/л	9,3±0,3
ХПК	мгО ₂ /л	1840±3
Сухой остаток	г	162±0,2
Вязкость	мм ² /с	45

Интегральные показатели (табл. 1) можно принять как исходные данные для оценки возможного использования. Для получения композиции биополимеров для целевого использования необходима специальная подготовка, т.к. в ряде случаев они могут обладать токсичностью [3]. Показатели ХПК, БПК₅, насыщенность кислородом дают представление о содержании легко- и трудноокисляемых органических веществах, которые позволят учитывать динамику их изменения при использовании.

Таким образом, специфичные водные промышленные композиции являются потенциальным сырьем для получения новых продуктов. Исследованные композиции представляют собой многокомпонентную систему и требуют комплексных исследований с применением планированного эксперимента по ряду интегральных показателей для сертификации их как вторичные продукты.

Библиографический список

1. ИТС 1-2022 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям целлюлозно-бумажное производство. – М.: Бюро НДТ, 2022. – URL: https://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1858&etkstructure_id=1872 (дата обращения: 10.03.2025).
2. Характеристика качества локальных сточных вод сульфатного производства волокнистых полуфабрикатов / К. Г. Боголицын, Е. А. Москалюк, Н. М. Костогоров [и др.] // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2021. – Вып. 234. – С. 232–249.
3. Химический состав и токсичность сточных вод производства химико-термомеханической массы / Н. Е. Манвелова, Е. Г. Сергиенко, И. Т. Чениб [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 795–799.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АЗОТНОКИСЛОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Мазухина С. И.¹, Максимова В. В.^{1,2}, Дрогобужская С. В.³

¹Институт проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

²Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики
Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты
e-mail: simazukhina@mail.ru

THE EFFECT OF NITRIC ACID LEACHING AND VISCOSITY REDUCTION PARAMETERS ON THE EXTRACTION OF REE FROM ENRICHMENT TAILINGS

Mazukhina S. I.¹, Maksimova V. V.^{1,2}, Drogobuzhskaya S. V.³

¹Institute of North Industrial Ecology Problems, KSC RAS, Apatity

²The Laboratory of Nature-like Technologies and Technospheric Safety of the Arctic of the Center
for Nanomaterial Science, KSC RAS, Apatity

³Tananaev Institute of Chemistry, KSC RAS, Apatity

Изучено взаимодействие отходов обогащения редкометалльных руд Кольского полуострова со слабыми растворами азотной кислоты в рамках экспериментальных исследований и термодинамического моделирования. Получены данные по ингибированию гелеобразования за счет добавления NaOH, содержанию в растворе целевых компонентов, изменению содержания кремния и распределению преобладающих форм металлов в разбавленных растворах.

Ключевые слова: выщелачивание, азотнокислотные растворы, редкоземельные элементы, хвосты обогащения, планирование эксперимента, термодинамическое моделирование.

Технологически сложной задачей является извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) из техногенного минерального сырья с последующим их разделением. В многокомпонентных растворах поведение как целевых РЗЭ, так и порообразующих и примесных элементов определяется не столько их общим содержанием в отходах обогащения, сколько распределением элементов внутри конкретных минеральных зерен, а также кислотностью среды и анионным фоном [1, 2].

Анализ существующих технологических подходов к переработке комплексных руд, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), и их отходов выявил, что большинство методов, предложенных как отечественными, так и зарубежными исследователями, основано на использовании концентрированных кислот для вскрытия материала. Применение концентрированных кислот приводит к загрязнению окружающей среды, в частности, водных и почвенных ресурсов. Кроме того, для растворения некоторых минералов требуется добавление окислителей, что усложняет и удорожает процесс. Еще одна проблема заключается в неселективности кислот. Они растворяют не только РЗЭ, но и другие элементы, что затрудняет последующее разделение и очистку целевых продуктов. В связи с этим, необходимо разрабатывать специальные методы для удаления примесей, что увеличивает стоимость производства.

Однако отходы переработки лопаритовых руд, характеризующиеся сложным химическим и минеральным составом, высокой концентрацией силикатной составляющей и

значительным содержанием РЗЭ цериевой группы, требуют иных, более щадящих, подходов. В связи с этим возникает актуальная задача оптимизации процесса выщелачивания при низких температурах и в слабокислых средах. Такой подход позволит разработать экологически и экономически сбалансированное технологическое решение для вовлечения РЗЭ-содержащих отходов в повторную переработку.

Объектом данного исследования были хвосты обогащения Ловозерского ГОКа.

В составе хвостов обогащения преобладающими минералами являются:

- нефелин (Na, K) AlSiO_4 (62,2 %),
- полевые шпаты (Na, K) AlSi_3O_8 (16,5 %),
- эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ (18,7 %).

Остаточное содержание лопарита в текущих хвостах обогащения в среднем составляет от 0,45 до 0,94 %. Содержание РЗЭ в средней пробе хвостов составило 0,55 %, в том числе 0,14 % лантана и 0,27 % церия. Исследование проводилось на отходах обогащения текущего производства, характеризующихся высоким содержанием шламистой фракции.

Применение гидрометаллургических методов переработки таких отходов осложняется проблемами, связанными с образованием кремнегеля в процессе разложения силикатов. В связи с этим, необходима предварительная подготовка сырья, направленная на изменение его физико-химических свойств, повышение проницаемости и снижение доли тонкодисперсных фракций.

Для изучения процесса азотнокислотного выщелачивания хвостов лопаритовых руд была проведена серия лабораторных экспериментов. Эксперименты проводились при соотношении твердой и жидкой фаз 1:10, с варьированием температуры смеси (20, 40, 60°C) и концентрации азотной кислоты (0,8, 1,6 и 2,4 М HNO_3). Время перемешивания составляло 120 минут для каждого опыта.

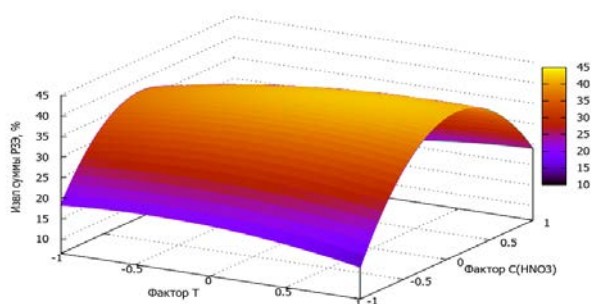
В ходе экспериментов контролировалась кинематическая вязкость пульпы, как показатель, влияющий на фильтрацию. Для предотвращения быстрого гелеобразования, которое могло бы затруднить процесс фильтрации, в смесь добавлялся NaOH. После завершения процесса выщелачивания, раствор фильтровали и анализировали на содержание редкоземельных элементов на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

Планирование эксперимента и обработку полученных данных осуществляли с использованием программного комплекса PlanExp. Данный программный комплекс предназначен для расчета матрицы планирования и анализа результатов трехфакторного планирования эксперимента типа В-D13, что позволило оптимизировать условия выщелачивания и определить наиболее значимые факторы, влияющие на извлечение редкоземельных элементов.

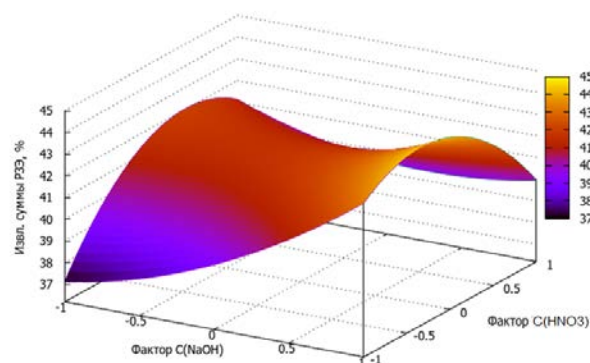
В ходе эксперимента провели оценку кинематической вязкости, как показателя фильтрации, с добавкой NaOH для ингибирования быстрого гелеобразования. Кинематическую вязкость определяли как отношение динамической вязкости к плотности среды, что характеризует текучесть жидкости. Результаты эксперимента представлены в таблице. Получены следующие оптимальные условия проведения азотнокислотного выщелачивания с минимумом кинематической вязкости:

- температура от 40,0 до 50 °C,
- концентрация $\text{C}(\text{HNO}_3)$ – от 1,6 до 1,86 моль/л.

Кроме того, определены зависимости суммарного извлечения РЗЭ для случаев с добавлением ингибитора гелеобразования и без него. Результаты представлены на рисунке 1 а, б.



а



б

Рисунок 1 – Зависимость суммарного извлечения РЗЭ:
а – от Т и $C(\text{HNO}_3)$ без добавления NaOH ; б – от $C(\text{NaOH})$ и $C(\text{HNO}_3)$ при $T\ 40^\circ\text{C}$

При $T:Ж=1:10$ добавление – порядка 1 моль/л NaOH – способствует снижению вязкости и увеличению текучести продуктивного раствора. Проведение эксперимента при высоких температурах соразмерно уменьшает время гелеобразования и ведет к более быстрому застыванию раствора. При значительном гелеобразовании растворение минеральных зерен блокируется слоем гидратированного кремнезема. При низких температурах и небольшом содержании кислоты начинает преимущественно растворяться нефелин. Из РЗЭ-содержащих минералов воздействию подвергается небольшое количество эвдиалита, растворение зерен которого затрудняется за счет гидратированного кремнезема. Лопарит и эгирин подвергаются незначительному воздействию.

Для дальнейшего рассмотрения процесса перехода РЗЭ в раствор было проведено термодинамическое моделирование системы с использованием программного комплекса «Селектор» [1]. Описание условий эксперимента и сравнение результатов эксперимента и модели представлено в таблице.

Таблица – Результаты эксперимента

Параметры эксперимента				Эксперимент, мг/л			Моделирование, мг/л		
Номер опыта	NaOH , моль/л	T , $^\circ\text{C}$	HNO_3 , моль/л	La	Ce	Nd	La	Ce	Nd
1	0	20	0,8	39,50	70,96	21,99	47,56	90,21	28,31
2	0,2	20	0,8	38,68	68,45	21,46	47,41	89,92	28,22
3	0	60	0,8	27,84	51,20	15,67	30,07	57,04	17,90
4	0	20	2,4	43,93	86,35	29,99	47,56	90,21	28,31
5	0	43,8	1,752	40,75	77,03	25,70	47,56	90,20	28,31
6	0,12	20	1,752	42,76	79,68	26,01	40,29	76,42	23,98
7	0,12	43,8	0,8	30,28	55,65	17,46	30,02	56,94	17,87
8	0,07	60	2,4	43,98	85,19	30,24	53,07	100,66	31,59
9	0,2	34,2	2,4	38,32	74,50	25,98	52,93	100,39	31,51
10	0,2	60	1,368	39,90	75,59	25,05	49,22	93,34	29,29

Результаты моделирования при указанных температурах и концентрациях азотной кислоты показали переход в раствор всех элементов, содержащихся в образцах и их формы: Al^{3+} , SiO_2 , Zr^{4+} , LaNO_3^{2+} , CeNO_3^{2+} , NdNO_3^{2+} , UO_2^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , HSeO_3 . Изменение концентраций Al^{3+} и SiO_2 в растворе указывает на процесс разложения алюмосиликатов, из-за чего происходит гелеобразование. Повышение концентрации кислоты оказывает существенное влияние на процесс выщелачивания РЗЭ. Количество нитратов РЗЭ

(La, Ce, Nd) в растворе закономерно изменяется в зависимости от доли породы, вступившей в реакцию.

При этом применение термодинамического моделирования позволило рассмотреть переход в раствор кремния, затрудняющего выщелачивание ценных компонентов за счет образования слоя гидратированного кремнезема. Результаты представлены на рисунке 2.

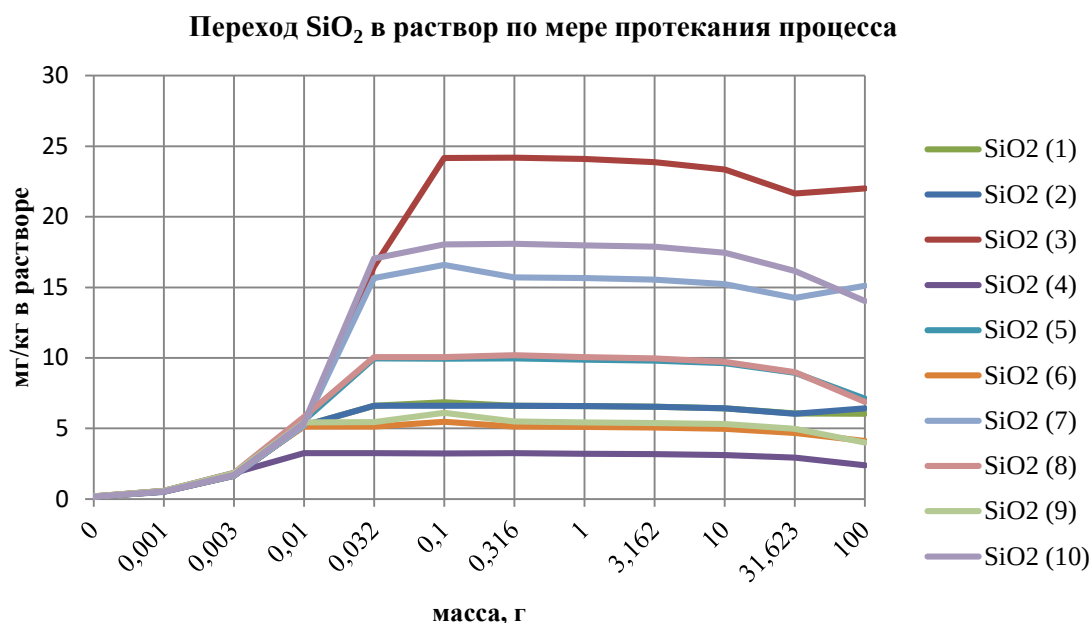


Рисунок 2. – Изменение содержания растворенного кремния в растворах выщелачивания (в скобках указан номер опыта)

Таким образом, по результатам исследования были определены оптимальные параметры азотнокислотного выщелачивания РЗЭ-содержащих хвостов в диапазоне 20-60 °С и концентрации азотной кислоты – 0,8, 1,6 и 2,4 М HNO₃, определено влияние ингибирующей добавки, рассмотрен переход кремния в раствор. Полученные результаты применимы для разработки низкотемпературных ресурсосберегающих технологий извлечения РЗЭ из складированных горнопромышленных отходов с высоким содержанием силикатов.

Разработка альтернативных методов с использованием менее агрессивных реагентов снизит негативное воздействие на окружающую среду, упростит технологический процесс и повысит экономическую привлекательность переработки отходов добычи РЗЭ. Такой подход будет способствовать устойчивому развитию отрасли и рациональному использованию ресурсов.

Библиографический список

- 1 Лихошерст А. Е., Почиталкина И. А., Филенко И. А. Извлечение редкоземельных элементов из фосфатного сырья // Успехи в химии и химической технологии. 2022. – № 4 (253). – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/izvlechenie-redkozemelnyh-elementov-iz-fosfatnogo-syrya> (дата обращения: 19.03.2025).
- 2 Юшина Т. И., Петров И. М., Гришаев С. И., Черный С. А. Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья // ГИАБ. – 2015. – № 1. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obzor-rynka-rzm-i-tehnologiy-pererabotki-redkozemelnogo-syrya> (дата обращения: 19.03.2025).

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРААЗАЦИКЛОТЕТРАДЕКА-(ОКТАДЕКА-, ДОКОЗА-) ДИЕНОВ
С ГАЛОГЕНАНГИДРИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК МЕТОД
СИНТЕЗА АЦИЛПРОИЗВОДНЫХ ДИАЗЕПИНА, ДИАЗОНИНА,
ДИАЗАЦИКЛОУНДЕКАНА**

Михайлов В. В.¹, Мелькова Д. А.^{1,2}, Анисимова Н. А.^{1,2}

¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий
и дизайна, Санкт-Петербург
e-mail: valeriy-mikhailov@yandex.ru

**THE INTERACTION OF C-ALKYL SUBSTITUTED
TETRAAZACYCLOTETRADECA (OCTADECA, DOCOSE) DIENES
WITH CARBOXYLIC ACID HALIDES AS A METHOD
FOR THE SYNTHESIS OF ACYL DERIVATIVES OF DIAZEPINE,
DIAZONIN, AND DIAZACYCLOUNDECANE**

Mikhailov V. V.¹, Melkova D. A.^{1,2}, Anisimova N. A.^{1,2}

¹Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg

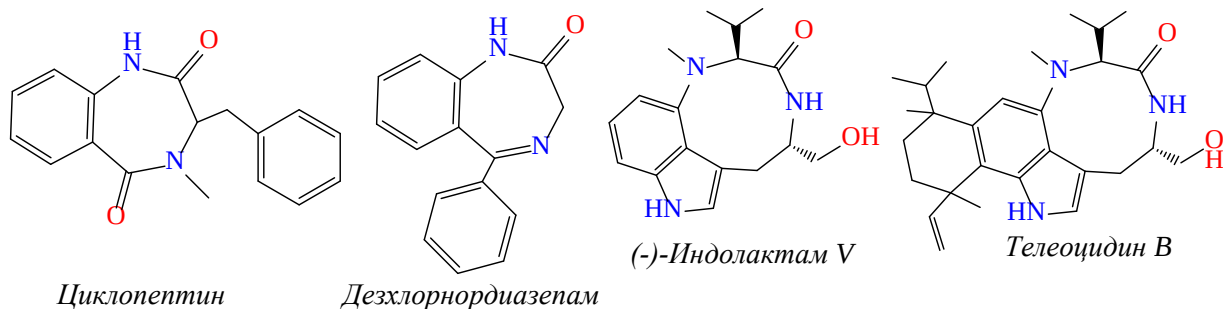
²Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

Изучены реакции 14-ти, 18-ти и 22-членных азамакроциклов с хлорангидридами уксусной и бензойной кислот, приводящие к образованию соответствующих С- и N-ацилпроизводных диазепинов, диазонинов и диазациклоундеканов. Состав и строение полученных соединений установлены с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и двумерных гетероядерных экспериментов ЯМР ¹H-¹³C НМВС, ¹H-¹H COSY и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: азамакроциклические соединения, хлорангидриды карбоновых кислот, диазепины, диазонины, диазациклоундеканы.

Известно, что средние азотсодержащие циклы (диазепины, диазонины) являются структурными фрагментами природных соединений (циклопентин, дезхлорнордиазепам, алкалоиды индолактама и телеоцидин) и проявляют противосудорожную, противомикробную, гипотензивную активность [1, 2]. Синтетические представители, такие как бензодиазепин, являются структурной основой лекарственных препаратов (Медазепам, Диазепам), обладающих седативным, снотворным, анксиолитическим и миорелаксирующим эффектами. Биологическую активность проявляют и бензодиазонины; они являются активаторами протеинкиназы С и обладают гипотензивным эффектом, что делает возможным их использование в качестве лекарственных препаратов против болезни Альцгеймера [3-5]. Таким образом, интерес к синтезу азотсодержащих ненасыщенных циклов является актуальным направлением современного органического синтеза (рис. 1).

Природные бензодиазепины и -дiazонины



Синтетические бензодиазепины и -дiazонины

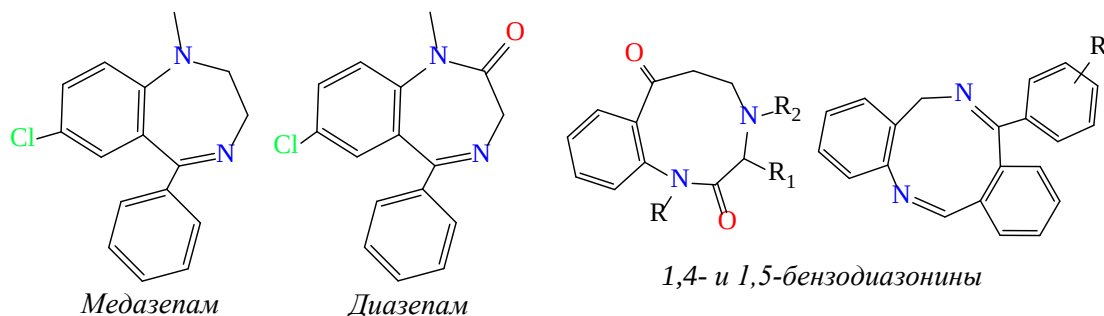


Рисунок 1 – Представители бензодiazепинов и -дiazеонинов

Предлагаемый нами метод синтеза ацилированных средних ненасыщенных азотсодержащих циклов ряда diaзепина, diaзониина, diaзациклоундекана является удобным, доступным и весьма эффективным. В основе этого метода лежит предварительное получение C-алкилированных 14-ти, 18-ти и 22-членных азамacroциклических соединений путем взаимодействия ацетона с соответствующими диаминами (1,2-диаминоэтан, 1,4-диаминобутан, 1,6-диаминогексан) [6]. Далее полученные исходные азамacroциклы **1-3** вводились в реакцию с хлорангидридами карбоновых кислот при комнатной температуре в растворе бензола в течение 24 ч. Реакция сопровождалась расщеплением исходных азамacroциклов **1-3** и завершалась образованием соответствующих N- и C-ацилзамещенных diaзепинов **4-7**, diaзонинов **8-11**, diaзациклоундеканов **12-14** (рис. 2). Формирование меньших по размеру азотсодержащих циклов (diaзепинов, diaзонинов, diaзациклоундеканов) можно объяснить действием образующегося в результате реакции хлороводорода на азометиновые связи macroциклов **1-3**.

Получение двух видов N- и C-ацилпроизводных diaзепинов, diaзонинов, diaзациклоундеканов, вероятно, осуществляется по типу нуклеофильного замещения (S_N) атома галогена хлорангидрида. Роль нуклеофильного центра в первом случае выполняет атом азота аминогруппы азамacroцикла, а во втором – карбанион, образующийся за счет метильной группы у азометинового фрагмента ($\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$). Далее N- и C-ацилированные азамacroциклы под действием выделяющейся в ходе реакции соляной кислоты подвергаются кислотному гидролизу по обоим азометиновым фрагментам, завершающемуся образованием соответствующих аминокетонов. Последние, в свою очередь, вступают во внутримолекулярную циклизацию по типу реакции AdN, что и приводит к формированию соответствующих N- и C-ацилзамещенных 7-ми, 9-ти и 11-членных циклов.

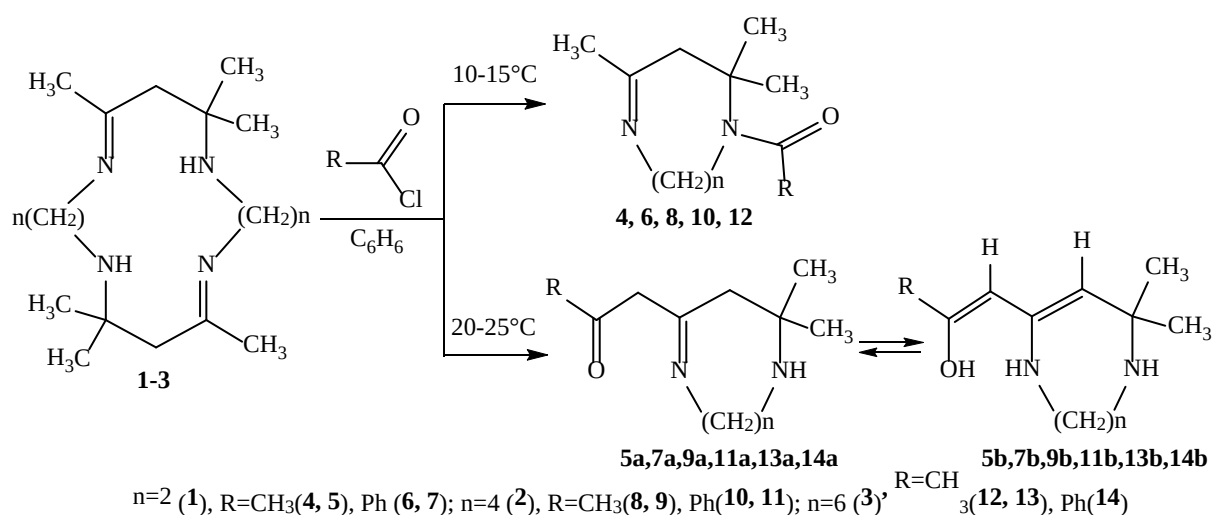


Рисунок 2 – Взаимодействие азамacroциклов **1-3** с хлорангидридами карбоновых кислот

Полученные N-ацилпроизводные **4,6,8,10,12** не растворимы в хлороформе, но хорошо растворимы в воде, метаноле и ДМСО; C-ацилпроизводные **5,7,9,11,13,14** вещества, растворимые в хлороформе.

В целом нами отмечено, что увеличение размера исходного цикла **1-3** приводит к преимущественному образованию соответствующих C-ацилпроизводных. Показано, что наиболее устойчивой для N-ацилпроизводных является иминная форма, тогда как для C-ацилпроизводных – енол-енаминная, которая формируется за счет имин-енаминной перегруппировки и стабилизируется образованием внутримолекулярной водородной связи.

Таким образом, исследуемая нами реакция 14-ти, 18-ти, 22-х членных азамacroциклов с хлорангидридами карбоновых кислот может быть предложена в качестве удобного и доступного метода синтеза средних ненасыщенных азотсодержащих циклов ряда diazepина, diazonина, diazaundekана.

Библиографический список

1. Sand P., Kavvadias D., Feineis D., Riederer P., Schreier P., Kleinschnitz M., Czygan F.C., Abou-Mandour A., Bringmann G., Beckmann H. // European Archives of Psychiatry and Clinical Neuroscience. – 2000. – Vol. 250. – № 4. – 194 p.
2. Novanna M., Kannadasan S., Shanmugam P. Tetrahedron Letters // Tetrahedron Letters. – 2019. – Vol. 60. – № 43. – 151163 p.
3. Das S., Dutta A. // Heterocycles. – 2016. – Vol. 92. – № 4. – 701 p.
4. Harita P.A.N.V., Kumar P.S., Guduru S.K.R., Ravula P., Chandra J.N.N.S. // EXCLI J. – 2017. – Vol. 16. – 1090 p.
5. McDonald I.M., Dunstone D.J., Kalindjian S.B., Linney I.D., Low C.M.R., Pether M.J., Steel K.I.M., Tozer M.J., Vinter J.G. // Journal of Medicinal Chemistry. – 2000. – Vol. 43. – № 19. – 3518 p.
6. Анисимова, Н. А. синтез азамacroциклических соединений циклоконденсацией алифатических α,ω -диаминов с ацетоном / Н. А. Анисимова, Е. И. Христофорова, Ю. Г. Тришин // ЖОХ. – 2016. – Т. 86, № 9. – С. 1482–1486.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРОГОВ КОАГУЛЯЦИИ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ЗОЛЯ ЙОДИДА СЕРЕБРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ С ЧАСТОТОЙ 1 МГц

Моргунова О. В., Павлова У. Н., Павлова Е. Ю., Белаев А. П.

*Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации, кафедра физической
и неорганической химии, Санкт-Петербург
e-mail: morgunova.olga@spcpi.ru*

CHANGES IN COAGULATION THRESHOLDS AND PARTICLE SIZES OF SILVER IODIDE SOL UNDER THE INFLUENCE OF AN ALTERNATING ELECTROMAGNETIC FIELD WITH A FREQUENCY OF 1 MHz

Morgunova O. V., Pavlova U. N., Pavlova E. Yu., Belyaev A. P.

*Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Department
of Physical and Inorganic Chemistry, Saint Petersburg*

Проведено исследование влияния электромагнитного поля частотой 1 МГц на пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядными электролитами и средний размер частиц. При обработке переменным электромагнитным полем вне зависимости от формы используемого электрода средний радиус частиц увеличивается, а пороги коагуляции уменьшаются – устойчивость золя падает.

Ключевые слова: золь, иодид серебра, устойчивость, пороги коагуляции, средний размер частиц.

Антисептические свойства серебра использовались еще с начала XIX века в лекарственных средствах. Галогениды серебра могут применяться как антисептик в медицине. При использовании малорастворимых галогенидов серебра нужны либо дополнительные «носители», либо возможно использование в виде золя. Так как антисептическое действие оказывают именно ионы серебра, использование золь позволяет контролировать количество этих ионов и избежать токсичного действия самого серебра [1]. Для золя, как и для любой дисперсной системы, важной характеристикой является его устойчивость, на которой сказываются изменение температуры, введение электролитов, механическое воздействие, воздействие полями (ультразвуком и электромагнитным полем). В работе «Исследование влияния электромагнитного поля на седиментационную и агрегативную устойчивость золя йодида серебра» изучается влияние электромагнитного поля частотой 180–270 МГц на кинетику образования и устойчивость золь йодида серебра по параметрам светорассеяния, электрокинетического потенциала и размерам частиц. Это исследование показало, что при обработке золя становятся более устойчивыми [2]. В данной работе используется электромагнитное поле куда меньшей частоты (1 МГц, сила тока = 0,23 А, напряжение = 15,7 В) и приготовленный аналогичным образом отрицательно заряженный золь йодида серебра [2, 3]. Для оценки устойчивости золя йодида серебра используются пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядными ионами-коагуляторами и средний размер частиц золя, определенный по уравнению Геллера [4] из зависимости оптической плотности от длины волны в диапазоне 300–400 нм, где отсутствует поглощение света, обусловленное окраской золя.

Основной целью данной работы является исследование влияния электромагнитного поля более низких частот на устойчивость золя йодида серебра. Для золя йодида серебра характерно уменьшение устойчивости из-за коагуляции частиц с течением времени, которое замедляется через сутки после приготовления золя (рис. 1).

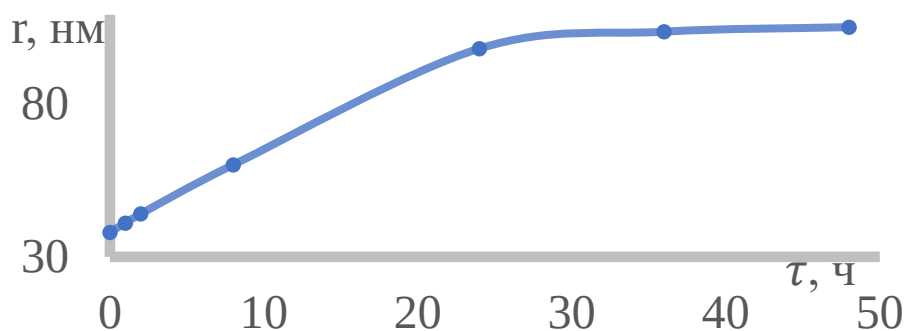


Рисунок 1 – Изменение среднего радиуса частиц золя иодида серебра во времени

Для оценки влияния обработки электромагнитным полем на пороги коагуляции свежеприготовленный золь делился на 2 порции. Первая порция находилась без обработки, а вторая непрерывно обрабатывалась переменным электромагнитным излучением. Отбирались пробы в разные промежутки времени для определения порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядными ионами-коагуляторами. Как видно из таблицы 1, обработка уменьшает устойчивость золя к воздействию электролитов: при длительной обработке пороги коагуляции уменьшаются на 30 %.

Таблица 1 – Изменение порогов коагуляции золя при разной длительности обработки электромагнитным полем

Время наблюдения /обработки	Порог коагуляции на примере однозарядного иона-коагулятора для золя без обработки	Порог коагуляции на примере однозарядного иона-коагулятора для золя с обработкой	Уменьшение порога коагуляции в %
30 минут	$0,56 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,02$	-7,1%
1 час	$0,56 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,02$	-28,5%
2 часа	$0,4 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,02$	-30 %

В ЭМАП-171 (Электромагнитно-акустическом преобразователе) использовались два типа электродов (рис. 2). Согласно таблице 2 применение различных электродов не сказывается на результатах изменения порогов коагуляции и размеров частиц.

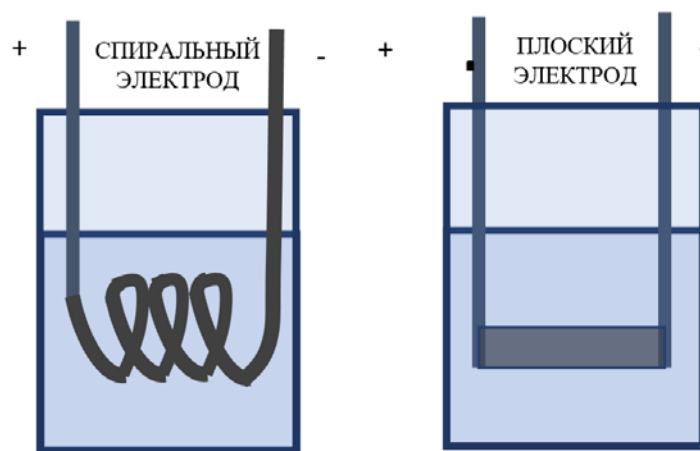


Рисунок 2 – Два типа используемых электродов

Таблица 2 – Сравнение изменений размеров средних радиусов частиц и порогов коагуляции на примере однозарядного электролита, произошедших за час для двух видов электродов.

Спиральный электрод		Плоский электрод	
Радиус частиц до обработки, нм	48,8	Радиус частиц до обработки, нм	48,7
Радиус частиц после обработки в течение часа, нм	55,7	Радиус частиц после обработки в течение часа, нм	55,7
Изменение радиуса, в %	+14%	Изменение радиуса, в %	+14%
Порог коагуляции до обработки, моль/л	0,56±0,02	Порог коагуляции до обработки, моль/л	0,44±0,02
Порог коагуляции после обработки в течение часа, моль/л	0,4±0,02	Порог коагуляции после обработки в течение часа, моль/л	0,31±0,02
Изменение порога коагуляции, в %	-28,5%	Изменение порога коагуляции, в %	-29,5%

При обработке электромагнитным полем с частотой 1 МГц средний радиус частиц увеличивается, а пороги коагуляции уменьшаются – устойчивость золя падает. Использование переменным различных электродов никак не влияет на результат обработки. Согласно работе «Исследование влияния электромагнитного поля на седиментационную и агрегативную устойчивость золя йодида серебра» и проведенным исследованиям существуют оптимальные частотные параметры электромагнитного поля, увеличивающие устойчивость золя [2, 5], а при других значениях она даже может падать, в связи с чем актуальна задача по определению оптимальных параметров электромагнитного поля.

Библиографический список

1. Препараты серебра: вчера, сегодня, завтра / А. Б. Щербаков, Г. И. Корчак, Е. В. Сурмашева [и др.] // Фармацевтический журнал. – 2006. – № 5. – С. 45–57.
2. Исследование влияния электромагнитного поля на седиментационную и агрегативную устойчивость золя йодида серебра / И. Е. Стась, Л. Ю. Репейкова, Б. П. Шипунов, С. В. Богачева // Известия Алтайского государственного университета. – 2011. – № 3. – С. 159–162. – URL: <https://izvestia.asu.ru/2011/3-2/chem/TheNewsOfASU-2011-3-2-chem-08.pdf> (дата обращения: 15.02.2025).
3. Беляев, А. П. Физическая и коллоидная химия. Руководство к практическим занятиям: учеб. пособие / под ред. А. П. Беляева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ГЭОТАР-Медиа. – 2021. – 368 с. – ISBN 978-5-9704-5734-4. – URL: <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970457344.html> (дата обращения: 31.03.2025). – Режим доступа: ЭБС «Консультант студента».
4. Оценка применимости фотометрического метода для определения размера везикул ниосомальной дисперсии / Е. И. Дискаева, И. А. Базиков, О. В. Вечер [и др.] // Медицинский вестник Северного Кавказа. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 108–110. – URL: doi.org/10.14300/mnnc.2018.13030 (дата обращения: 31.03.2025).
5. Стась, И. Е. Физико-химические закономерности эволюции коллоидных наносистем в жидкой дисперсионной среде под влиянием электромагнитных полей : монография / И. Е. Стась, Л. Ю. Репейкова. – Барнаул: Издательство Алтайского университета, 2013. – 99 с.

ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ КОРМОВЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ

Мохорт М. С., Трибуш Н. А., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н.

*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: markmohort@gmail.com*

PURIFICATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID BY COMBINED METHOD TO OBTAIN FEED AMMONIUM PHOSPHATES

Mokhart M. S., Trybush N. A., Dormeshkin O. B., Haurlyuk A. N.

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

В данной работе предложен комбинированный метод очистки экстракционной фосфорной кислоты с получением кормового дигидрофосфата аммония и очищенного раствора фосфатов аммония. Установлено, что контроль pH (2,9-3) на первой стадии аммонизации позволяет получать дигидрофосфат аммония с содержанием P_2O_5 свыше 61 % и пониженным содержанием фтора.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, кормовые фосфаты аммония.

В условиях стремительного роста численности населения планеты и сокращения сельскохозяйственных угодий проблема продовольственного обеспечения приобретает особую значимость. Как ключевая отрасль агропромышленного комплекса, животноводство играет важную роль в удовлетворении потребности общества в продуктах питания. Международная практика показывает, что в первую очередь необходимо обеспечение животных высококачественными кормами, что невозможно без использования минеральных кормовых добавок, позволяющих компенсировать недостаток питательных веществ и повышать эффективность корма.

Фосфор, являясь жизненно важным элементом, необходим для нормального функционирования всех систем организма сельскохозяйственных животных, включая формирование костной ткани, энергетический обмен и синтез биологически активных соединений, в связи с этим даже кратковременный недостаток этого элемента приводит к существенному снижению продуктивных качеств животных. Согласно научным исследованиям наивысшей биологической доступностью для всех видов животных обладают безкальциевые фосфаты: аммония, натрия, калия.

Основным сырьем для производства кормовых фосфатов служит экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), получаемая сернокислотной переработкой фосфатного сырья. Однако ее использование при производстве кормовых фосфатов невозможно ввиду значительного количества примесей (от 5 до 15 мас. %), включая соединения тяжелых металлов, сульфаты и фториды, которые снижают качество конечного продукта и представляют опасность для здоровья животных, что приводит к необходимости разработки новых эффективных способов очистки экстракционной фосфорной кислоты.

Как показал анализ, одним из перспективных методов комплексной очистки ЭФК с последующей переработкой ОЭФК с получением кормовых фосфатов аммония является аммиачный метод, включающий частичную нейтрализацию фосфорной кислоты аммиаком. Основным недостатком метода является большая продолжительность процесса, связанная с необходимостью проведения длительной стадии химического старения частично аммонизированной кислоты, с целью кристаллизации аморфных метастабильных соединений, образующихся в ходе протекания конверсионных процессов при повышении величины pH стадии аммонизации.

Разработанный авторами комбинированный метод получения ОЭФК предусматривает предварительную очистку кислоты от серосодержащих соединений реагентным методом и ее

последующую стадийную аммонизацию с промежуточным химическим старением частично аммонизированной суспензии после каждой ступени нейтрализации.

Проведение предварительного осаждения сульфатов обеспечивает частичное снижение содержания ряда нежелательных примесей, в частности: железа, алюминия и фтористых соединений, а также, как отмечено в ходе исследований, способствует достижению высокой скорости декантации и фильтрации частично аммонизированной суспензии на последующих стадиях очистки. Установлено, что применение двухстадийной аммонизации при оптимальных значениях pH и температурах позволяет доочистить кислоту от поливалентных и щелочноземельных металлов, а также фторсодержащих соединений. Дополнительное введение промежуточных стадий химического старения обеспечивает получение хорошо фильтруемого осадка, а также снижение содержания примесей в жидкой фазе за счет их хемосорбции на поверхности растущих кристаллов. Данные о содержании примесей в жидкой фазе при очистке ЭФК комбинированным методом представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Остаточное содержание примесей в жидкой фазе при очистке ЭФК комбинированным методом

Состав	Исходная ЭФК	Стадии процесса очистки кислоты				
		Обессульфатирование	I аммонизация	I хим. старение	II аммонизация	II хим. старение
P ₂ O ₅	25,304	28,469	19,384	20,030	21,673	21,235
Fe ₂ O ₃	2,931	2,585	1,010	1,144	0,865	0,617
Al ₂ O ₃	1,638	1,450	0,551	0,292	0,125	0,001
F	1,346	0,449	0,425	0,340	0,217	0,036
CaO	0,655	0,841	0,757	0,698	0,419	0,159
MgO	0,192	0,450	0,215	0,089	0,001	0,001
SO ₄ ²⁻	2,045	0,509	0,425	0,424	0,364	0,311
NH ₄ ⁺	отс.	отс.	9,359	9,207	15,585	15,387

Анализ полученных данных содержания примесей в растворе ЭФК на отдельных стадиях ее очистки позволяет сделать вывод о возможности получения кормовых фосфатов аммония, соответствующих нормативным требованиям к качеству кормовых фосфатов [1]. Общая степень очистки ЭФК от примесей составляет 93,5 %. Получение кормовых фосфатов аммония осуществляется путем отвода части аммонизированной суспензии после первой стадии химического старения с последующим центрифугированием и кристаллизацией фосфатов из фильтрата в политермическом режиме. На основании рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллической фазой является дигидрофосфат аммония.

Результаты исследования влияния величины pH суспензии на химический состав получаемого кормового дигидрофосфата аммония на первой стадии аммонизации представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость химического состава дигидрофосфата аммония от pH на первой стадии аммонизации

Состав	Опыт № 1 (pH 2,5)	Опыт № 2 (pH 2,9)	Опыт № 3 (pH 3)
Содержание основных компонентов, мас. %			
P ₂ O ₅	64,332	61,736	61,862
NH ₄ ⁺	13,500	13,740	13,83
F	0,357/0,402*	0,062	0,031
Fe ₂ O ₃	2,598	2,869	2,931
Al ₂ O ₃	2,636	2,838	2,833
CaO	0,290	0,547	0,679
MgO	0,565	0,424	0,289
Отношение F:P ₂ O ₅	0,005	0,001	0,0005

*- повторный опыт для подтверждения результатов

Анализ представленных в таблице данных позволяет сделать вывод о значительном снижении содержания фтора в зависимости от значения pH на первой стадии аммонизации кислоты. Так, при регламентируемом содержании P_2O_5 не менее 55 % и соотношении F: P_2O_5 не более 0,0045, содержание основного вещества (фосфора) в продукте, получаемом при значении pH, равном 2,9–3, составляет более 61 %, а соотношение F: P_2O_5 почти на порядок ниже регламентируемого показателя 0,001 и 0,0005 соответственно, однако дигидрофосфат аммония полученный при pH = 2,5 не соответствует регламентируемым стандартам по соотношению F: P_2O_5 .

Достоинством полученных кормовых фосфатов является наличие дигидрофосфата железа. Так, суточная норма железа составляет от 40 до 150 мг/кг корма для разных видов сельскохозяйственных животных. [2]

Результаты исследования показали, что разработанный комбинированный метод очистки экстракционной фосфорной кислоты обеспечивает эффективное удаление примесей (соединений фтора, сульфатов, поливалентных металлов) и позволяет получать продукт, соответствующий требованиям к кормовым добавкам.

Преимуществом разработанного способа является, использование неупаренной ЭФК, что позволяет снизить себестоимость конечных продуктов, за счет отсутствия затрат на ее концентрирование, а также возможность дальнейшего использования очищенного раствора фосфатов аммония, полученного после очистки кислоты разработанным комбинированным методом, для производства технических фосфатов или NP-удобрений.

Библиографический список

1. ТУ 2148-001-48590531-02 «Моноаммонийфосфат на основе экстракционной фосфорной кислоты»: санитарно-эпидем. заключение на проект. док-цию; ГУП «Гидрометаллургический завод». – 2002.
2. Минеральные элементы в кормах и методы их анализа / В. М. Косолапов, В. А. Чуйков, Х. К. Худякова, В. Г. Косолапов. – М., 2019. – 273 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Назимова В. В., Симонова Е. И., Дубовый В. К.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: tataroch4hka@mail.ru

THE EFFECT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF LOW- TEMPERATURE ALKALINE TREATMENT ON THE PROPERTIES OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS

Nazimova V. V., Simonova E. I., Dubovyi V. K.

*Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

Поиск альтернативных источников сырья для целлюлозно-бумажной промышленности и экологически малоопасные способы их получения на текущий момент являются актуальными темами для исследований. Приведены результаты исследования влияния на основные показатели волокнистых полуфабрикатов технологических параметров низкотемпературной щелочной обработки.

Ключевые слова: низкотемпературная щелочная обработка, технологические параметры, волокнистый полуфабрикат, недревесное растительное сырье.

В последние годы процесс получения волокнистых полуфабрикатов низкотемпературной щелочной обработкой привлекает значительное внимание исследователей и практиков в области целлюлозно-бумажной промышленности [1]. Это связано с ростом требований к качеству конечных продуктов, а также с необходимостью обеспечения устойчивого и экологически чистого производства. Технологические факторы, влияющие на щелочную обработку, играют ключевую роль в определении свойств волокнистых материалов, таких как выход, содержание остаточного лигнина и других.

Исследование посвящено влиянию основных технологических параметров низкотемпературной щелочной обработки на характеристики волокнистых полуфабрикатов. Рассмотрены такие параметры, как расход щелочи от массы недревесного сырья и продолжительность обработки. Понимание закономерностей, возникающих при взаимодействии этих факторов, может способствовать оптимизации технологических процессов и улучшению качества волокнистого полуфабриката.

Цель исследования заключается в выявлении условий низкотемпературной щелочной обработки, способствующих улучшению свойств волокнистых полуфабрикатов. Таким образом, данное исследование не только углубляет научные знания в области технологии обработки волокон, но и открывает новые перспективы для внедрения эффективных и экологически безопасных методов в промышленность.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить компонентный состав объектов исследования;
- провести серии низкотемпературных щелочных обработок с различной продолжительностью обработки и расходом щелочи;
- определить свойства полученных волокнистых полуфабрикатов

Объектом исследования являлось недревесное растительное сырье, отходы сельского хозяйства, солома льна и пшеницы.

Компонентный состав представлен в таблице.

Таблица – Компонентный состав недревесного растительного сырья

Показатель	Солома льна	Солома пшеницы
Массовая доля целлюлозы (Кюшнера) [2], %	46,9	43,3
Содержание лигнина (ГОСТ 11960), %	16,4	21,6
Зольность (ГОСТ 18461), %	2,8	12,8
Вещества растворимые в органических растворителях (ГОСТ 6841), %	1,88	2,9

Из данных, представленных в таблице, можно заключить, что больший процент целлюлозы содержится в льне, а в пшенице содержание целлюлозы ниже на 8 %. Количество лигнина в соломе льна и соломе пшеницы сопоставимо с листовыми породами древесины. Отличительной особенностью соломы пшеницы можно назвать высокое содержание минерального остатка, это может быть обусловлено условиями и местом произрастания. Высокое содержание веществ, растворимых в горячей воде, можно объяснить наличием жиролипидного слоя, который выстилает внутреннюю полость стебля.

Полученные данные позволяют рассматривать исследуемое недревесное растительное сырье как перспективное для получения волокнистых полуфабрикатов низкотемпературной щелочной обработкой.

Волокнистые полуфабрикаты получали низкотемпературной щелочной обработкой при атмосферном давлении в лабораторном реакторе при следующих условиях: жидкостный модуль 7:1, расход NaOH варьировали в диапазоне 5...15 % от а.с.с., продолжительность обработки 60...180 минут, температура 90 °С.

Полученные волокнистые полуфабрикаты промывали водой до нейтральной среды, высушивали и проводили анализ по основным показателям, результаты представлены на рисунках 1 и 2.

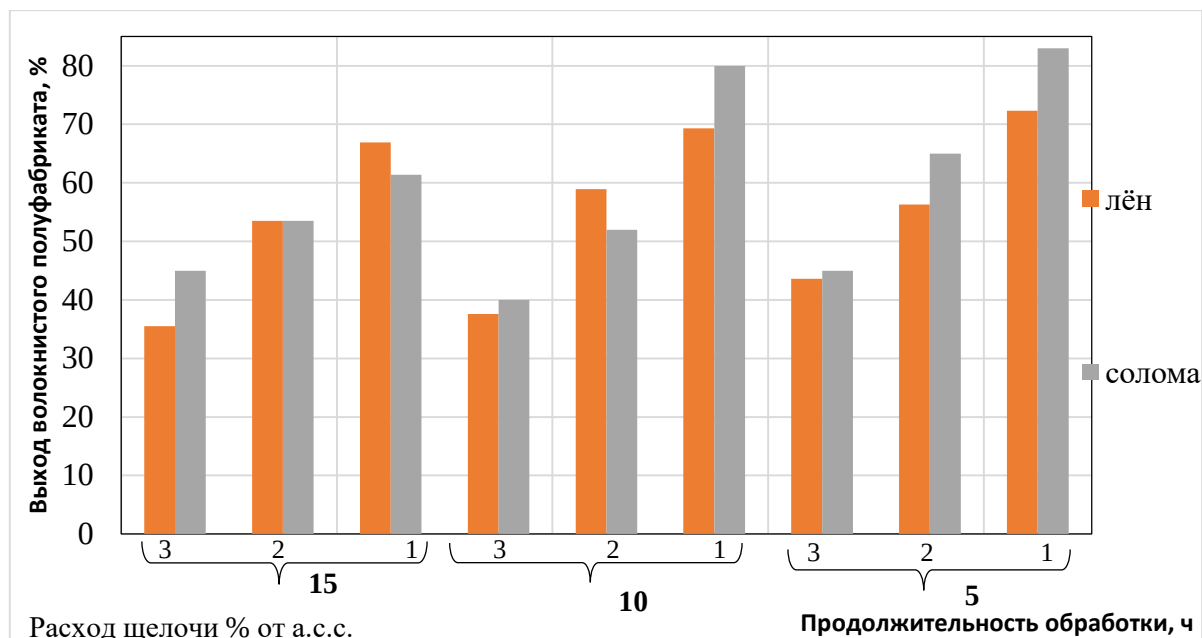


Рисунок 1 – Зависимость выхода волокнистого полуфабриката от продолжительности обработки и расхода щелочи

Проанализировав данные, представленные на рисунке 1, можно сделать вывод, что при низкотемпературной щелочной обработке недревесного растительного сырья с ростом расхода щелочи снижается выход целлюлозы, это вероятно, связано с деструкцией целлюлозы под действием щелочи.

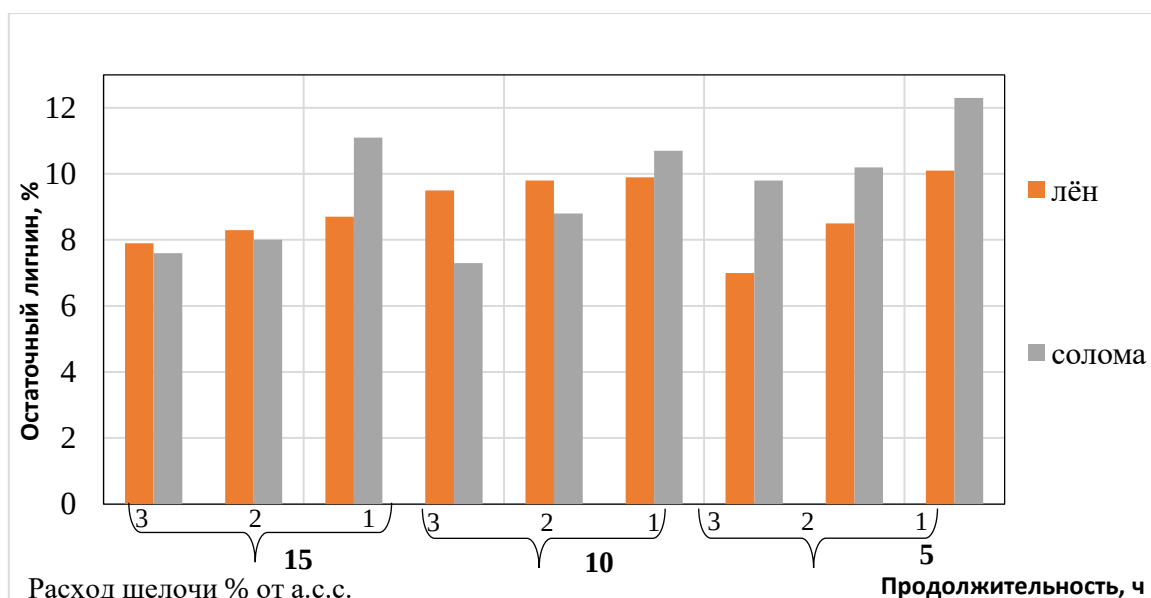


Рисунок 2 – Зависимость содержания остаточного лигнина в волокнистом полуфабрикате от продолжительности обработки и расхода щелочи

Из графика, представленного на рисунке 2, можно заключить: чем дольше длится обработка, тем ниже содержание остаточного лигнина. Это объясняется реакциями разложения при щелочной обработке. Содержание остаточного лигнина также снижается при увеличении расхода щелочи.

Таким образом, можно сделать выводы:

- по своему компонентному составу лён и солома пшеницы близки к лиственным породам древесины;
- лён и солома пшеницы являются перспективным сырьем для получения волокнистых полуфабрикатов низкотемпературной щелочной обработкой.

Библиографический список

1. Пинягина, Н. Б. Современное состояние, тенденции и перспективы развития целлюлозно-бумажной промышленности Российской Федерации / Н. Б. Пинягина, Н. С. Горшенина // Лесной вестник. – 2022. – Т. 26, № 6. – С. 148–160.
2. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Парих К. А., Аликина Ю. А.

*Филиал ПИЯФ (НИЦ «Курчатовский институт») – Институт химии силикатов,
Санкт-Петербург*

e-mail: ksusha.parikh@gmail.com

OBTAINING A MULTIFUNCTIONAL SORBENT FOR REMOVING VARIOUS POLLUTANTS

Parikh K. A., Alikina Yu. A.

*Branch of PNPI (National Research Center «Kurchatov Institute») – Institute of Silicate Chemistry,
Saint Petersburg*

В настоящей работе представлены результаты исследования аморфного силиката магния в качестве перспективного многофункционального сорбента для решения экологических задач. Разработанный материал продемонстрировал высокую эффективность в сорбции органических и неорганических загрязнителей из сточных вод и отработанных масел. В ходе исследования был проведен синтез образцов силиката магния и их сравнительный анализ с коммерческим аналогом. Установлено, что полученный материал превосходит промышленный аналог по ключевым сорбционным характеристикам. Результаты имеют значение для очистки сточных вод, вторичного использования отработанных масел в пищевой промышленности и производстве биодизельного топлива.

Ключевые слова: аморфный силикат магния, многофункциональный сорбент, антибиотик, свободные жирные кислоты, тяжелые металлы.

Современные экологические проблемы требуют разработки эффективных сорбентов для комплексной очистки загрязненных сред [1]. В данном исследовании аморфный силикат магния рассматривается как перспективный многофункциональный сорбент, обладающий развитой поверхностью, активными центрами и высокой сорбционной емкостью [2]. Эти свойства обеспечивают эффективное удаление разнородных загрязнителей как из сточных вод (антибиотики и тяжелые металлы, представляющие значительную угрозу для здоровья), так и из отработанных масел (органические примеси, такие как свободные жирные кислоты). Удаление антибиотиков из водных сред необходимо для предотвращения развития антибиотикорезистентности и сохранения эффективности лечения бактериальных инфекций. В свою очередь, очистка отработанных масел открывает возможности для их вторичного использования в пищевой промышленности и производства высококачественного биодизельного топлива.

Получены образцы аморфного силиката магния, при синтезе которого варьировали следующие параметры: концентрация исходных реагентов, температура и наличие корректирующей добавки в виде гидроксида натрия. Полученные материалы сравнивали с коммерческим аналогом MAGNESOL[®] (Китай). Сорбция олеиновой кислоты (модельный раствор отработанного масла, концентрацией 1,4 г/л) проводилась в статическом режиме в течение 10 минут, что соответствует времени циркуляции масла в фильтре. Эффективность адсорбента оценивалась путем измерения содержания олеиновой кислоты после сорбции титриметрическим методом с использованием NaOH. Сорбция ионов свинца и антибиотика ципрофлоксацина проходила в статическом режиме при постоянном перемешивании в течение 1 и 2 часов соответственно. Исходная концентрация нитрата меди и ципрофлоксацина в модельных водных растворах составила 0,3 г/л. Содержание ионов свинца в исследуемых растворах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000, а концентрацию антибиотика – с использованием УФ-спектроскопии

поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 275 нм.

В таблице представлены результаты наиболее эффективного сорбента из синтезированных образцов по поглощению олеиновой кислоты, ципрофлоксацина и ионов свинца в сравнении с аналогом. Оптимизация параметров синтеза (концентрация реагентов, температура, введение гидроксида натрия) аморфного силиката магния позволила добиться высокой эффективности извлечения различных загрязняющих веществ.

Таблица – Адсорбционная способность синтезируемого и коммерческого аморфного силиката магния по отношению к олеиновой кислоте, ципрофлоксацину, свинцу

Образец	Олеиновая кислота	Ципрофлоксацин	Свинец
Синтезируемый образец	(85±1) мг/г	(277±8) мг/г	(225±8) мг/г
MAGNESOL [®]	(53±7) мг/г	(216±6) мг/г	(192±9) мг/г

Синтезированный силикат магния превосходит по сорбционным свойствам коммерческий аналог, что позволяет говорить о перспективах внедрения технологии получения в промышленность и применения в РФ.

Библиографический список

1. Орехова Н. Н., Стефунько М. С., Гулиева А. Ш. Использование магнийсодержащих материалов при комбинированной геотехнологии для обезвреживания рудничных вод медноколчеданных месторождений // Известия ТулГУ. Науки о Земле. – 2021. – № 3. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-magniyisoderzhaschih-materialov-pri-kombinirovannoy-geotehnologii-dlya-obezvrezhivaniya-rudnichnyh-vod> (дата обращения: 15.01.2025).
2. Krysztafkiewics, A., Lipska, L.K., Ciesielczyk, F., and Jesionowski, T. Amorphous magnesium silicate – synthesis, physicochemical properties and surface morphology // Advanced Powder Technol. – 2004. – Vol. 15. – 549 p.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ УТИЛИЗАЦИИ «ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЕЙ» С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕХНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЦИНКА

Плянина В. Е., Рыбаков М. В.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург
e-mail: valeria.plyanina@ya.ru*

DEVELOPMENT OF METHODS FOR DISPOSAL OF "HEAVY LIQUIDS" WITH THE PRODUCTION OF TECHNICAL ZINC SALTS

Plyanina V. E., Rybakov M. V.

Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg

Изучены составы отходов производства гексафторбутадиена и проведено определение содержания в них ионов цинка. Разработаны способы их переработки в различные соли цинка.

Ключевые слова: гексафторбутадиен, соли цинка, фосфат цинка, хлорцинкат аммония, флюс.

Гексафторбутадиен находит широкое применение в сфере производства микросхем, особенно в процессе плазмохимического травления, где он выступает в роли сшивающего агента. Побочные продукты его производства, которые принято называть «тяжелыми жидкостями», обладают токсичными свойствами и относятся к 2–3 классу опасности, что вызывает необходимость в их утилизации или в экологически безопасной переработке. Переработка таких отходов имеет большое значение, так как они содержат хлорид цинка, который можно использовать для получения различных солей цинка, находящихся дальнейшего применения в экономике (табл. 1).

Таблица 1 – Химический состав отхода производства гексафторбутадиена

Компонент	Массовая доля, %
ZnCl ₂	55
Изопропиловый спирт	31
Галогенпроизводные бутадиена	10
H ₂ O	4

Состав соответствует «тяжелой жидкости» плотностью 1550 кг/м³, описан в технической документации на отход, проверен аналитически, в том числе экспресс-методами, для представительной пробы от каждой проверенной партии.

Переработка отходов производства гексафторбутадиена может быть рентабельной из-за высокого содержания хлорида цинка, из которого возможно получение различных солей цинка, например, фосфата цинка – антикоррозийного пигмента, двойных солей цинка – для горячего цинкования, хлорида цинка – с использованием в составе антисептиков для древесины и др.

Перед синтезом солей цинка сырье подвергали обработке с целью очистки от примесей органических соединений путем экстракции с хлористым метиленом в качестве экстрагирующего агента. Оставшаяся неорганическая часть подлежала очистке от содержащегося в нем железа, влияющего на качество готового продукта. Очистка производилась переводом железа в гидроксид с дальнейшей фильтрацией.

Фосфат цинка синтезировали путем обработки выделенного хлорида цинка фосфатом натрия, а также двухстадийным методом с использованием карбоната цинка и ортофосфорной

кислоты [1]. Полученный фосфат цинка, мелкокристаллический, обладает выраженными антикоррозионными свойствами, имеет высокую маслосъемность на уровне 80 г/г по льняному маслу.

Двойную соль получали реакцией хлорида цинка, выделенного из отхода, с хлоридом аммония [2]. После кристаллизации продукт отфильтровывали и просушивали до содержания влаги не более 2 %. Состав полученной двойной соли определяли при помощи титрования: на хлорид цинка – трилоном Б, на хлорид аммония – гидроксидом натрия (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав полученной двойной соли

Компонент	Массовая доля, %
ZnCl ₂	52,6
NH ₄ Cl	46,3

Двойная соль соответствует по составу ТУ, представляет собой белые кристаллы. Полученные соли цинка могут быть конкурентоспособными из-за дешевизны сырья. В проводимых исследованиях ведется поиск новых способов утилизации «тяжелых жидкостей» с получением широкого ассортимента технических солей.

Библиографический список

1. Чепрасов, В. И. Исследование возможности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасов, О. С. Залыгина, В. Н. Марцуль // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2016. – № 1. – С. 105–116.
2. Патент RU 2775465 С2. Способ получения двойной соли хлорида цинка и хлорида аммония. Авторы: Пономарев В.Г., Тиунов А.В., Подсевалов П.В., Русских М.А.; опубл. 21.06.2022. Бюл. № 19.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры ТНВ Логинову С. В. за материально-методическое обеспечение исследований и научное руководство.

НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ФЛОТАЦИИ

Прохорова Е. О.

Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург
e-mail: s225074@stud.spmi.ru

DIRECTIONAL REGULATION OF SURFACE PROPERTIES OF COAL SLIMES TO IMPROVE THEIR FLOTATION EFFICIENCY

Prokhorova E. O.

Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg

В работе рассматривается влияние флотационных реагентов на свойства угля, такие как поверхностные характеристики, краевой угол смачивания, и их связи с эффективностью флотации. В условиях растущего дефицита традиционных энергоресурсов и негативного отношения к атомной энергетике, уголь, несмотря на его экологические недостатки, остается важным ресурсом. Были проведены исследования влияния аполярных реагентов на поверхностные свойства угля, с целью оптимизации процесса флотации. Для улучшения флотации гидрофобного угля необходимо преодолеть гидратный слой, отделяющий частицы от пузырька воздуха. Для этого используются аполярные реагенты, способствующие данному процессу. Оценка свободной поверхностной энергии и ее составляющих позволяет количественно оценить воздействие реагентов на материал. Было рассмотрено соотношение энергии адгезии (W_a) и когезии (W_k), определяющее смачиваемость и флотируемость минерала. Получено, что снижение работы адгезии между обработанной поверхностью и водой способствует увеличению краевого угла смачивания и, следовательно, улучшению флотации. Применение веретенного масла позволяет снизить работу адгезии между обработанной поверхностью и водой на 20,43 мН/м и коэффициента смачивания на 0,14.

Ключевые слова: поверхностные свойства, уголь, краевой угол смачивания, флотационные реагенты.

Уголь представляет собой энергетический природный ресурс, который, несмотря на его низкий уровень экологичности, нет возможности заменить на данный момент. В связи с ухудшением экологической обстановки, необходимо предъявлять соответствующие требования к традиционному углеводородному топливу [1]. Рост дефицита нефти и газа, а также противоречивые мнения по отношению к атомной энергетике создают благоприятные перспективы для угольной промышленности. Уголь может применяться в энергетике будущего после преобразования в иные соединения, имеющие более высокие экологические показатели.

Уголь вносит основной вклад по эмиссии CO_2 в атмосферу среди ископаемых топлив, около 40 % [2]. Несмотря на это, отрасль располагает большими запасами углей, техническим потенциалом и производственными мощностями. Перспективность использования угля в будущем будет определена результатами научных исследований в области его переработки. Сочетание запасов сырья, развитой производственной базы и интеллектуального потенциала позволяет превратить угольный кластер в двигатель развития экономики России [3, 4].

Уголь является естественно гидрофобным материалом. В связи с этим более значимой проблемой является прорыв гидратного слоя, отделяющего частицы от пузырька воздуха, и прочное прикрепление частицы к пузырьку. Для этого в практике флотации естественно гидрофобных материалов применяют аполярные реагенты, способствующие в решении

данного вопроса [5]. Аполярные реагенты закрепляются на поверхности за счет физической формы сорбции. Таким образом, дисперсионная составляющая будет преобладать на данной поверхности. Анализ изменения поверхностных характеристик способен помочь в понимании происходящих процессов.

Оценка свободной поверхностной энергии дает возможность количественно оценить, как флотационный реагент воздействует на поверхность материала [6, 7]. Была проведена оценка применения аполярных собирателей через измерение углов с последующим вычислением свободной поверхностной энергии и ее составляющих. В работе [8] затронута тема определения свободной поверхностной энергии неполярного материала с аполярными жидкостями. Для вычисления поверхностной энергии был применен метод ОВРК, но с использованием дополнительной жидкости, так как при использовании более двух жидкостей возможно получение более точных значений поверхностных характеристик материала [9].

Для успешной гидратации минеральной поверхности требуется, чтобы ее полярность и энергия взаимодействия с молекулами воды, известная как энергия адгезии (W_a), превышала энергию взаимодействия молекул воды между собой, то есть энергию когезии (W_k). Соотношение этих двух энергий играет ключевую роль в определении смачиваемости и флотируемости минерала.

Чем выше значение отношения W_a/W_k , тем лучше происходит смачивание поверхности минерала водой. Это означает, что вода более эффективно распространяется по поверхности, образуя тонкий слой. В то же время, высокое значение W_a/W_k приводит к ухудшению флотируемости минерала.

Возможные виды смачивания поверхности водой представлены на рисунке [10].

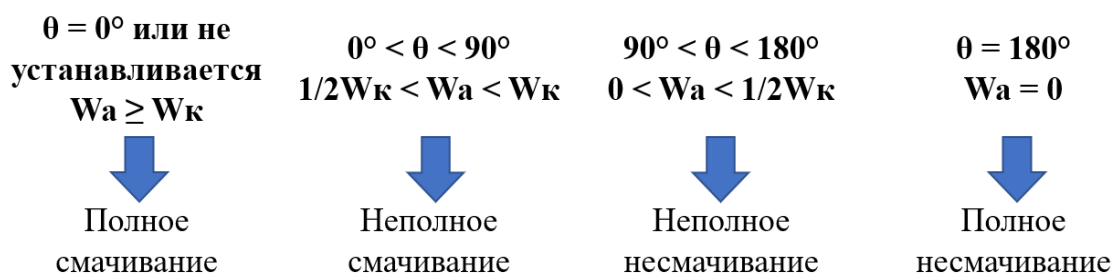


Рисунок – Возможные варианты смачивания поверхности (составлено авторами)

Адгезия обеспечивает взаимодействие между двумя телами за счет физических и химических сил между молекулами. Работа адгезии (W_a) – это разница в межфазной энергии между адгезией и отдельными фазами, например, жидкостью на твердом теле. После расчета свободной поверхностной энергии материала работа адгезии может быть определена по формуле, где 1 и 2 представляют жидкость и поверхность твердого материала [11]:

$$W_a = 2 \cdot \sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_2^D} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_1^{SP} \cdot \gamma_2^{SP}},$$

где γ_1^D и γ_2^D – дисперсионные составляющие жидкости и твердой поверхности (1 и 2, соответственно); γ_1^{SP} и γ_2^{SP} – полярные составляющие жидкости и твердой поверхности (1 и 2, соответственно).

Для оценки смачивания можно использовать отношение работы адгезии к работе когезии как коэффициент смачивания материала:

$$k = W_a / W_k.$$

Таким образом, так как краевой угол смачивания θ при применении депрессоров стремится к нулевому значению, работа адгезии будет увеличиваться и стремиться к работе когезии. Собиратели должны иметь противоположное действие – создавать несмачиваемую поверхность минерала с увеличением краевого угла смачивания θ , из чего следует, что работа адгезии должна уменьшаться. Комплекс исследований поверхностных свойств дает

возможность подбора реагентов для направленного регулирования флотационными свойствами разделяемых материалов.

Библиографический список

1. Александрова, Т. Н. Потенциальные микроэлементные маркеры процессов нафтогенеза: моделирование и эксперимент / Т. Н. Александрова, В. В. Кузнецов, Н. В. Николаева // Записки Горного института. – 2024. – № 269. – С. 687–699. – EDN: OXGNYL
2. Карманский, А. Т. Исследования механизма десорбции метана при насыщении угля диоксидом углерода / А. Т. Карманский // Записки Горного института. – 2009. – Т. 183. – С. 285–288. – EDN: KZECJT
3. Litvinenko V. S. Digital economy as a factor in the technological development of the mineral sector // Natural Resources Research. – 2020. – Т. 29. – №. 3. – С. 1521–1541. EDN: WGABFS
4. Борисенко, А. В. Уголь – будущее энергетики / А. В. Борисенко // ГИАБ. – 2005. – № 9. – С. 168–174.
5. Совершенствование технологии флотационного обогащения тонких классов коксующихся углей / Т. Н. Александрова, В. Б. Кусков, А. В. Афанасова, В. В. Кузнецов // Обогащение руд. – 2021. – №. 3. – С. 9–13. – EDN: FMHRCD
6. Александрова, Т. Н. Модификация свойств породообразующих минералов при флотации / Т. Н. Александрова, Е. О. Прохорова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2023. – №. 12. – С. 123-138. – EDN: PWDMXC
7. Кузнецов, В. В. Разработка методов определения флотиремости минералов для эффективного проектирования технологии флотации / В. В. Кузнецов, Т. Н. Александрова // Development. – 2022. – Т. 10. – С. 145–154. – EDN: MKIJYC
8. Chibowski E. Some problems of characterization of a solid surface via the surface free energy changes. Adsorption Science & Technology. 2017;35 (7-8):647-659. DOI:10.1177/0263617417704115
9. Georgiev, G.A.; Balushev, S.; Eftimov, P.; Bacheva, M.; Landfester, K. Addressing the Apparent Controversies Between the Contact Angle-Based Models for Estimation of Surface Free Energy: A CritiKYI Review. Colloids Interfaces 2024, 8, 62. doi.org/10.3390/colloids8060062
10. Крылов, А. Б. Поверхностное натяжение и связанные с ним явления: учебно-методическое пособие / А. Б. Крылов. – Минск: БГМУ, 2008 – 32 с.
11. Mohammadi-Jam S., Burnett D. J., Waters K. E. Surface energy of minerals–Applications to flotation //Minerals Engineering. – 2014. – Т. 66. – P. 112–118. doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.002. EDN: UQLDPT.

Научный руководитель: Александрова Т. Н., зав. каф. ОПИ, член-корр. РАН, д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИС- α -ГИДРОКСИФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПЛАТФОРМЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА

Рудаков А. С.¹, Александрова Е. А.¹, Кудрявцева Е. И.¹, Литвинов И. А.², Тришин Ю. Г.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

²Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КНЦ РАН, г. Казань
e-mail: arudakov19@gmail.com

MOLECULAR STRUCTURE OF BIS- α -HYDROXYPHOSPHORYL COMPOUNDS OBTAINED ON THE SALICYLIC ALDEHYDE PLATFORM

Rudakov A. S.¹, Aleksandrova E. A.¹, Kudryavtseva E. I.¹, Litvinov I. A.², Trishin Yu. G.¹

¹ Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design,
Saint Petersburg

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of FRC Kazan Scientific Center of RAS,
Kazan

С помощью рентгеноструктурного анализа определена молекулярная структура двух бис- α -гидроксифосфорильных соединений, полученных на платформе салицилового альдегида и отличающихся строением спейсеров, связывающих две молекулы альдегида. Установлено, что гидроксифосфорильные группы имеют разное пространственное расположение относительно друг друга в зависимости от природы спейсеров.

Ключевые слова: фосфиноксиды, бис- α -гидроксифосфиноксиды, рентгеноструктурный анализ, молекулярная структура.

α -Гидроксифосфорильные соединения, содержащие в своем составе группировку P(O)-CH(OH), занимают заметное и особое место в ряду фосфорорганических соединений. Являясь структурными фосфорными аналогами α -гидроксикарбоновых кислот, широко распространенными в природе и играющими важную роль в процессах жизни на Земле, они характеризуются двумя основными практически значимыми свойствами: разнообразной биологической активностью и способностью образовывать комплексные соединения с ионами металлов [1-3].

На кафедре органической химии СПбГУПТД в последнее время активно исследуются бис- α -гидроксифосфорильные соединения, имеющие в своем составе две группировки P(O)-CH(OH), наличие которых придает особый характер указанным выше свойствам α -гидроксифосфорильных соединений, в частности обеспечивает возможность их использования в качестве подандов для создания супрамолекулярных систем.

Для понимания и объяснения комплексообразующих свойств веществ исключительно важное значение имеет знание их молекулярной структуры. В данной работе методом рентгеноструктурного анализа впервые осуществлено сравнительное исследование молекулярной структуры двух бис- α -гидроксифосфорильных соединений **1**, **2**. Соединения **1**, **2** (рис. 1) получены на платформе салицилового альдегида, две молекулы которого связаны между собой спейсерами различной природы: гибкой алифатической эфирной группировкой (соединение **1**) и относительно жесткой *мета*-бензильной эфирной группой (соединение **2**). Бисфосфиноксиды **1**, **2** синтезированы по реакции Абрамова взаимодействием дибутилфосфиноксида с соответствующими бисальдегидами. Получение соединения **1** описано нами ранее [4], а бисфосфиноксид **2** синтезирован впервые. Состав и строение обоих бисфосфиноксидов **1**, **2** установлены с помощью масс-спектрометрии, ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектроскопии.

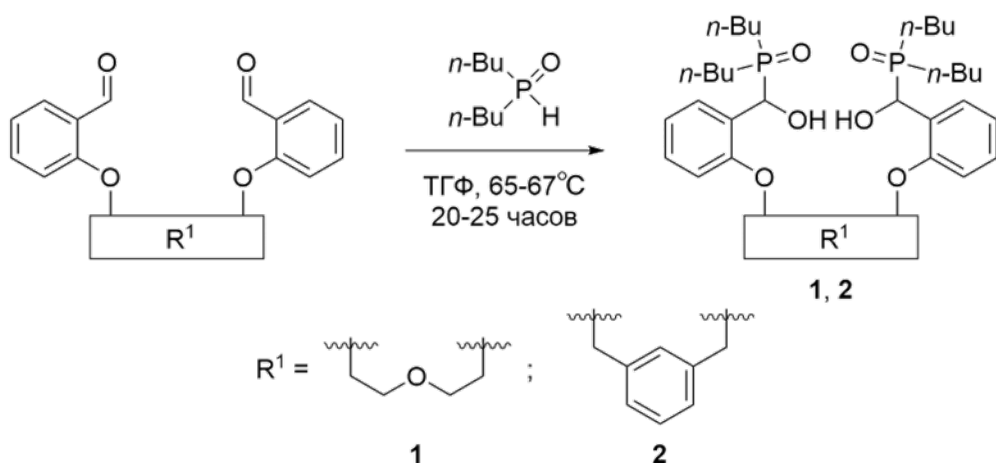


Рисунок 1 – Схема получения бис-α-гидроксифосфиноксидов

Кристаллы соединений **1**, **2**, необходимые для рентгеноструктурного анализа, получены кристаллизацией из хлороформа (соединение **1**) и бензола (соединение **2**).

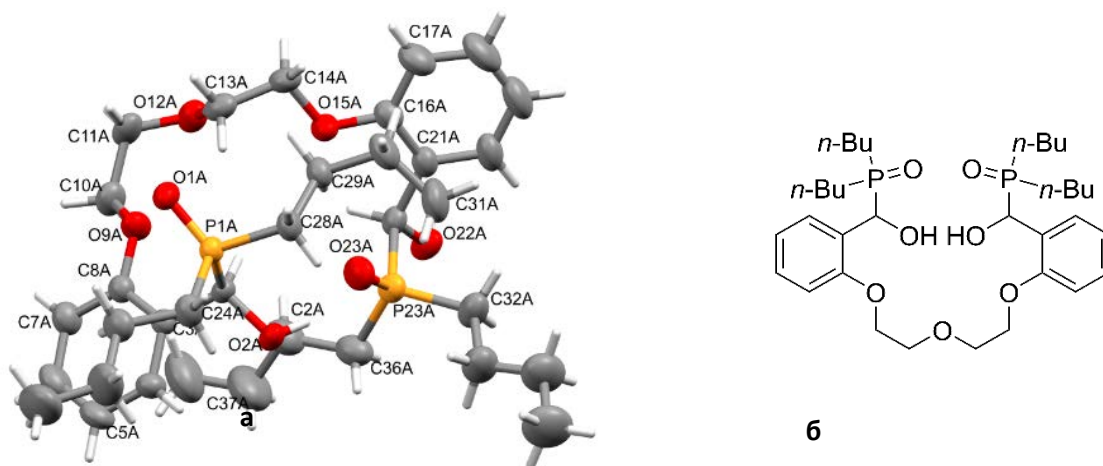


Рисунок 2 – Молекулярная структура (а) и структурная формула (б) бисфосфиноксида **1**

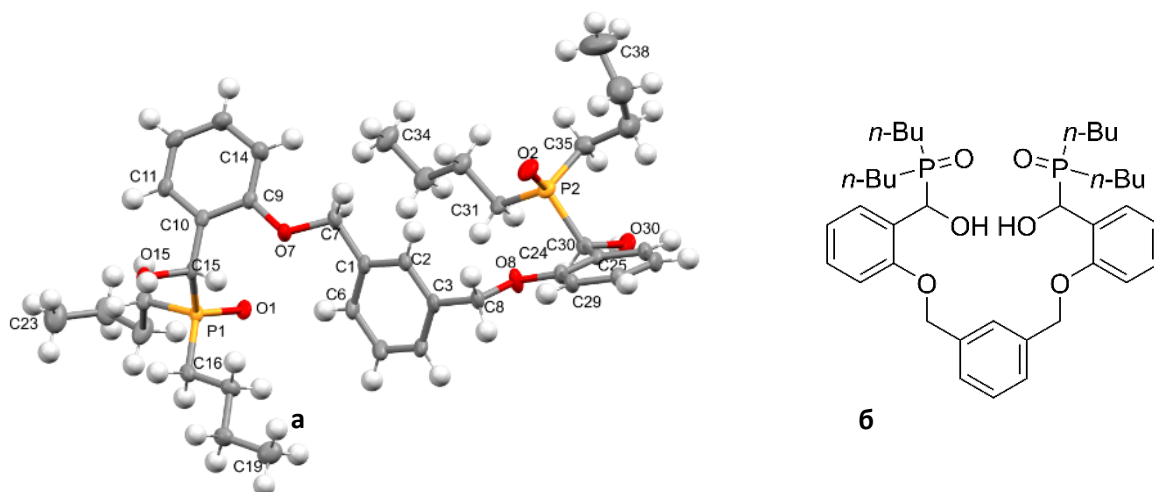


Рисунок 3 – Молекулярная структура (а) и структурная формула (б) бисфосфиноксида **2**

В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что в кристалле соединения **1** (рис. 2, а) независимую часть ячейки составляют 2 независимые молекулы (А и В), конформация которых практически одинаковая, поэтому на рисунке 2 показана геометрия одной из них – молекулы А. Обе молекулы имеют компактную конформацию с расположением бутильных заместителей при атомах фосфора над ароматическими кольцами, а также над, и

под полостью, образованной полиэфирной цепочкой и ароматическими фрагментами. Такая конформация стабилизируется внутримолекулярной водородной связью гидроксильной группы O2-H...O23. Вторая гидроксильная группа образует межмолекулярную водородную связь с фосфорильной группой соседней молекулы. В целом основные геометрические параметры молекул (длины и углы связей) в пределах экспериментальных погрешностей одинаковы и соответствуют геометрическим параметрам аналогичных фрагментов.

В кристалле соединения **2** (рис. 3, б) независимую часть составляет одна молекула соединения. В отличие от молекулы соединения **1**, в молекуле соединения **2** отсутствует полиэфирная цепочка, что приводит к ее развернутой конформации (*S*-конформация), при которой не образуется внутримолекулярная водородная связь. Геометрические параметры молекулы соединения **2** соответствуют параметрам аналогичных фрагментов. Гидроксильные группы молекулы образуют только межмолекулярные водородные связи с фосфорильными группами соседних молекул.

Следует особо отметить общие закономерности описанных выше структур. Молекулы бисфосфиноксидов **1**, **2** имеют в своем составе два асимметрических атома углерода, с которыми связаны гидроксильные группы. Таким образом, возможно образование 3 диастереомеров этих соединений – *RR*, *SS* и *мезо*-изомера *RS* (*RS* и *SR* являются одним и тем же веществом в силу симметрии молекул). В кристаллах же найден только *мезо*-изомер в центросимметричной пространственной группе.

Таким образом, с помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что гидроксифосфорильные группы имеют разное пространственное расположение относительно друг друга в зависимости от природы спейсеров, связывающих два фрагмента салицилового альдегида. Если в соединении **1** они приближены и направлены навстречу друг другу, то в соединении **2** обращены в разные стороны. На основании этого можно предполагать, что в первом случае будут образовываться комплексы хелатного типа, а во втором – полимерного.

Библиографический список

1. Колодяжный, О. И. Хиральные гидроксифосфонаты: синтез, конфигурация, биологические свойства / О. И. Колодяжный // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 254–282.
2. Baccari, Z. Preparation, characterization and solution behavior of α -hydroxyphosphonate complexes with tin tetrachloride / Z. Baccari, M. A. K. Sanhoury, C. Dejean [et al.] // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1167. – pp. 248–254.
3. Baiklova, L. V. et al. Competitive coordination of 2-[(diorganylphosphinoyl)hydroxymethyl]-1-organylimidazoles with metal chlorides / L.V. Baiklova, I.A. Zyryanova, N. N. Chipanina [et al.] // Russ. J. Gen. Chem. – 2005. – Vol. 75. – pp. 200–206.
4. Aleksandrova, E. A. Synthesis of Bis- α -hydroxyphosphine Oxides on the Salicyl Aldehyde Platform / E. A. Aleksandrova, N. A. Ponomareva, A. S. Rudakov [et al.] // Russ. J. Gen. Chem. – 2023. – Vol. 93, Is. 1. – pp. 31–36.

СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И АЛЛИЛБРОМИДА

Соков А. Е., Петрова Ю. А., Деркачева О. Ю., Липин В. А.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: yulia.petrova1997@yandex.ru

PROPERTIES OF POLYAMPHOLYTES BASED ON POLYACRYLIC ACID, ALIPHATIC DIAMINES AND ALLYL BROMIDE

Sokov A. E., Petrova Yu. A., Derkacheva O. Yu., Lipin V. A.

Higher School of technology and energy Saint Petersburg State University of Industrial

Technologies and Design, Saint Petersburg

Получены водорастворимые полиамфолиты на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов, модифицированных аллилбромидом. Установлено наличие положительно и отрицательно заряженных функциональных групп в синтезированных полимерах. При увеличении концентрации полиамфолита в растворе вязкость и оптическая плотность увеличиваются, а поверхностное натяжение снижается. рН водной среды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полиамфолитов.

Ключевые слова: полиамфолиты, алифатические диамины, аллилбромид, поверхностное натяжение, вязкость.

Полиамфолиты применяются в различных областях промышленности, и спрос на них возрастает, поскольку они способны реагировать на незначительные изменения рН, температуры, ионной силы раствора, магнитных или электрических полей [1]. Полиамфолиты изменяют свою структуру и характеристики, в том числе, поверхностную активность, конформацию цепи, растворимость, набухание и конфигурацию в зависимости от численного значения рН [2, 3]. Водорастворимые полиамфолиты потенциально можно применять в качестве структурных biomaterialов, систем доставки лекарств и химико-механических систем, биосенсоров, суперконденсаторов и приводов [4]. Также полиамфолиты используются в нанотехнологиях, наномедицине, в качестве ионнообменных материалов для удаления ионов металла и красителей из сточных вод, самовосстанавливающихся гидрогелевых материалах и каркасах тканевой инженерии [5].

Целью данной работы являлась модификация полиамфолитов, полученных на основе акриловой кислоты и диаминов, аллилбромидом и исследование их физико-химических свойств.

Полиамфолиты получали взаимодействием акриловой кислоты с алифатическими диаминами (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА)) в среде бензола [6]. Высокая активность функциональных групп алифатических диаминов позволяет избежать использования иницирующей системы и сокращает количество стадий синтеза. Модификацию полимера проводили полимеризацией полиамфолита и аллилбромидом при температуре в среде бензола с соотношением полиамфолита и аллилбромидом 1:0,1 соответственно. Наличие положительно и отрицательно заряженных функциональных групп в полученном полимере было подтверждено ИК-спектральным методом.

Измерение вязкости растворов полиамфолитов до модификации и после (рис.) с концентрациями в диапазоне 0,01 – 0,1 при рН от 2 до 12 проводили при комнатной температуре на вискозиметре Уббелюде. Показано, что при увеличении концентрации раствора полиамфолита вязкость увеличивается, а рН водной среды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полиамфолитов.

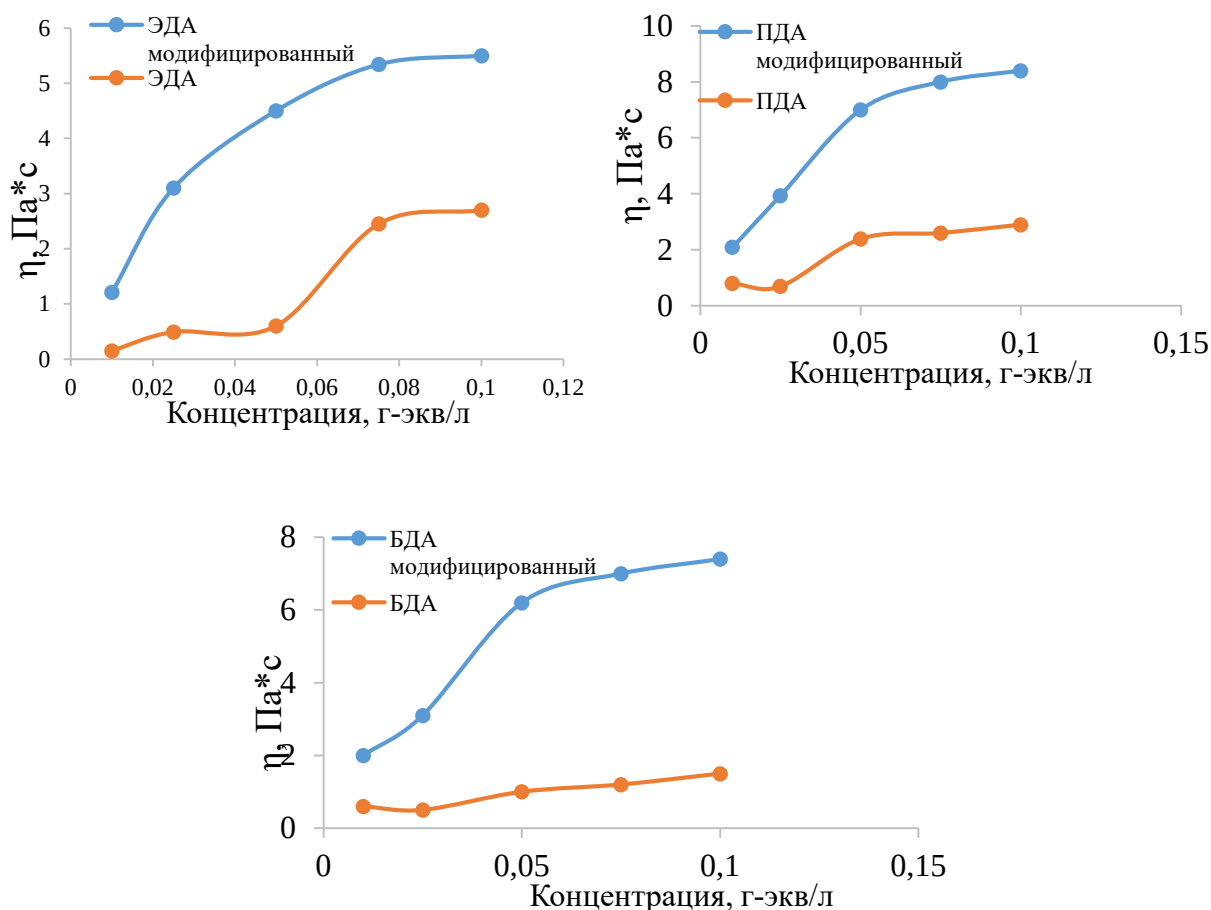


Рисунок – Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора полиамфолита

Измерение поверхностного натяжения растворов полиамфолитов проводили на тензиометре дю Нуи. Было установлено, что увеличение концентрации полиамфолита приводит к снижению поверхностного натяжения раствора, что может свидетельствовать о поверхностно-активных свойствах полученных полиамфолитов.

Электропроводность растворов полиамфолитов измеряли с помощью кондуктометра «Эксперт-002». Она является ключевым параметром для понимания связи между конформацией цепи и конденсацией противоионов полиамфолитов. Эта связь имеет особое значение в биологических полиэлектролитах, где конформационное состояние влияет на их функции [7]. Для всех исследованных модифицированных полиамфолитов вне зависимости от диамина (ЭДА, ПДА и БДА) наблюдался рост численных значений электропроводности в зависимости от концентрации раствора.

Из полученных данных следует, что модификация полиамфолитов, полученных на основе акриловой кислоты и диаминов, аллибромидом положительно влияет на основные физико-химические свойства полимеров, что позволяет использовать их в целом ряде областей взамен традиционных материалов.

Библиографический список

1. Panahian P., Salami-Kalajahi M., Hosseini M.S. Synthesis of dual thermoresponsive and pH-sensitive hollow nanospheres by atom transfer radical polymerization // J. Polym. Res. – 2014. – Vol. 21. – 455 p. – DOI: 10.1007/s10965-014-0455-y.
2. Ofridam F., Tarhini M., Lebaz N., Gagniere E., Mangin D., Elaissari A. pH-sensitive polymers: classification and some fine potential applications // Polym. Adv. Technol. – 2021. – Vol. 32, № 4. – pp. 1455–1484. DOI: 10.1002/pat.5230.

3. Tang H., Zhao W., Yu J., Li Y., Zhao C. Recent development of pH-responsive polymers for cancer nanomedicine // *Molecules*. – 2018. – Vol. 24. – p. 1. – DOI: 10.3390/molecules240100044.
4. Kudaibergenov S. E. Application of polyampholytes in emerging technologies // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 71. – pp. 31–37. – DOI:10.1016/j.matpr.2022.07.187.
5. Mohammadzadeh F., Haddadi-Asl V., Salami-Kalajahi M. pH-sensitive multi-arm star polyampholytes: A novel approach for simultaneous adsorption of anionic and cationic dyes // *Journal of Molecular Liquids*. – 2024. – Vol. 395, № 1. – 123863 p. – DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123863.
6. Патент № 2714670 С1 Российская Федерация. Способ получения полиамфолита: заявл. 04.07.2019 : опубл. 19.02.2020 / В. А. Липин, Т. А. Суставова, А. Н. Евдокимов, Т. Е. Горкина ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».
7. Cametti C. Does Electrical Conductivity of Linear Polyelectrolytes in Aqueous Solutions Follow the Dynamic Scaling Laws? A Critical Review and a Summary of the Key Relations // *Polymers*. – 2014. – Vol. 6, № 4. – pp. 1207–1231. – DOI: 10.3390/polym6041207.

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Соколов А. А., Плянина В. Е., Тараторина К. Д., Севастьянова А. Д.
Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), кафедра технологии неорганических веществ, Санкт-Петербург
e-mail: alexander-sockolov-2003mail@list.ru

A PROMISING METHOD FOR SEPARATING MIXTURES OF SOLUBLE SODIUM AND POTASSIUM SALTS

Sokolov A. A., Plyanina V. E., Taratorina K. D., Sevast'yanova A. D.
Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg

В условиях лаборатории проведен ряд опытов, включающих приготовление растворов известного состава, содержащих катионы натрия и калия, конверсию их с насыщенным при комнатной температуре раствором щавелевой кислоты, отделение осадка фильтрованием, повторную конверсию фильтрата, высушивание осадка, выпаривание фильтрата после нескольких этапов конверсии и полуколичественный анализ продуктов методом ИК-спектроскопии с целью получения чистых солей в оптимальных условиях.

Ключевые слова: конверсия, соли калия и натрия, щавелевая кислота, разделение, ИК-спектроскопия.

Соединения натрия и калия широко применяются в химической и пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, металлургии. Однако применение сырья, содержащего катионы натрия и калия, ограничено. Представляет интерес поиск энергоэффективных способов переработки сырья, содержащего натрий и калий, с целью их разделения. Таким сырьем могут быть минералы сильвинит, санидин, ортоклаз, а также природные рассолы.

Для проведения опытов в стаканах приготовили два модельных раствора. Первый содержал 10,02 г хлорида натрия «ч» ГОСТ 4233-77, 10,00 г хлорида калия «чда» ГОСТ 4234-77 и 100,29 г дистиллированной воды. Состав второго раствора: 11,68 г нитрата натрия «ч» ГОСТ 4168-79, 10,04 г нитрата калия «ч» ГОСТ 4217-77, 100,10 г дистиллированной воды. Дигидрат щавелевой кислоты «ч» ГОСТ 22180-76 растворяли в воде при комнатной температуре до насыщения, отстаивали. Перемешивание раствора солей проводили в стакане с помощью верхнеприводной мешалки, при перемешивании с помощью мерной пипетки вводили в него 100 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты. Наблюдали образование кристаллического осадка. По истечении 5–10 минут отключали перемешивание, содержимое стакана переносили на бумажный обеззоленный фильтр, вложенный в воронку, и фильтровали в коническую колбу. Сухие и чистые колбу и воронку, а также сухой фильтр, предварительно взвешивали. Фильтр с осадком высушивали при 105–110 °С до постоянной массы. Фильтрат переносили в стакан-реактор и повторяли осаждение. Для раствора, содержащего хлориды натрия и калия, так повторяли 3 раза, для раствора, содержащего нитраты – 4 раза. После этого растворы выпарили досуха. При выпаривании раствора, оставшегося после конверсии с раствором нитратов натрия и калия, наблюдали бурное выделение диоксида азота, что свидетельствует об образовании азотной кислоты. При выпаривании раствора, оставшегося после конверсии с раствором хлоридов натрия и калия, органолептически определили хлороводород. ИК-спектр полученного после 3-го осаждения осадка изображен на рисунке 1. Для сравнения изображен также ИК-спектр оксалата калия.

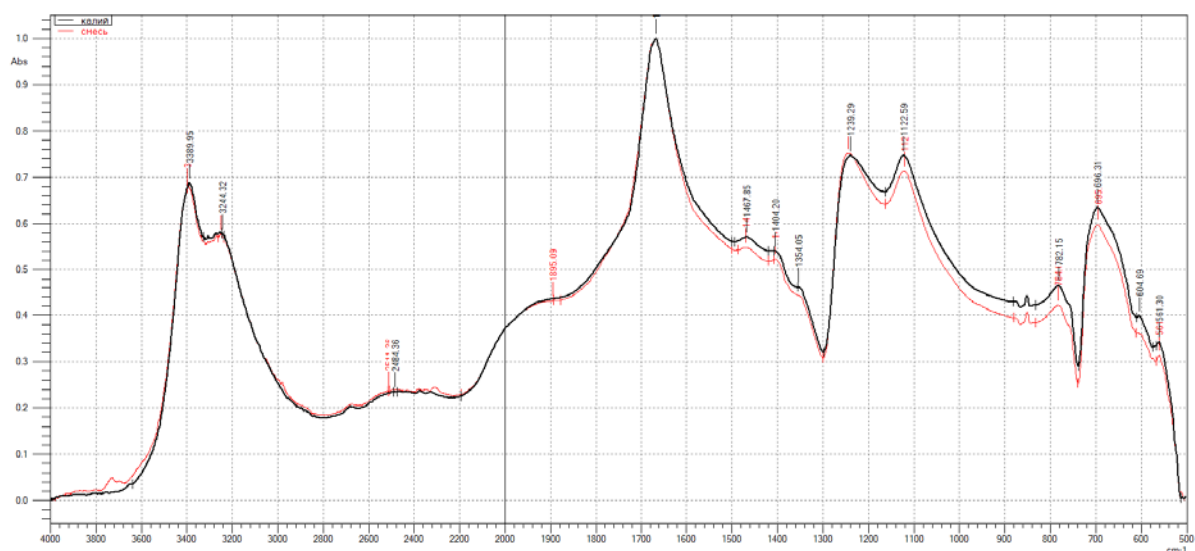


Рисунок 1 – ИК-спектры оксалата калия и осадка

ИК-спектры идентичны. Следовательно, полученный осадок представляет собой практически чистый оксалат калия.

Также провели опыт с сильвинитовой рудой Гремячинского месторождения. Взяли навеску 25,088 г руды, растворили ее в 200 мл дистиллированной воды, отфильтровали под вакуумом нерастворимый остаток, после чего к фильтрату добавили рассчитанное количество дигидрата щавелевой кислоты для осаждения содержащихся в сильвините кальция и магния. Суспензию фильтровали под вакуумом, фильтрат перенесли в термостойкий химический стакан, после чего стакан нагрели на песчаной бане до кипения. Наблюдали полное растворение щавелевой кислоты. Раствор упаривали от начального объема 250 мл до 190 мл, после чего отключили нагрев и охладили до комнатной температуры. Через некоторое время наблюдали образование на дне стакана крупнокристаллического осадка. Осадок отделили от раствора фильтрованием, фильтрат выпарили досуха. Осадок и фильтрат довели до постоянной массы высушиванием при 105 – 110 °С и анализировали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр осадка и выпаренного фильтрата представлены на рисунке 2.

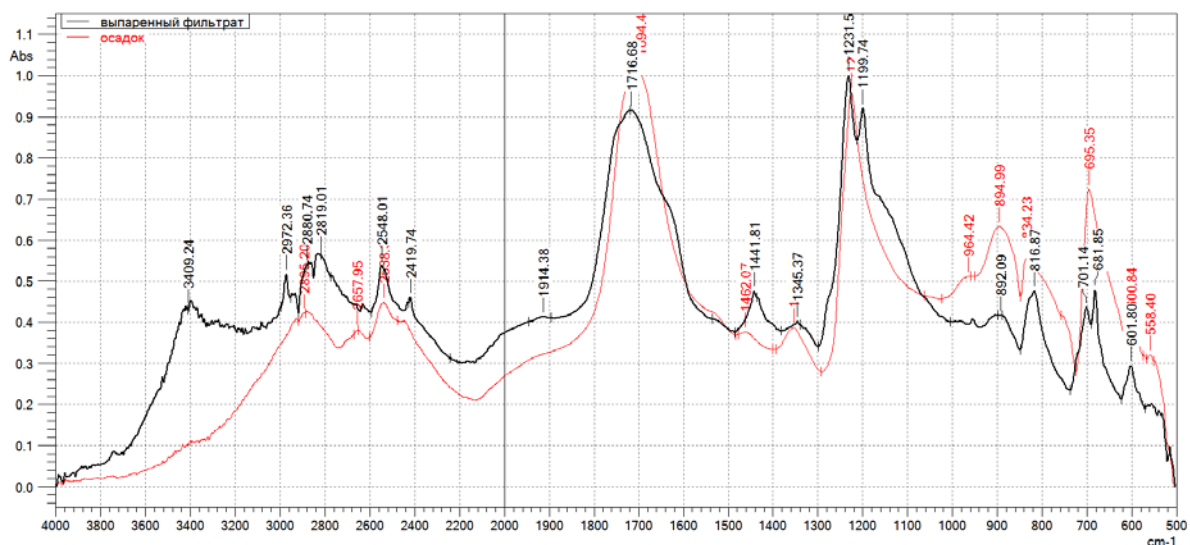


Рисунок 2 – ИК-спектры продуктов конверсии сильвинита с щавелевой кислотой

Пик, соответствующий волновому числу 3409 см^{-1} , характеризует валентное колебание ОН группы. Он наблюдается только для выпаренного фильтрата. Это может свидетельствовать о том, что выпаренный фильтрат содержит кристаллогидраты солей или щавелевой кислоты, а

осадок – нет. Полосы поглощения в районе 1700 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям карбонильной группы. Интенсивный пик в области 1200 см^{-1} – валентное колебание группы СО. На ИК-спектре обоих образцов наблюдается группа полос слабой интенсивности в области $3300 - 2500\text{ см}^{-1}$. Их наличие указывает на присутствие в образце связанной ОН группы [1]. Пик, характерный для оксалата калия, наблюдается в области 700 см^{-1} .

Результаты анализов указывают на то, что оксалатная конверсия сильвинита позволяет освобождать сырье от балластных солей с перспективой разделения образующихся оксалатов и хлоридов калия и натрия.

Предстоящие исследования предполагают поиск оптимальных условий проведения процесса для выделения более чистых солей, проведение балансовых расчетов, а также изучение способов последующей переработки оксалатов в востребованные экономикой продукты.

Библиографический список

1. Спектроскопия / под редакцией А. А. Пупышева, М. В. Поляковой – М. : Техносфера, 2009. – 528 с. – ISBN 978-5-94836-220-5.

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Сутайкин А. С., Ермошина В. С., Демьянцева Е. Ю.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
e-mail: nikaytus02@gmail.com

CARBOXYMETHYL CELLULOSE FROM VARIOUS WOOD FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS

Sutaykin A. S., Ermoshina V. S., Demyantseva E. Yu.

Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

Карбоксиметилцеллюлоза представляет собой важный эфир целлюлозы, обладающий выдающимися свойствами, такими как высокая водорастворимость и способность к загущению. Она синтезируется путем реакции щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью и находит применение в разных сферах. Показано, что свойства получаемой КМЦ зависят от количества примесей, содержащихся в исходном материале.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, химико-термомеханическая масса, синтез карбоксиметилцеллюлозы.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) представляет собой химически модифицированное производное целлюлозы, которое благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам нашло широкое применение в различных отраслях промышленности. КМЦ используется в качестве загустителя, стабилизатора, эмульгатора и диспергатора, что делает ее незаменимой в таких областях, как пищевая, фармацевтическая, нефтегазовая, строительная и косметическая промышленность [1].

Целью данной работы является сравнительный анализ свойств КМЦ, полученных из различных волокнистых полуфабрикатов.

Для синтеза гидросорбционного материала на основе карбоксиметилцеллюлозы применялись волокнистые полуфабрикаты из древесины лиственных пород, полученные различными методами: небеленая целлюлоза, а также более дешевая альтернатива – ХТММ. В качестве эталонных характеристик были выбраны показатели технической карбоксиметилцеллюлозы промышленного производства – КМЦ 75/400 (вязкость не менее 30 мПа и с содержанием основного вещества 45–50 %). Результаты представлены в таблице.

Таблица – Сравнительный анализ КМЦ

Образец	СЗ	Растворимость в воде, %	Вязкость, сП
75/400	65-85	95	60
Небеленая целлюлоза	19	52	<5
ХТММ	<10	30	<5
ЭХТММ	<10	35	<5

КМЦ из волокнистых полуфабрикатов получали суспензионным способом в среде изопропилового спирта, для стадии щелочения использовали водный раствор едкого натра концентрации 17–25 %. Карбоксиметилирование проводили монохлоруксусной кислотой в течение 30–60 мин. Стадию дозревания проводили в течение 3–4 часов в воздушном термостате при температуре 60 °С.

Основные физико-химические характеристики определяли в соответствии с техническими указаниями [2].

На основе проведенных исследований было выявлено низкие физико-химические свойства КМЦ, синтезированной как из небеленой целлюлозы, так и из ХТММ. Это обусловлено высоким содержанием лигнина и нецеллюлозных примесей, присутствующих в исходном материале. Данные компоненты затрудняют процесс карбоксиметилирования и существенно ухудшают характеристики получаемого продукта. Анализ экспериментальных данных показал, что для улучшения качества КМЦ необходимо дополнительное фибриллирование волокнистого полуфабриката с более полным удалением лигнина и экстрактивных веществ нецеллюлозного происхождения. Кроме того, оптимизация условий проведения реакции, а именно, понижение температуры и увеличение время взаимодействия, позволит обеспечить получение КМЦ с улучшенными характеристиками, более подходящими для дальнейшего промышленного применения.

Библиографический список

1. Макарова, И. В. Исследование и разработка технологического процесса очистки натрий-карбоксиметилцеллюлозы методом экстракции : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Инна Валерьевна Макарова ; Бийский технологический институт. – Барнаул, 2018. – 113 с.
2. ТУ 2231-002-50277563-2000. Натрий-карбоксиметилцеллюлоза техническая. Технические условия.

ОБЗОР И АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПРЕССИОННОГО РАЗМОЛА

Трофимов Д. С.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург

e-mail: dntrofimov17@gmail.com

REVIEW AND ANALYSIS OF RESEARCH IN THE FIELD OF ADVANCED COMPRESSION MILLING TECHNOLOGY

Trofimov D. S.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

В рамках настоящей работы рассмотрены некоторые работы в области безножевого размола волокнистых полуфабрикатов, в частности компрессионного размола. Проведен анализ результатов исследований и сделан вывод о преимуществах и недостатках данного вида размола.

Ключевые слова: безножевой размол, компрессионный размол, физико-механические показатели.

Размол играет ключевую роль в производстве бумаги и картона, оказывая значительное влияние на характеристики конечной продукции. Основной задачей массного размола растительных волокон в ЦБП является придание им бумагообразующих свойств. При массном размоле происходит фибриллирование и гидратация волокон, среди прочего происходит повышение показателей механической прочности бумаги и улучшение внешнего вида листа бумаги.

Ножевые размалывающие машины характеризуются высоким энергопотреблением. Полагают, что энергоемкость ножевых размалывающих машин значительно превышает теоретически необходимую. Механическое воздействие ножей на волокна сопровождается образованием волокнистой мелочи, рубкой и укорочением волокон, что увеличивает непроизводительные затраты сырья и сокращает количество циклов повторного использования волокна из вторсырья. Именно поэтому все большее внимание уделяется безножевым методам размола, позволяющим придать готовой продукции необходимые показатели прочности, качества и обеспечить более щадящее механическое воздействие на волокно и сократить затраты энергии.

Одним из способов безножевого размола волокнистых материалов является компрессионный размол (рис.). В работах [1] и [2] авторы рассматривают один из разновидностей способа компрессионного размола волокон. Технология заключается в пропуске волокнистой суспензии через зазор между вращающимися валами.

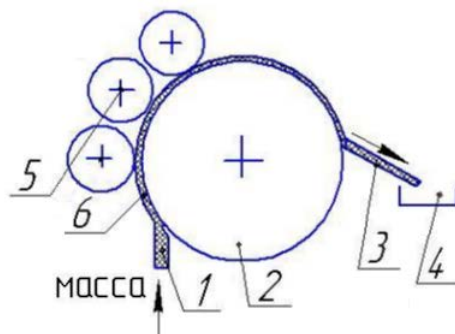


Рисунок – Схема компрессионного размола

Основными преимуществами данной технологии можно считать значительное сокращение расхода электроэнергии на размол, поскольку трение скольжения заменяется на трение качения, возможность регулировать механическое воздействие на волокна в процессе размола, большую однородность механического воздействия на волокнистый материал и определенность напряженного состояния обрабатываемого слоя волокон.

В исследовании [3] авторы экспериментально сравнивают эффективность работы валковой мельницы с дисковой мельницей МД-4ШЗ (УСР-1). Результаты проведенных исследований демонстрируют увеличение среднеарифметической длины волокна на 17 % и водоудерживающей способности на 4 %. Укрепляется прочность межволоконных связей на 14 %. Также фиксируется рост скорости обезвоживания массы на 12,5 %. Статистическая прочность остается на прежнем уровне, а динамическая прочность, измеренная по шкале аппарата ДИП, увеличивается на 25 %. Резко сокращается количество мелочи. Кроме того, зафиксировано значительное снижение энергоемкости процесса, в среднем в 2,7 раза.

Также нельзя не упомянуть об исследованиях, проводимых Гончаровым Н. В. совместно с Тотуховым Ю. А. и Петровым С. Г. Ими была спроектирована экспериментальная установка для анализа влияния компрессионного размола на физико-механические свойства волокнистых материалов. Волокнистая масса подается в размольную камеру сверху через желоб и пропускается через зазор двумя валами. Стоит отметить, что данная установка имеет ряд недостатков: конструкция размольной камеры и конфигурация рабочих элементов не позволяет интенсифицировать процесс размола, установка больше напоминает обезвоживающий пресс и не является удобной в эксплуатации.

Результаты, полученные в ходе экспериментов, демонстрируют улучшение показателей прочности на растяжение, излом и разрыв, увеличение показателей белизны массы, уменьшение образования мелочи, увеличение сопротивления раздиру.

В исследованиях [4] и [5] авторы предложили альтернативный вариант компрессионного размола. Воздействие на волокнистый материал осуществляли с помощью перекачивающихся по внутренней стенке корпуса инерционных тел, оснащенных зубьями на боковых поверхностях. В такой установке воздействие на волокна будут происходить в зазоре между внутренней поверхностью корпуса с насечкой и зубчатой боковой поверхностью инерционных тел. При вращении установки центробежные силы будут воздействовать на инерционные тела обеспечивая их прижатие к внутренней поверхности корпуса. Авторы указывают, что повышение скорости вращения корпуса установки приводит к повышению усилия, воздействующего на волокна, к росту производительности установки и снижению показателя средней длины волокна. Эти закономерности похожи на влияние удельной нагрузки на кромки ножей на результаты размола для ножевых машин.

На основе анализа приведенных выше исследований можно выделить преимущества и недостатки компрессионного размола. Преимуществами являются: отсутствие рубящего воздействия на волокна, повышение эффективности процесса (вся энергия фокусируется на размоле массы), сокращение образования мелочи, увеличение площади поверхности волокон, низкое потребление энергии, повышение прочности бумаги на разрыв и излом, улучшение гладкости готовой продукции, улучшение оптических характеристик, повышение водоудержания, улучшение величины продавливания.

Недостатками данного вида размола являются: не оптимальные конфигурации рабочих элементов установки, сложность контроля и поддержания оптимального технологического режима, низкая производительность по сравнению с размолотом на дисковых мельницах.

Учитывая преимущества и недостатки компрессионного размола, в рамках магистерской диссертации было решено сконцентрироваться на разработке и проектировании оптимальных конфигураций рабочих элементов размольной камеры. Это позволит раскрыть весь потенциал данной технологии и добиться максимальной эффективности процесса.

Библиографический список

1. Легоцкий, С. С. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы / С. С. Легоцкий, В. И. Гончаров. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 224 с.
2. Патент А. С. № 702088. Способ размола бумажной массы : заявл. 14.04.77, № 2507138 ; опубл. в Б. И., 1979, № 45Э / В. Шемякин, Н. Н. Ситов, В. Л. Смышляев.
3. Шемякин, Э. В. Сравнительная оценка качества размола в дисковой и валковой мельницах / Э. В. Шемякин, Н. Н. Ситов // Химия и технология бумаги. – Л.: ЛТА, 1983. – С. 111–113.
4. Размол волокнистых полуфабрикатов нетрадиционным способом / Ю. Д. Алашкевич, И. А. Воронин, В. И. Ковалев, Н. С. Решетова // Химия растительного сырья. – 2009. – № 3. – С. 165–168.
5. Некоторые особенности размола волокнистых полуфабрикатов в установке с инерционным движением рабочих тел / И. А. Воронин, Ю. Д. Алашкевич, А. И. Ларионова, М. А. Карбышев // Хвойные бореальной зоны. – 2014. – Т. 32, № 1–2. – С. 62–65.

Научный руководитель: доцент Колычев М. В.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ АДГЕЗИВНОЙ ПЛЕНКИ

Фадин А. Ф., Липин В. А.

*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург
e-mail: artemfadin1000@gmail.com*

PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE FILM

Fadin A. F., Lipin V.A.

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

Получена пластичная прозрачная гомогенная электропроводящая пленка, обладающая способностью к адгезии, что позволило использовать ее в качестве соединительного элемента между двумя медными контактами. Сопротивление полученного клеевого соединения составило 30 Ом.

Ключевые слова: электропроводность, полимерные пленки, токопроводящий клей.

В настоящее время на рынке представлен широкий ассортимент токопроводящих клеев. Такие клеевые композиции состоят из олигомеров и полимеров, которые выполняют роль пленкообразователей и адгезивов. При этом в отвержденном состоянии эти вещества являются диэлектриками. Перенос электрического заряда в клеевом соединении обеспечивается диспергированными частицами металлов или углерода [1]. Наиболее распространенным наполнителем в токопроводящих клеевых композициях являются серебряные порошки. За счет высокой пластичности и стойкости к окислению, частицы серебра образуют прочные связи, стойкие к действию высоких температур, влаги и различных компонентов полимерных клеевых композиций, практически не изменяющиеся в условиях эксплуатации изделий. Для создания токопроводящих клеев применяются частицы серебра различных форм, что позволяет оптимизировать их свойства в зависимости от требований конкретного применения. Однако для снижения затрат на производство токопроводящих клеевых составов, в них также могут быть использованы серебро в сочетании с другими металлическими порошками. Это не только уменьшает стоимость, но и позволяет улучшить характеристики композиции, комбинируя преимущества различных наполнителей [2].

Очевидно, что главным недостатком таких изделий является неоднородность распределения переносчиков заряда по поверхности получаемой пленки и утрата прозрачности.

В данной работе была исследована возможность получения адгезивных гомогенных токопроводящих полимерных пленок. Для получения гомогенного клеевого состава были проведены опыты с использованием различных водных растворов электролитов (KCl, KOH, LiOH) разных концентраций и дисперсионного клея на водной основе. Концентрации растворов выбранных электролитов находились в пределах от 1 % до 10 %. Массовые соотношения электролит-клей подбирались опытным путем. Эксперименты проводились при соотношениях 1:1 и 2:1.

Серия образцов с массовым соотношением клей-LiOH 2:1 позволила достичь оптимального уровня адгезии и электропроводности в 0,03 См. Наглядно результаты представлены на рисунке.

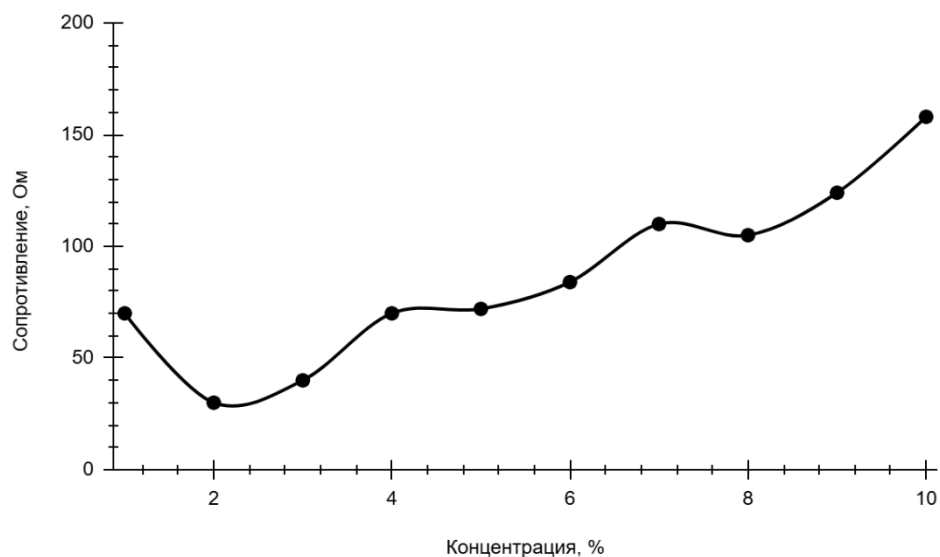


Рисунок – Зависимость сопротивления от концентрации электролита в составе клеевой композиции

Полученная пленка представляет собой пластичный токопроводящий однородный прозрачный адгезивный материал, позволяющий соединять между собой медные контакты.

Библиографический список

1. Куцевич, К. Е. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их свойства / К. Е. Куцевич, Т. Ю. Тюменева, А. П. Петрова // *Авиационные материалы и технологии*. – 2017. – № 4 (49). – С. 51–55.
2. . Токопроводящие клеи для монтажа электроники космического назначения / С. Н. Гладких [и др.] // *Печатный монтаж*. – 2016. – № 3 (00064). – С. 1–5.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1-БРОМ-1-НИТРО-3,3,3-ТРИФТОР(ХЛОР)ПРОПЕНОВ С НИНГИДРИНОМ И ПРОЛИНОМ

Черкасова А. В.¹, Голубев Е. К.¹, Глебова А. А.², Анисимова Н. А.^{1,2}

¹ Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

² Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,

Санкт-Петербург

e-mail: CAV090504@gmail.com

FEATURES OF INTERACTION OF 1-BROMO-1-NITRO-3,3,3-TRIFLUORO(CHLORO)PROPENES WITH NINHYDRIN AND PROLINE

Cherkasova A. V.¹, Golubev E. K.¹, Glebova A. A.², Anisimova N. A.^{1,2}

¹ Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

² Herzen State Pedagogical University of Russia, Saint Petersburg

Изучена трехкомпонентная реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием 1-бром-1-нитро-3,3,3-трифтор(хлор)пропенов с нингидрином и пролином. Установлено, что реакция протекает с образованием двух региоизомерных спироаддуктов, один из которых в виде двух диастереомеров. Строение образующихся продуктов установлено с использованием современных физико-химических методов ИК, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: 1,3-диполярное циклоприсоединение, 1-бром-1-нитро-3,3,3-тригалогенпропены, спироконденсированные соединения.

Интерес к реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов к функционализированным нитроалкенам обусловлен возможностью получения на их основе спироциклических соединений. Известно, что спирофрагмент отвечает за биоактивность в таких природных соединениях как *Rhynchophylline*, *Mitraphylline*, *Spirotryprostatin A*, выделенных из растений. Синтетические функционализированные спироконденсированные соединения также обладают широким спектром биологической активности и проявляют антибактериальный, противовоспалительный, противоопухолевый эффекты [1].

Анализ литературных данных показал, что наиболее доступным и удобным способом получения спироконденсированных систем является 1,3-диполярное циклоприсоединение с участием различных азометинилидов. В настоящее время этим реакциям посвящено много научных обзоров и статей [2]. В качестве диполярофилов, как правило, используются ненасыщенные соединения (халконы, нитростирены, акрилаты, малеинимиды), среди которых важное место занимают функционализированные нитроалкены: тригалогеннитропропены, β -нитростирол и его производные, нитроарилэтены и др. Азометинилиды получают *in situ* путем взаимодействия циклических карбонильных соединений, таких как изатин, нингидрин, инденохиноксалинон и другие. В качестве второй компоненты используются циклические (пролин, тиопролин) и ациклические (аланин, саркозин) аминокислоты [3, 4].

Следует отметить, что до настоящего времени *гем*-бромнитроалкены, функционализированные тригалогенметильной группой в аналогичные реакции не вовлекались. По этой причине представлялось целесообразным изучить взаимодействие 1-бром-1-нитро-3,3,3-трифтор(хлор)пропенов **1,2** с азометинилидами. Введение в состав нитроалкенов электроноакцепторных групп, таких как тригалогенметильная, с одной стороны, повышает их активность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, а с другой – расширяет спектр биологической активности целевых спироаддуктов реакции. Кроме того, дополнительное присутствие атома брома в геминальном положении к -NO₂ группе может

оказать существенное влияние не только на биологическую активность получаемых спироконденсированных систем, но и на селективность изучаемых реакций.

Согласно литературным данным структурно однотипные 1-нитро-3,3,3-трифтор (хлор, бром) пропены с нингидрином и пролином реагируют (C_6H_6 , $80^\circ C$) с образованием соответствующих спироаддуктов. Нитроалкен с $-CCl_3$ группой давал единственный региоизомер с $-NO_2$ группой у второго атома углерода пирролизидинового кольца, тогда как в случае нитроалкена с $-CF_3$ группой отмечается образование обоих региоизомеров в соотношении 4:1. Причем во всех случаях реализуется только *эндо*-ориентация $-NO_2$ группы.

В нашем случае реакция *гем*-бромнитроалкенов **1,2** с нингидрином и пролином осуществлялась в мягких условиях ($20^\circ C$, *i*-PrOH) и сопровождалась образованием двух региоизомеров **A** и **B**, отличающихся друг от друга взаимным расположением нитро- и тригалогенметильной групп; причем региоизомер **A** получался в виде двух диастереомеров – с *эндо*- и *экзо*-ориентацией $-NO_2$ -группы. Отметим, что нитроалкен **1** с CF_3 группой, преимущественно давал *эндо*- NO_2 изомер **A** с выходом 85 % с небольшой примесью *экзо*- NO_2 изомера **A'** и региоизомера **B**. Тогда как для нитроалкена **2** с $-CCl_3$ группой наблюдалось образование спироаддуктов в соотношении **A**(*эндо*- NO_2) : **A'**(*экзо*- NO_2) : **B** = 15 : 45 : 35, а, следовательно, преобладают нехарактерные изомеры с *экзо*-ориентацией $-NO_2$ группы и региоизомера **B** с *эндо*-ориентацией $-NO_2$ (рис. 1).

Следует отметить, что предварительное получение предшественника азометинилида позволило нам, в отличие от литературных данных, не только показать, что реакция протекает через другое ПС, но и реализовать двухкомпонентную реакцию с исходным *гем*-бромнитроалкеном с $-CCl_3$ **2**.

Это в свою очередь позволило выделить в индивидуальном виде два спироаддукта – диастереомер с *экзо*-ориентацией $-NO_2$ группы региоизомера **A** и *эндо*- NO_2 изомер региоизомера **B**.

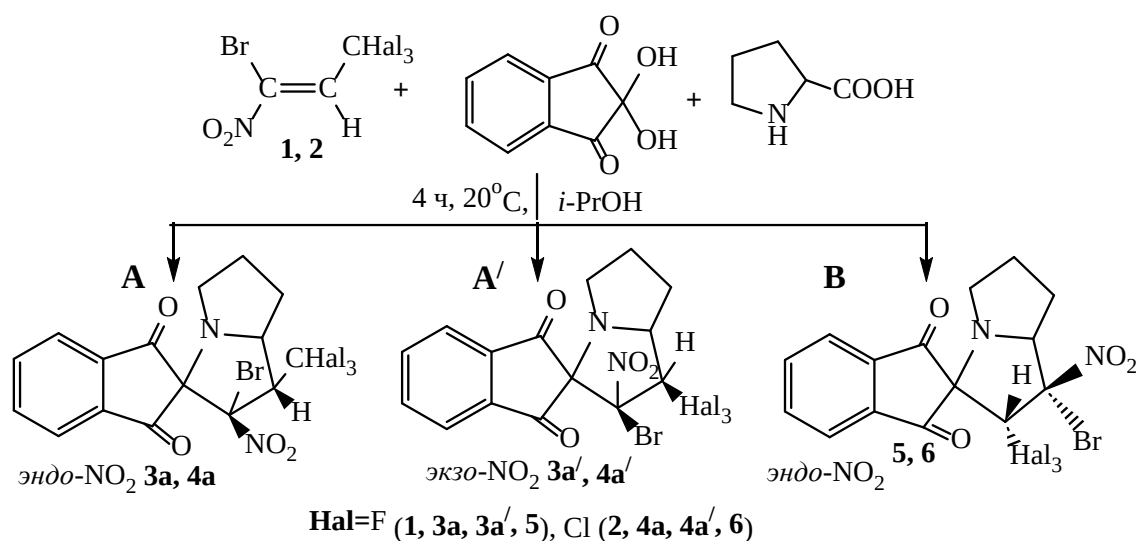


Рисунок 1 – Схема получения функционализированных спироинден-[2,3'-пирролизин]-1,3-диолов

Выделение двух индивидуальных изомеров без дополнительной очистки удалось осуществить благодаря разной скорости образования и цвету кристаллов спироаддуктов. Первым (через 2 дня) закристаллизовался и выпал в осадок региоизомер **B** (желтые кристаллы), а вторым (через 3 дня) – диастереомер региоизомера **A** (коричневые кристаллы) (рис. 2).

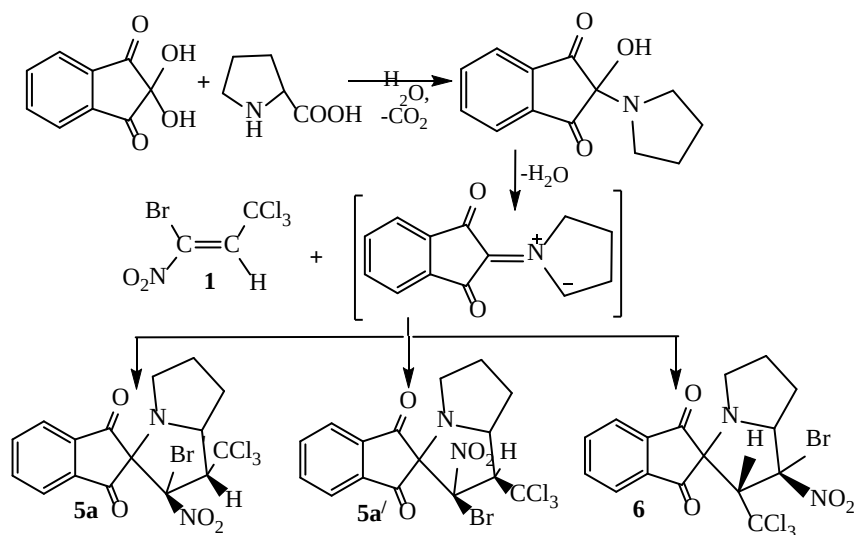


Рисунок 2 – Схема реакции *гем*-бромнитроалкена **1** с нингидрином и пролином

Индивидуальность выделенных изомеров убедительно подтверждается данными ЯМР¹H спектроскопии (табл. 1) и масс спектрометрии.

Таблица 1 – Данные ЯМР¹H спектроскопии соединений **3-6**

№ Соед.	Hal	NO ₂	CH ₂ ^{5'} , CH ₂ ^{6'} , CH ₂ ^{7'}	CH ^{1'} (CH ^{2'})	CH ^{7'a}	Ph
4a	Cl	эндо	1.75 m, 2.10 m, 2.33, 2.58, 2.90, 2.97	5.02 d (8.50 Гц)	4.44 m (8.50 Гц)	7.96 m, 8.08 m
4a'		экзо	1.90, 2.30, 2.32, 2.69, 2.84, 4.08	5.71 d (8.68 Гц)	4.53 m (8.68 Гц)	7.97 m, 8.10 m
6		В	1.47, 1.78, 1.94, 2.29, 2.75, 3.53	5.93 c	5.21 m	7.97 m, 8.10 m
3a	F	эндо	1.89, 2.04, 2.16, 2.45, 2.70	4.53 m (7.34 Гц)	4.03 m (7.34 Гц)	8.04 m, 8.15 m
3a'		экзо	1.33, 1.69, 2.34, 2.60, 3.07	5.31 m	4.84 m	8.04, 8.15
5		В		6.03 m	4.80 m	7.70, 7.90

Кроме того, геометрия впервые выделенного региоизомера **В** соединения **6** подтверждена рентгеноструктурным методом анализа, который показал *эндо*-ориентацию NO₂ группы в региоизомере **В** (рис. 3).

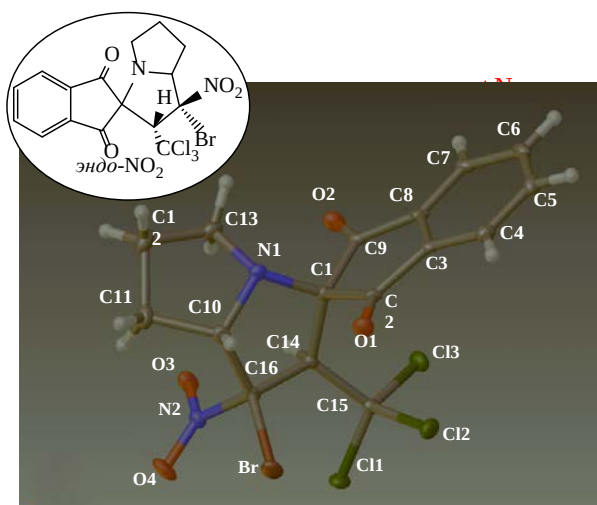


Рисунок 3 – Данные рентгеноструктурного анализа региоизомера **В**

Таким образом, в результате проведенного исследования можно сделать вывод о том, что исследуемые *гем*-бромнитроалкены в реакции с нингидрином и пролином образуют два региоизомера **А** и **В**; один из них **А** в виде двух диастереомеров. Установлено влияние

природы галогена в составе тригалогенметильной группы на стереохимию исследуемой реакции. Так, 1-бром-1-нитро-3,3,3-трифторпропен реагирует селективно и образует преимущественно *эндо*-NO₂ диастереомер региоизомера **A**, тогда как 1-бром-1-нитро-3,3,3-трихлорпропен дает *экзо*-NO₂ изомер региоизомера **A** и *эндо*-NO₂ изомер региоизомера **B** в сопоставимых количествах.

Библиографический список

1. Barkov A. Yu. Highly regio- and stereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of stabilised azomethine ylides to 3,3,3-trihalogeno-1-nitropropenes: synthesis of trihalomethylated spiro[indoline-3,20 -pyrrolidin]- 2-ones and spiro[indoline-3,30 -pyrrolizin]-2-ones / A. Yu. Barkov, N. S. Zimnitskiy, Vl. Yu. Korotaev, I. B. Kutyashev, Vl. S. Moshkin, V. Ya. Sosnovskih // Tetrahedron. – 2016. – № 72. – pp. 6825–6836
2. Santos, M.M. Recent advances in the synthesis of biologically active spirooxindoles / M.M. Santos // Tetrahedron. – 2014. – № 70 (52). – pp. 9735–9757
3. Akondi A. M. An expedient microwave assisted regio- and stereoselective synthesis of spiroquinoxaline pyrrolizine derivatives and their AChE inhibitory activity / A. M. Akondi, S. Mekala, M. L. Kantam, T. Rajiv, L. R. Chowhan, A. Das // New J. Chem. – 2017. – № 41. – p. 873
4. Коротаев, В. Ю. Стабилизированные азометин-илиды на основе индено[1,2-*b*]хиноксалинонов в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с электрофильными алкенами / В. Ю. Коротаев, Н. С. Зимницкий, А. Ю. Барков [и др.] // Химия гетероцикл. соединений. – 2018. – Т. 54. – С. 905–922.

Работа выполнена в рамках выпускной квалификационной работы студента Голубева Е. К., научный руководитель: д.х.н., профессор Н. А. Анисимова.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Шидловский Т. Д., Конев Н. В.

*Национальный исследовательский университет «ИТМО», Санкт-Петербург
e-mail: nvkonev@itmo.ru*

APPLICATION OF DEEP LEARNING METHODS FOR PREDICTING THE EFFECTIVENESS OF DRUG DELIVERY SYSTEMS BASED ON ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE

Shidlovskiy T. D., Konev N. V.

National Research University «ITMO», Saint Petersburg

В данной работе представлено исследование возможностей применения методов глубокого обучения для прогнозирования эффективности систем доставки лекарственных средств на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Разработана нейросетевая архитектура, позволяющая на основе физико-химических свойств модифицированного СВМПЭ и параметров инкапсулированных лекарственных соединений прогнозировать профили высвобождения и биодоступность препаратов. Показано, что применение предложенного подхода позволяет с точностью до 87 % предсказывать динамику высвобождения лекарственных веществ из СВМПЭ-матриц различной морфологии.

Ключевые слова: глубокое обучение, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, системы доставки лекарств, нейронные сети, прогнозирование высвобождения, персонализированная медицина, биоматериалы.

Разработка эффективных систем доставки лекарственных средств остается одной из ключевых задач современной фармацевтики и биомедицинской инженерии [1]. Особое внимание уделяется созданию материалов с контролируемыми параметрами высвобождения активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), обеспечивающих необходимую фармакокинетику и биодоступность препаратов [2]. Среди полимерных материалов, применяемых для этих целей, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) выделяется благодаря своей биосовместимости, химической инертности и механической прочности [3].

СВМПЭ с молекулярной массой более $1,5 \times 10^6$ г/моль традиционно используется в медицине для изготовления имплантатов, в частности, эндопротезов суставов [4]. Однако в последние годы возрос интерес к его применению в качестве матрицы для систем доставки лекарств, особенно для препаратов с пролонгированным действием [5, 6]. Модификация поверхности СВМПЭ различными методами (плазменная обработка, радиационная прививочная полимеризация, введение биоактивных добавок) позволяет создавать композитные материалы с контролируемыми свойствами высвобождения лекарственных веществ [7].

Традиционно разработка и оптимизация таких систем требует проведения многочисленных экспериментов, что приводит к значительным временным и материальным затратам [8]. В связи с этим актуальным становится применение методов машинного обучения, в частности глубоких нейронных сетей, для моделирования и прогнозирования поведения системы «СВМПЭ-лекарственное вещество» [9].

В настоящей работе предложен подход на основе глубокого обучения для прогнозирования профилей высвобождения лекарственных веществ из матриц на основе

модифицированного СВМПЭ. Разработанная модель позволяет оценивать эффективность систем доставки без проведения полного цикла экспериментальных исследований.

В исследовании использовались данные по кинетике высвобождения 37 различных лекарственных соединений из 15 вариантов модифицированного СВМПЭ. Экспериментальная база включала результаты *in vitro* исследований для антибиотиков (гентамицин, ванкомицин, цефазолин), противовоспалительных препаратов (диклофенак, ибупрофен), цитостатиков (доксорубицин, паклитаксел) и других классов лекарственных веществ.

Характеристики СВМПЭ-матриц включали следующие параметры: молекулярная масса, степень кристалличности, пористость, удельная площадь поверхности, модификация поверхности (гидрофилизация, функционализация карбоксильными, аминными или гидроксильными группами), толщина покрытия, наличие швов.

Для каждого лекарственного соединения учитывались молекулярная масса, коэффициент распределения октанол/вода ($\log P$), растворимость, размер молекулы, заряд, способ загрузки в матрицу и начальная концентрация.

Профили высвобождения представляли собой временные ряды, фиксирующие процент высвободившегося вещества через определенные промежутки времени (от 1 часа до 30 дней).

Архитектура нейронной сети

Для решения задачи прогнозирования была разработана гибридная архитектура, объединяющая сверточные нейронные сети (CNN) и рекуррентные нейронные сети с долгой краткосрочной памятью (LSTM). Общая структура модели представлена на рисунке 1.

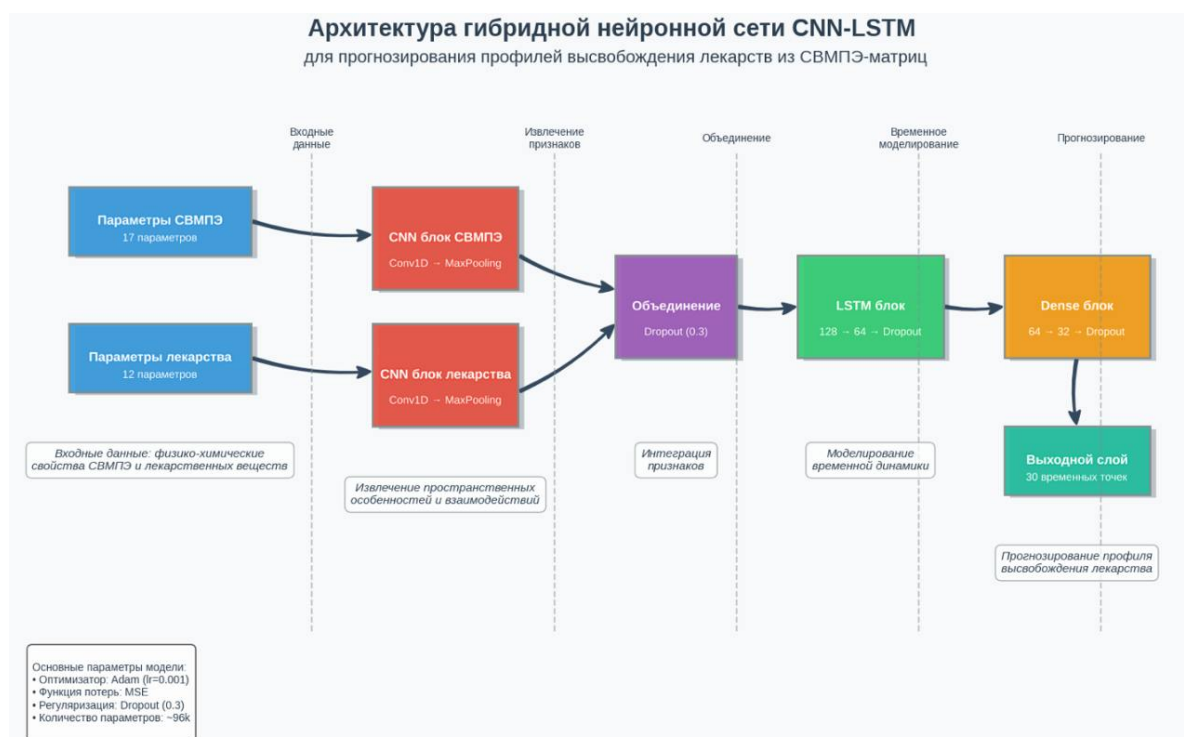


Рисунок 1 – Архитектура гибридной нейронной сети CNN-LSTM для прогнозирования профилей высвобождения лекарственных веществ из СВМПЭ-матриц

Модель состоит из следующих основных компонентов:

1. Входной блок обработки характеристик СВМПЭ (17 параметров).
2. Входной блок обработки характеристик лекарственного вещества (12 параметров).
3. Сверточный блок извлечения пространственных особенностей взаимодействия компонентов.
4. LSTM-блок для моделирования временной динамики высвобождения.
5. Выходной регрессионный слой для предсказания профиля высвобождения.

Для повышения обобщающей способности модели применялись методы регуляризации: dropout (с коэффициентом 0,3), L2-регуляризация ($\lambda=0,001$) и ранняя остановка обучения. Оптимизация параметров осуществлялась с использованием алгоритма Adam со скоростью обучения 0,001.

Обучение и валидация модели

Набор данных был разделен на обучающую (70 %), валидационную (15 %) и тестовую (15 %) выборки. Для обеспечения репрезентативности всех выборок разделение проводилось с учетом сохранения распределения типов лекарственных веществ и матриц.

Обучение модели проводилось в течение 500 эпох с размером мини-пакета 32. В качестве функции потерь использовалась среднеквадратичная ошибка (MSE), дополнительно контролировались метрики: средняя абсолютная ошибка (MAE), коэффициент детерминации (R^2) и сходимость профилей высвобождения (similarity factor f_2).

Точность прогнозирования профилей высвобождения

Разработанная модель продемонстрировала высокую точность прогнозирования профилей высвобождения лекарственных веществ. На тестовой выборке были получены следующие значения метрик:

- средняя абсолютная ошибка (MAE): $5,8 \pm 1,2\%$;
- коэффициент детерминации (R^2): $0,87 \pm 0,04$;
- similarity factor (f_2): $68,4 \pm 5,7$ (значения $f_2 > 50$ считаются приемлемыми для биоэквивалентности).

На рисунке 2 представлено сравнение экспериментальных и предсказанных профилей высвобождения для трех различных лекарственных веществ из матриц модифицированного СВМПЭ.

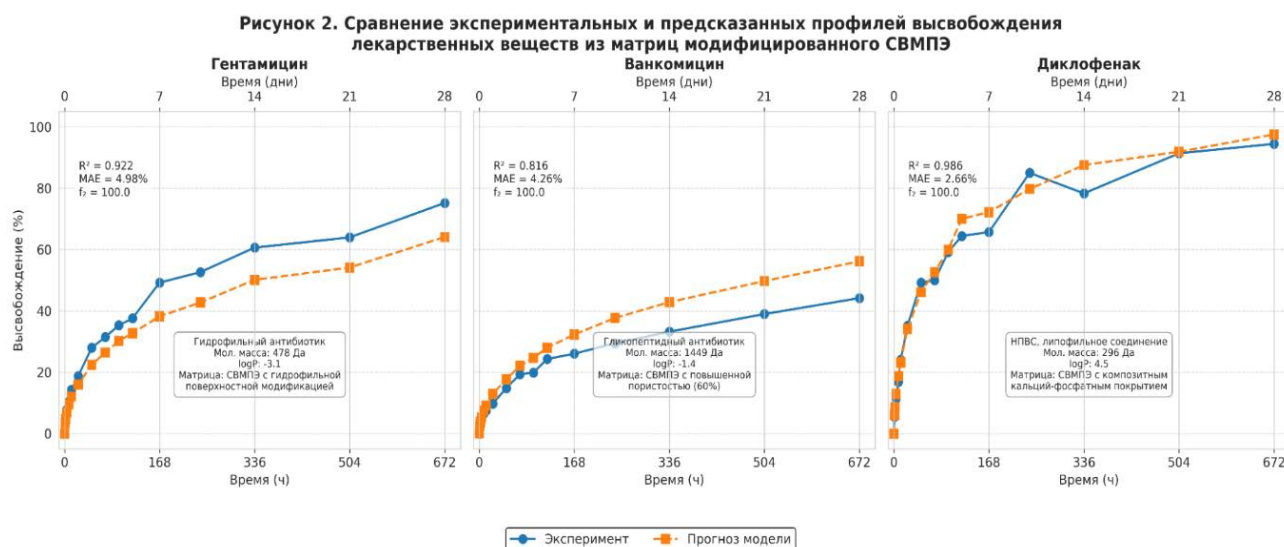


Рисунок 2 – Сравнение экспериментальных и предсказанных профилей высвобождения лекарственных веществ из матриц модифицированного СВМПЭ

Наиболее высокая точность прогнозирования ($R^2 > 0,9$) была достигнута для гидрофильных молекул малой и средней массы (до 600 Да). Для липофильных соединений и макромолекул (>1000 Да) точность прогнозирования была несколько ниже ($R^2 = 0,78-0,85$), что объясняется более сложными механизмами взаимодействия с матрицей СВМПЭ.

Анализ влияния параметров системы на профиль высвобождения

Для анализа относительной важности параметров системы был проведен анализ чувствительности модели. Были выявлены следующие ключевые факторы, оказывающие наибольшее влияние на кинетику высвобождения (в порядке убывания значимости):

1. Пористость СВМПЭ-матрицы (относительная влажность 0,24).
2. Степень функционализации поверхности (0,18).
3. $\log P$ лекарственного вещества (0,15).

4. Молекулярная масса лекарственного вещества (0,12).
5. Начальная концентрация вещества в матрице (0,09).

Полученные результаты согласуются с теоретическими представлениями о механизмах высвобождения лекарственных веществ из полимерных матриц [10] и подтверждают корректность работы модели.

Оптимизация систем доставки с использованием модели

На основе разработанной модели был реализован алгоритм обратной оптимизации параметров системы доставки для достижения заданного профиля высвобождения. Алгоритм использует градиентный спуск для минимизации расхождения между целевым и моделируемым профилями.

Экспериментальная проверка предложенных оптимизированных систем доставки для антибиотика ванкомицина и противовоспалительного препарата диклофенака показала, что целевые профили высвобождения были достигнуты с точностью $f_2 > 65$ при значительном сокращении числа итераций экспериментального подбора состава (с 12–15 до 2–3).

В работе показана эффективность применения методов глубокого обучения для прогнозирования и оптимизации систем доставки лекарственных средств на основе модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Разработанная гибридная нейросетевая архитектура позволяет с высокой точностью ($R^2=0,87$) предсказывать профили высвобождения различных фармацевтических соединений исходя из физико-химических характеристик системы.

Предложенный подход позволяет существенно сократить время и ресурсы, необходимые для разработки новых систем доставки лекарств, а также открывает возможности для персонализации терапии путем прогнозирования индивидуальных профилей высвобождения лекарственных веществ.

Дальнейшие исследования будут направлены на расширение обучающей выборки, включение дополнительных параметров системы и адаптацию модели для прогнозирования *in vivo* поведения систем доставки лекарств на основе СВМПЭ.

Библиографический список

1. Singh, R., Lillard J.W. Nanoparticle-based targeted drug delivery // *Experimental and Molecular Pathology*. – 2009. – Vol. 86 (3). – pp. 215–223.
2. Siepmann, J., Siepmann F. Mathematical modeling of drug delivery // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2008. – Vol. 364 (2). – P. 328–343.
3. Kurtz, S. M. UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices // Academic Press. – 2016.
4. Muratoglu, O. K., Kurtz S. M. Alternative bearing surfaces in hip replacement // *Hip Replacement: Current Trends and Controversies*. – 2002. – pp. 1–46.
5. Sheth, M., Kumar R. A., Dave V., et al. Biodegradable polymer-based drug delivery systems for parenteral applications // *Journal of Biomaterials Applications*. – 2021. – Vol. 35(9). – pp. 1–15.
6. Kang, Y., Wu J., Yin G., et al. Preparation, characterization and in vitro cytotoxicity of indomethacin-loaded PLLA/PLGA microparticles using supercritical CO₂ technique // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2008. – Vol. 70 (1). – P. 85–97.
7. Affatato, S., Goldoni M., Testoni M., et al. Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 3: effect of the ZrO₂ fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long-term in vitro wear study // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22 (7). – pp. 717–723.
8. Mao, S., Guo C., Shi Y., et al. Recent advances in polymeric microspheres for parenteral drug delivery – part 2 // *Expert Opinion on Drug Delivery*. – 2012. – Vol. 9 (10). – pp. 1209–1223.
9. Paul, D.R. Elaborations on the Higuchi model for drug delivery // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2011. – Vol. 418 (1). – pp. 13–17.
10. Langer, R., Peppas N.A. Advances in biomaterials, drug delivery, and bionanotechnology // *AIChE Journal*. – 2003. – Vol. 49 (12). – pp. 2990–3006.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТБЕЛКИ СУЛЬФАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕНЕРАТОРА ДИОКСИДА ХЛОРА EMEC LOTUS EASY

Ширин О. И., Петрова М. Г., Григорьева П. А., Тараченкова М. Н.,
Петрова Ю. А., Липин В. А.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
e-mail: shirin1997@yandex.ru

LABORATORY STUDIES IN THE BLEACHING OF SULFATE CELLULOSE USING AN EMEC LOTUS EASY CHLORINE DIOXIDE GENERATOR

Shirin O. I., Petrova M. G., Grigorieva P. A., Tarachenkova M. N., Petrova Yu. A., Lipin V. A.
*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg, Saint Petersburg*

Рассмотрены перспективы использования генератора диоксида хлора в технологии отбеливания древесной целлюлозы. Показана возможность применения данного оборудования на последних стадиях с улучшением основных контролируемых параметров.

Ключевые слова: целлюлоза, отбелка, диоксид хлора, способ Day-Kesting, древесина.

Современные тенденции в отбелке сульфатной целлюлозы таковы, что использование хлорсодержащих соединений для этой цели стараются минимизировать или вовсе исключить. Однако, как показывает существующая практика, полностью отказаться от использования хлорсодержащих реагентов и получить качественную целлюлозу, соответствующую потребительским качествам, не получится. Поэтому в любой многоступенчатой системе отбеливания хотя бы на одной стадии используется диоксид хлора. В промышленности для отбеливания крафт-целлюлозы предпочтение отдается последовательностям ECF. Диоксид хлора из всех химических агентов обладает самой высокой селективностью и в наименьшей степени влияет на прочностные и другие важные потребительские характеристики целлюлозы. Его использование является предпочтительным для заключительных стадий отбеливания, когда необходимо удалить остатки лигнина и желательным придать целлюлозе требуемую совокупность химических и физических свойств [1].

Традиционно диоксид хлора производится на предприятиях ЦБП путем восстановления хлорита или хлората. Наибольшее распространение получил способ Mathieson. Получение диоксида хлора может осуществляться по способам Day-Kesting, Solvay и некоторым другим [2]. Получение по способу Mathieson предусматривает использование в качестве восстановителя SO_2 , поставки которого на предприятия могут иметь ограниченный характер. Кроме того, в этом способе образуются сульфатсодержащие кислые отходы, вызывающие коррозию оборудования. В этих условиях интерес к процессам восстановления, не производящим сульфат натрия и использующим соляную кислоту в качестве замены серной кислоты при получении диоксида хлора, является актуальным.

В данной работе была исследована возможность использования в технологии отбеливания целлюлозы генератора диоксида хлора EMEC LOTUS EASY, применяемого в настоящее время для обеззараживания воды и стоков различного происхождения [3].

Обработке диоксидом хлора подвергались три типа целлюлозы, а именно: частично отбеленная промышленная крафт-целлюлоза из древесины лиственных и хвойных пород российской компании, каждая из которых была отбелена с помощью последовательности отбеливания КЩО-EP, а также неотбеленная крафт-целлюлоза из хвойных пород древесины.

Таблица – Характеристики целлюлозы при использовании в отбелке стадии D

Образец целлюлозы	Содержание ClO_2 в жидкой фазе при отбелке, г/л	Число Каппа, ед.		Содержание альфа-целлюлозы, %		Степень полимеризации по вязкости в кадоксене после стадии D, ед.
		исходное	после стадии D	исходное	после стадии D	
Хвойная, частично отбеленная	0,3	8,25	7,1	83,9	84,9	1050
Лиственная, частично отбеленная		9,18	5,75	77,7	83,2	1000
Крафт, хвойная		34,9	25,1	77,5	80,9	600
Хвойная, частично отбеленная	0,4	8,25	5,84	83,9	85,2	950
Лиственная, частично отбеленная		9,18	4,77	77,7	83,9	900
Крафт, хвойная		34,9	19,8	77,5	81,5	600

Число Каппа образцов целлюлозы было определено в соответствии с ISO 302-2015, содержание альфа-целлюлозы – по ГОСТ 6840-78, степень полимеризации образцов определяли по вязкости растворов в кадоксене на капиллярном вискозиметре с диаметром капилляра 0,73 мм. в соответствии с ГОСТ 25438-82 [4].

Из полученных результатов (табл.) следует, что использование стадии D на последней стадии отбелки привело к улучшению измеряемых физико-химических параметров – числа Каппа, содержания альфа-целлюлозы – всех трех исследованных типов целлюлозы. С увеличением концентрации оксида хлора достигаются более высокие показатели отбелки. Использование стадии D на последней стадии отбелки исследованных образцов позволяет получить надежные численные значения степени полимеризации. Из полученных данных также следует вывод о принципиальной возможности использования генератора диоксида хлора «EMEC LOTUS EASY» для осуществления отбелки целлюлозы различного качества.

Библиографический список

1. Suess H.U. Pulp Bleaching Today. – Berlin, Walter de Gruyter, 2010. – 319 p. – DOI: 10.1515/9783110218244.
2. Patent № 6761872B2 C01B11/024 US. Method for generating chlorine dioxide / L. F. Roensch, R.H. Tribble, D. Hilliard, 26.06.2002.
3. Psakis G., Spiteri D., Mallia J., Polidano M., Rahbay I., Valdramidis V. P. Evaluation of Alternative-to-Gas Chlorination Disinfection Technologies in the Treatment of Maltese Potable Water // Water. – 2023. – Vol. 15(8). – p. 1450. – DOI: 10.3390/w15081450.
4. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА БЕМИТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Яковлев А. В., Севастьянова А. Д.

*Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург
e-mail: avyakovlev96@yandex.ru*

STUDY OF THE BOHEMITE MATERIALS PHASE COMPOSITION FOR THE PREPARATION OF SPHERICAL CATALYSTS

Yakovlev A. V., Sevastyanova A. D.

Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg

В статье представлены фазовые составы импортных сырьевых гидроксидов алюминия, используемых для получения носителей катализаторов нефтехимических процессов. В ходе качественно-количественной обработки результатов синхронно-термического анализа установлено, что по своему фазовому составу образец ГОА марки P-DF-03 LS производства КНР наиболее близок к полученным по золь-гель технологии бемитам фирмы Sasol.

Ключевые слова: гидроксид алюминия, связующее, риформинг, синхронный термический анализ, носители катализаторов.

Одним из основных этапов при разработке технологии носителей катализаторов для процессов нефтехимии и газопереработки является выбор алюмогидроксидного сырья. Кристаллическая структура составляющих его фаз в высокой степени определяет не только связующую способность, обеспечивающую образование пластичных формуемых паст или суспензий в процессе пептизации, но и основные текстурные свойства получаемых носителей (общий объем пор и механическую прочность). В частности, наибольшее распространение в технологии катализаторов риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (CCR) нашли бемиты, полученные по золь-гель технологии, отличающиеся высокой фазовой чистотой и отсутствием нежелательных примесей, таких как Na и Fe [1].

Крупнейшим поставщиком данного сырья являлась фирма Sasol (Германия), однако из-за введения импортных ограничений со стороны стран Евросоюза ее продукция перестала быть доступной для отечественной промышленности. В настоящее время на российском рынке сырья представлен широкий ассортимент гидроксидов алюминия производства КНР. С целью определения наиболее близкого по свойствам бемита к гидроксидам фирмы Sasol нами была поставлена задача по изучению фазового состава различных образцов импортных ГОА.

Поскольку традиционно применяемый анализ фазового состава твердых материалов – РФА (рентгенофазовый анализ) – не позволяет определить в них аморфные, либо слабокристаллизованные фазы, которые могут составлять существенные доли материала, идентификация фаз в ГОА была выполнена по данным синхронного термического анализа (СТА) на приборе DTG-60, Shimadzu, Япония, основываясь на специфическом характере проявления каждой отдельной фазы (аморфной, байерита, гиббсита, бемита, псевдобемита, амфорного оксида алюминия) при термических превращениях, установленном в [2]. Количественный фазовый состав гидроксидов определялся исходя из рассчитанных величин потерь массы образца в температурных диапазонах соответствующих собственным пикам фаз.

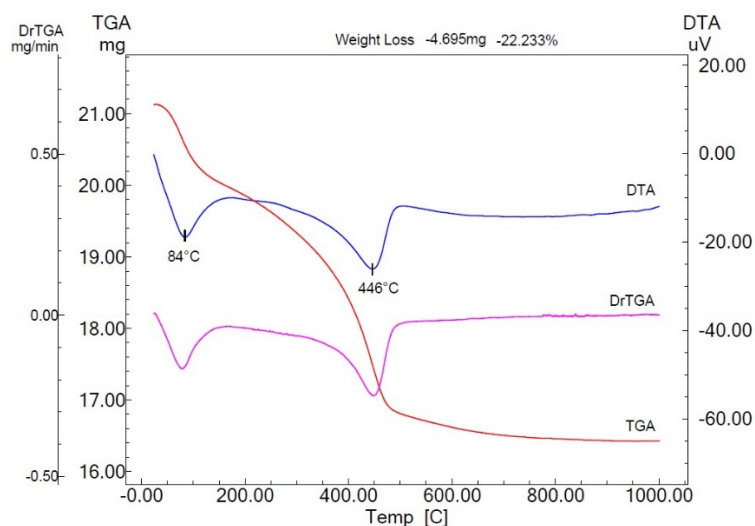


Рисунок 1 – Дериватограмма ГОА марки Pural TM-70, Sasol

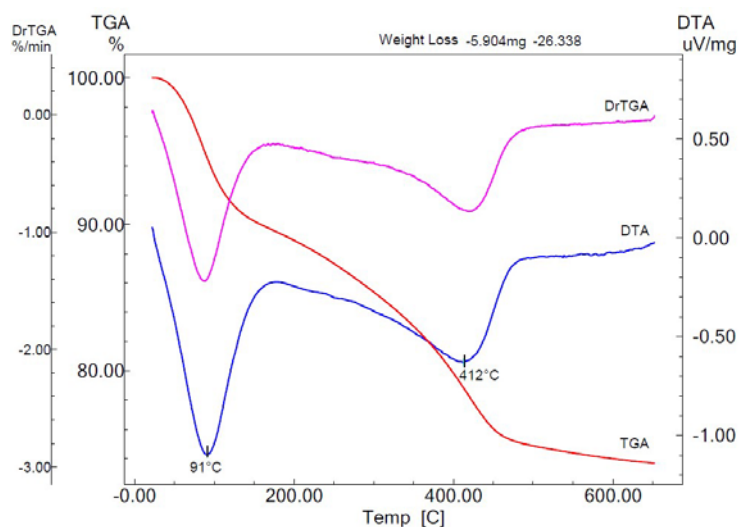


Рисунок 2 – Дериватограмма ГОА марки P-DF-03 LS, Zibo

Объектом сравнения в настоящем исследовании стал бемит марки Pural TM-70 производства фирмы Sasol, дериватограмма которого представлена на рисунке 1. В результате исследования шести марок китайских гидроксидов алюминия было установлено, что наиболее близким по составу является ГОА марки P-DF-03 LS компании Zibo (рис. 2). Данные гидроксиды получены по золь-гель процессу и содержат только фазы хорошо окристаллизованного бемита и аморфного гидроксида алюминия. По результатам количественного анализа в ГОА пр-ва Германии она составляет 4–6 %, а в ГОА пр-ва КНР – 25–27 % мас.

Таким образом, методом СТА были исследованы фазовые составы сырьевых гидроксидов алюминия, произведенных по золь-гель технологии. Среди изученных марок промышленного сырья наиболее перспективным является ГОА марки P-DF-03 LS компании Zibo, являющийся наиболее приближенным по своему составу к бемитам фирмы Sasol. Дальнейшая работа будет направлена на получение носителей из данных марок сырья и определение их структурно-прочностных свойств.

Библиографический список

1. Фрейман, Л. Л. Рынок катализаторов нефтепереработки. Часть II. Производство / Л. Л. Фрейман // Вестник химической промышленности. – 2017. – № 4. – С. 18–24.
2. Sato T. Thermal decomposition of aluminum hydroxides to aluminas // Thermochimica Acta. – 1985. – Vol. 88. – pp. 69–84.

СЕКЦИЯ 2. ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 504.062+664

ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НА РЫБОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ПРЕДПРИЯТИИ

Балданов Н. В., Антонов И. В.

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
norbobaldanov@ya.ru*

ASSESSMENT OF THE FEASIBILITY OF IMPLEMENTATION A WASTE RECYCLING METHOD AT A FISH PROCESSING ENTERPRISE

I. V. Antonov, N. V. Baldanov

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

Данная работа посвящена оценке целесообразности внедрения способа утилизации отходов на рыбоперерабатывающем предприятии. Проведен выбор технологии по утилизации отходов, получаемой продукции, а также компании, в которую эту технологию можно внедрить. Расчеты включают в себя определение себестоимости и средней розничной стоимости продукции, количества образуемых отходов на предприятии, количества и стоимости оборудования и срока окупаемости внедренной технологии.

Ключевые слова: утилизация отходов, вторичное сырье, экономическая целесообразность, прибыль, рыбные отходы.

На рыбоперерабатывающих заводах при производстве продукции возникает значительное количество отходов, а именно от 20 до 70 % отходов от общей массы поступающей на производство рыбы [1]. Отходы можно продавать предприятиям, занимающимся их переработкой или утилизацией, либо организовать линию переработки при самом рыбоперерабатывающем предприятии. Последнее решение при правильном выборе метода переработки, получаемой продукции и их грамотной реализации может повысить прибыль предприятия и расширит его ассортимент и востребованность на рынке.

Цель данной работы – произвести оценку целесообразности внедрения на рыбоперерабатывающем предприятии технологии утилизации рыбных отходов. Работа включает в себя:

- 1) описание и обоснование выбора метода утилизации отходов и получаемой с помощью данного метода продукции;
- 2) анализ ассортимента данной продукции и ее средней стоимости на российском рынке;
- 3) описание рыбоперерабатывающего предприятия, при котором планируется ввести линию утилизации ее отходов и анализ объема образующихся на предприятии отходов;
- 4) расчет прибыли от производства и продажи продукции из переработанных на предприятии рыбных отходов и срока окупаемости введенной линии переработки отходов.

В качестве метода утилизации отходов рыбоперерабатывающего предприятия был взят экструзионный метод утилизации биологических отходов, приведенный в Информационно-техническом справочнике по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)» [2]. Данный метод основан на сухой экструзии, при которой нагрев обрабатываемого сырья происходит за счет трения как внутри массы сырья, так и внутри оборудования. Сырье, поступающее на экструзию, должно иметь влажность не более 85 %. Для этого сырье смешивают с растительным наполнителем –

зерном, зерноотходами, отрубями, шротами. Объем наполнителя в 3–5 раз больше отходов животного происхождения и определяется их влажностью. Технологический процесс экструдирования состоит из измельчения, смешивания измельченной массы в определенной пропорции с растительным наполнителем, экструдирования, охлаждения и упаковки (рис. 1). В результате экструзии из биологических отходов получают готовый кормовой продукт, пригодный для домашних, в том числе сельскохозяйственных животных.

Один из наглядных примеров утилизации отходов рыбоперерабатывающей промышленности методом экструдирования представлена компанией «Жаско» [3]. Отходы рыбопереработки подаются в горизонтальный смеситель. Измельченная мясокостная масса вместе с зерновым наполнителем в соответствии с рецептурой подается транспортерами в горизонтальный смеситель. Пропорция смешивания определяется с помощью весового контроллера. Из смесителя смесь транспортером переходит в промежуточный бункер и затем в экструдер. В ходе экструдирования смесь в течение небольшого промежутка времени подвергается воздействию высокой температуры (110–150 °С), повышенного давления (50 атм.) и сдвиговых усилий в рабочих органах экструдера, в результате чего происходят структурно-механические и химические изменения исходного сырья. В процессе экструдирования полисахариды распадаются на моносахариды, смесь подвергается дезинфекции, а витамины и аминокислоты, содержащиеся в сырье, благодаря кратковременности процесса, сохраняются практически полностью. После экструдирования готовый продукт транспортером подается в охладитель экструдата на охлаждение. Продукт обладает невысокой себестоимостью, длительным сроком хранения (не менее 6 месяцев) и высокой усвояемостью.

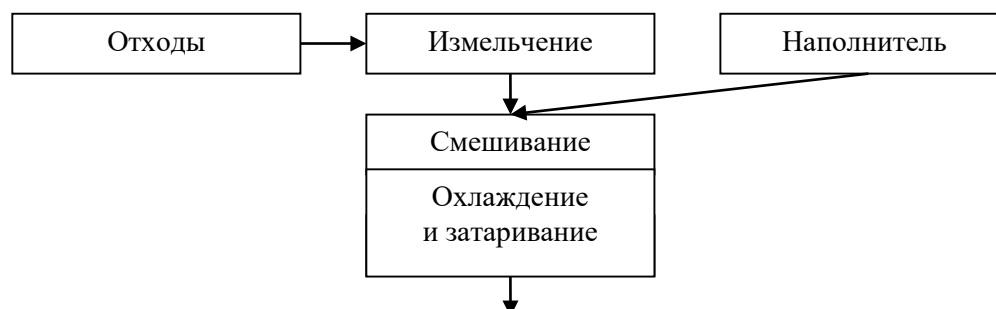


Рисунок 1 – Основные стадии технологического процесса утилизации биологических отходов методом экструдирования

В качестве продуктов, получаемых путем переработки отходов рыбоперерабатывающей промышленности, были выбраны комбикорма для сельскохозяйственных животных. Больше всего комбикормов производится для птиц: 16,4 т в год по сравнению с 15,3 т в год комбикормов для свиней, 3 т – для крупного рогатого скота и 0,3 т в год – для прочих видов животных [4]. Выбор продукции, получаемой из отходов рыбоперерабатывающей промышленности, обоснован выбором вышеописанной технологии утилизации отходов, продуктом которой также является корм для сельскохозяйственных животных.

В ходе работы были изучены показатели стоимости 1 кг комбикорма для кур-несушек с содержанием рыбной или мясокостной муки различных марок, имеющих в наличии в розничной продаже в сети Интернет. Ассортимент был изучен на торговых площадках «Ozon», «Яндекс Маркет», «Wildberries», «АгроСПб», «Агросадовод», «Kombikormov», «CrazyFerma», а также на официальном сайте Кольцовского комбикормового завода. На основании стоимости отдельных товаров была посчитана средняя стоимость комбикорма для кур в розничной продаже.

Комбикорма для кур бройлерных пород не были рассмотрены, поскольку содержание рыбной муки в кормах может негативно повлиять на органолептические свойства получаемой от этих пород мясной продукции, в то время как на яйца, получаемые от кур-несушек, наличие рыбной муки в корме не влияет [5]. Комбикорма для других видов птиц (уток, гусей, индеек,

перепелов и др.) не были рассмотрены из-за меньшей доли данных видов птиц по сравнению с яичными и мясным породами кур.

Результаты анализа стоимости комбикормов для кур-несушек представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Стоимость 1 кг комбикорма для кур-несушек с содержанием рыбной или мясокостной муки в сети Интернет

Место продажи	Средняя стоимость 1 кг комбикорма, руб					
Ozon	76,40	56,92		74,20	181,12	69,30
Яндекс Маркет	76,16	110,00		260,00	182,40	117,80
Wildberries	47,52	58,52		103,00	83,76	77,28
Агросадовод	49,00			44,00		
Kombikormov	38,80	54,00	39,92	68,20	31,43	31,68
CrazyFerma	25,67	43,20		47,40		42,60
Кольцовский комбикормовый завод	20,83					
Итого:	75,40					

Полученное значение средней стоимости комбикорма для кур-несушек с содержанием рыбной или мясокостной муки будет использовано для расчета прибыли, получаемой рыбоперерабатывающим предприятием за переработку рыбных отходов и производство данного продукта.

В качестве примера предприятия, на которое предполагается внедрить данную технологию утилизации отходов рыбоперерабатывающей промышленности, было взято ООО «ТД «Балтийский берег». Данная компания основана в Санкт-Петербурге в 2000 году и является одной из крупнейших рыбоперерабатывающих компаний в России. Компания перерабатывает 750 тыс. тонн рыбы в год и производит 23 % рыбной продукции на российском рынке. Производственные силы компании находятся в 4 населенных пунктах России: г. Санкт-Петербург, д. Пеники Ленинградской области, г. Вязьма Смоленской области, пгт. Сернур Республики Марий Эл [6 – 8].

Ассортимент компании «Балтийский берег» включает в себя следующую рыбную продукцию (без учета продукции из икры, морепродуктов и салатов):

- 1) деликатесная продукция: слабосоленое и подкопченное филе форели и семги;
- 2) продукция холодного копчения из скумбрии, горбуши, филе масляной рыбы (эсколара), салаки, кильки, сельди и мойвы;
- 3) продукция соленая и пряного посола из анчоусов, кильки и сельди;
- 4) пресервы в масле и соусах из филе сельди;
- 5) пастообразная рубленая продукция из лосося.

Зная виды рыбного сырья, из которой компания изготавливает продукцию, и способы их обработки, можно рассчитать среднее процентное количество образующихся отходов. Для данного расчета были использованы Единые нормы отходов, потерь, выхода готовой продукции и расхода сырья при производстве пищевой продукции из морских гидробионтов [9]. В расчете не были учтены филе масляной рыбы (эсколара) холодного копчения, анчоусы и сельдь пряного посола и рубленый лосось ввиду отсутствия в Единых нормах либо данных видов рыбного сырья, либо данных видов продукции. Результаты данного расчета внесены в таблицу 2.

Таблица 2 – Процентное количество рыбных отходов, образующихся при переработке рыбного сырья в готовую продукцию

Наименование получаемой продукции	Образование отходов, % от исходного сырья
Семга слабосоленая, филе	32,3
Форель слабосоленая, филе	44,2
Скумбрия холодного копчения	31,4
Горбуша мороженная потрошенная с головой	16,8
Горбуша холодного копчения	26,1
Салака холодного копчения	46,7
Килька балтийская холодного копчения	40,3
Сельдь атлантическая холодного копчения	15,5
Мойва холодного копчения	24,7
Килька балтийская пряного посола	9,6
Сельдь атлантическая слабосоленая, филе (для пресервов)	33,2
От всех видов рыбы в среднем	29,2

Следовательно, в компании «Балтийский берег» на 700 000 т перерабатываемой рыбы приходится 204 400 т образующихся при переработке рыбы рыбных отходов.

Для расчета прибыли, получаемой компанией «Балтийский берег» за внедрение технологии экструзионной переработки отходов, известны следующие данные:

- 1) себестоимость 1 кг продукции, получаемой из суммы себестоимости сырья из рыбных отходов и себестоимости зернового наполнителя, с учетом рецептуры корма для кур-несушек [5];
- 2) определенная ранее средняя розничная стоимость 1 кг комбикорма для кур-несушек;
- 3) суточная массовая производительность линии экструзионной утилизации рыбных отходов [3];
- 4) стоимость данной линии утилизации отходов [3];
- 5) Определенное ранее процентное количество отходов, образуемое за год в компании «Балтийский берег» из исходного рыбного сырья;
- 6) Определенная ранее масса отходов, образуемая за год в компании «Балтийский берег» из исходного рыбного сырья;
- 7) длительность рабочей недели в компании «Балтийский берег» в сутках;
- 8) количество рабочих дней в 2025 году [9].

Расчет прибыли, получаемой компанией «Балтийский берег» за внедрение данной технологии, проводился следующим образом:

- 1) Годовая массовая производительность одной линии экструзионной утилизации рыбных отходов рассчитана исходя из суточной массовой производительности линии утилизации, длительности рабочей недели в компании и количества рабочих дней в 2025 году;
- 2) Минимальное количество линий утилизации отходов, требуемое для утилизации заданной массы образующихся отходов, рассчитано исходя из годовой массовой производительности одной линии утилизации и годовой массы образующихся отходов;
- 3) Стоимость внедрения всех линий утилизации отходов рассчитана исходя из минимального количества линий утилизации отходов и стоимости линии утилизации отходов;
- 4) Прибыль за реализацию 1 кг продукции рассчитана исходя из себестоимости 1 кг продукции и ее средней розничной стоимости;
- 5) Годовая прибыль от реализации продукции, полученной от одной линии утилизации отходов, рассчитана на основе прибыли за реализацию 1 кг продукции и годовой производительности одной линии утилизации отходов;
- 6) Годовая прибыль от реализации продукции, полученной от всех линий утилизации отходов, определена на основе прибыли от одной линии утилизации и количества линий утилизации;

7) Среднемесячная прибыль от реализации продукции, полученной от всех линий утилизации отходов, определена на основе годовой прибыли от всех линий утилизации отходов и количества месяцев в году;

8) Срок окупаемости внедренных линий в месяцах переработки определен на основе месячной прибыли от всех линий утилизации и стоимости внедрения всех линий утилизации отходов.

Результаты расчета прибыли, получаемой компанией «Балтийский берег» за внедрение технологии экструзионной переработки отходов, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчет прибыли, получаемой компанией «Балтийский берег» за внедрение технологии экструзионной переработки отходов

Длительность рабочей недели на заводах компании «Балтийский берег», сут	Количество рабочих дней в 2025 году, сут	Масса рыбных отходов, образующихся на заводах компании «Балтийский берег», т/год
5	247	204 000
Суточная производительность линии экструзионной утилизации рыбных отходов, т/сут	Годовая производительность линии экструзионной утилизации рыбных отходов, т/год	Масса рыбных отходов, поступающих на 1 линию экструзионной утилизации, т/год
12	2 964	253,12
Количество линий экструзионной утилизации, необходимых на утилизацию всех отходов, шт	Стоимость 1 линии экструзионной утилизации рыбных отходов, руб.	Стоимость всех линий экструзионной утилизации рыбных отходов, руб.
886	1 000 000	886 000 000
Расход зернового наполнителя на 1 кг рыбных отходов, кг	Стоимость 1 кг рыбных отходов лососевых пород, руб.	Стоимость 1 кг зернового наполнителя, руб.
10,76	200	13
Себестоимость продукции, полученной от утилизации 1 кг отходов, руб.	Масса продукции, полученной от переработки 1 кг отходов, кг	Себестоимость 1 кг продукции, руб.
339,23	11,76	28,97
Средняя розничная стоимость 1 кг продукции, руб.	Прибыль за реализацию 1 кг продукции, руб.	Годовая прибыль от реализации продукции от одной линии утилизации, руб.
75,45	45,43	11 503 000
Годовая прибыль от реализации продукции от всех линий утилизации, руб.	Среднемесячная прибыль от реализации продукции от всех линий утилизации, руб.	Срок окупаемости линий утилизации, мес
10 191 658 000	849 305 000	2

В ходе данной работы был проведен расчет средней стоимости комбикорма для кур-несушек с содержанием рыбной или мясокостной муки как продукта утилизации отходов рыбоперерабатывающей промышленности на российском рынке, которая составила 75,40 рублей.

Библиографический список

1. Бодрякова, Н. П. Экологические аспекты утилизации отходов рыбной промышленности / Н. П. Бодрякова, К. В. Есепенок, Н. А. Двинских // Актуальные вопросы зоологии, экологии и охраны природы : материалы национальной научно-практической конференции, посвященной 90-летию организации кафедры зоологии, экологии и охраны природы имени А. Г. Банникова ; ответственные редакторы и составители Остапенко В. А.,

Коновалов А. М. – Москва : ЗооВетКнига, 2022. – С. 29–35. – URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_48327047_10474831.pdf (дата обращения: 03.04.2024).

2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 15-2021 «Утилизация и обезвреживание отходов (кроме термических способов)». – М.: Росстандарт, 2021. – 238 с. – URL: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT/actualizationdirectory2021> (дата обращения: 04.04.2025).

3. Линия экструдирования отходов вылова и переработки рыбы, 0,5 т/ч // «ЖАСКО» : [сайт]. – URL: <https://jasko.ru/product/oborudovanie-dlya-proizvodstva-ekstrudirovannykh-kormov/liniya-extrud/leor/> (дата обращения: 04.04.2025).

4. Лидеры росли наравне с рынком. Топ-25 крупнейших производителей выпустили 61 % комбикормов в стране // Агроинвестор : [сайт]. – URL: <https://www.agroinvestor.ru/rating/article/42104-lidery-rosli-naravne-s-rynkom-top-25-krupneyshikh-proizvoditeley-vypustili-61-kombikormov-v-strane/> (дата обращения: 04.04.2025).

5. Как приготовить комбикорм для кур // Сельхозтехника и оборудование для ферм АгроПоставка : [сайт]. – URL: <https://ap-nn.com/kombikorm-dlya-kur/> (дата обращения: 04.04.2025).

6. «БАЛТИЙСКИЙ БЕРЕГ» – 20 лет работы над качеством морепродуктов // «ТД «Балтийский берег» : [сайт]. – URL: https://www.baltberreg.com/about_us/media/6573/ (дата обращения: 06.03.2025).

7. «Балтийский берег» вложит 5 млрд рублей в завод на Софийской улице // Коммерсантъ : [сайт]. – URL: <https://www.kommersant.ru/doc/6748237> (дата обращения: 06.03.2025).

8. ТД «Балтийский берег» вложит 5 млрд руб. в строительство второго рыбозавода в Петербурге // Интерфакс : [сайт]. – URL: <https://www.interfax.ru/russia/1010290> (дата обращения: 06.03.2025).

9. Производственный календарь – 2025. – Текст: электронный // Гарант : [сайт]. – URL: <https://www.garant.ru/calendar/buhpravo/> (дата обращения: 07.04.2025).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Блинов С. А., Левитский А. М., Волокитина Е. В., Голубков Н. А.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург
e-mail: levitskij_am@spbstu.ru

PROSPECTS FOR THE USE OF PROTECTIVE COATINGS TO IMPROVE THE ENVIRONMENTAL FRIENDLINESS OF METALLURGICAL INDUSTRIES

Blinov S. A., Levitsky A.M., Volokitina E. V., Golubkov N. A.

Saint Petersburg State Polytechnic University, Saint Petersburg

В этой работе исследовалась перспектива применения защитных покрытий для снижения окалинообразования и обезуглероживания стали. Проведена термообработка в вакууме, в аргоновой атмосфере и с использованием водного силиката натрия как защитного покрытия. Металлографические исследования позволили установить толщину окалины и слоя обезуглероживания для каждого метода защиты. Выяснено, что водный силикат натрия значительно снижает толщину окалины и обезуглероженного слоя. Хотя обработка в вакууме и аргоне дает лучшие результаты, защитные покрытия менее затратны и не требуют специального оборудования. Этот метод также уменьшает общее количество окалины, улучшая экологические аспекты производства, и увеличивает выход годной продукции.

Ключевые слова: термообработка, окалина, защитное покрытие, обезуглероживание.

Окалинообразование является актуальной проблемой промышленной экологии. В работе [1] рассмотрены экологические аспекты данного вопроса. В процессе прокатки сталь нагревают до высоких (больше 1000 °С) температур. Во время нагрева образуются различные слои окалины [2]. Каждый из слоев окалины обладает своими особенностями. Так, например, гематит – летучее вещество, которое при удалении окалины с металла может оставаться в атмосфере цеха в виде мелкодисперсной пыли и вредить здоровью работников предприятия. Процесс нагрева под прокатку также сопровождается обезуглероживанием поверхности заготовки. Стоит отметить негативный экономический эффект от процессов окалинообразования и обезуглероживания стали, поскольку эти процессы ведут к снижению выхода годного. Существует несколько способов термообработки без образования окалины: обработка в вакууме или инертной атмосфере, нанесение защитных покрытий [3–5].

Сравнение этих способов между собой является целью данной работы. В качестве критериев сравнения использовались визуальный контроль (цвет поверхности), глубина обезуглероженного слоя и толщина окалины (металлографический метод).

Исследования проводились на образцах, изготовленных из стали марки Ст3сп. Все образцы подвергались термической обработке по режиму: нагрев до 1100 °С и выдержка 15 минут. Для большей выборки каждому методу термообработки подвергли три образца. Первый вариант термообработки проводили в вакууме при остаточном давлении 0,2 бара. Во втором варианте образцы были обработаны в среде аргона при расходе газа 1,5 л/мин. В третьем варианте образцы были покрыты водным силикатом натрия (жидкое стекло) и помещены в муфельную печь вместе с образцами-свидетелями.

По окончании эксперимента образцы подверглись визуальному осмотру и металлографическому анализу. На рисунке 1 показан внешний вид образцов после обработки.



Рисунок 1 – Внешний вид образцов после обработки

В таблице 1 показаны критерии сравнения различных видов обработки.

Таблица 1 – Критерии сравнения

Вид обработки	Цвет поверхности	Средняя толщина окалины, мкм	Средняя толщина обезуглероженного слоя, мкм
Без покрытия	черно-серый	710	320
С покрытием	черно-серый	390	307
В аргоне	сероватый	0	418
В вакууме	желтоватый	0	0

Результаты металлографического анализа образцов показаны на рисунке 2.

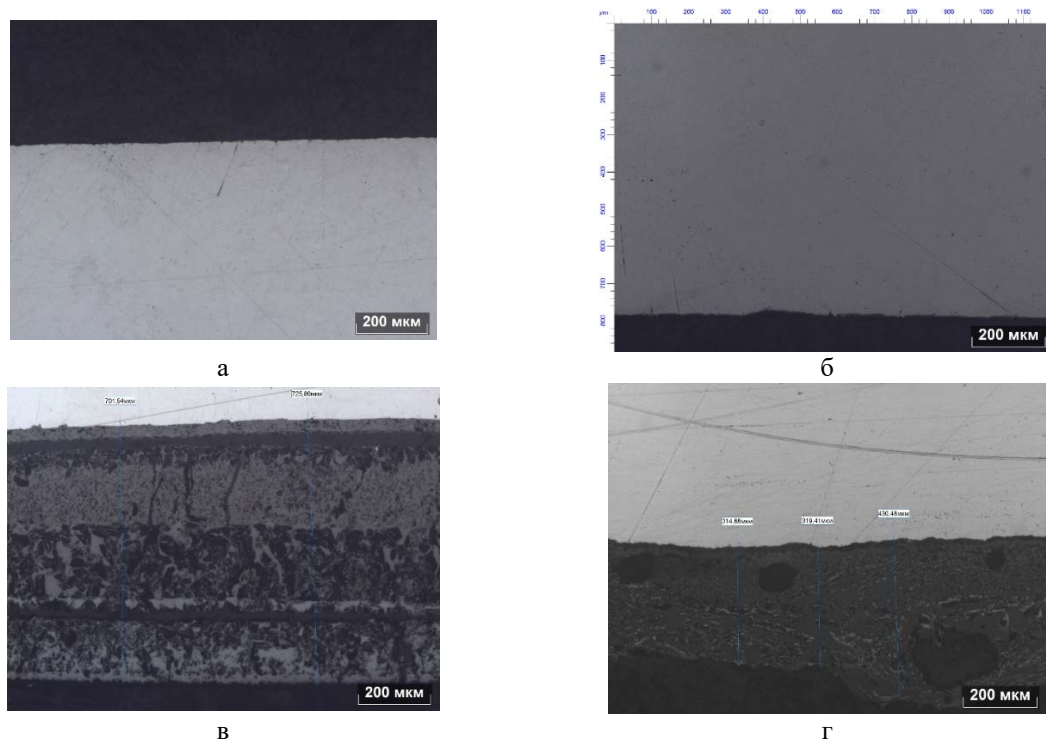


Рисунок 2 – Металлографический анализ образцов обработанных:
а – в вакууме; *б* – в аргоне; *в* – без защитного покрытия; *г* – с защитным покрытием

Исходя из полученных результатов видно, что применение защитного покрытия позволило значительно уменьшить слой окарины и немного уменьшить обезуглероженный слой. Образцы, обработанные в вакууме и среде аргона, ожидаемо показали лучшие результаты, изменение цвета поверхности указывает на протекание окислительных процессов в очень тонком поверхностном слое. Однако образцы после обработки в аргоне показали наибольшие значения обезуглероженного слоя.

В данной работе показано сравнительное исследование различных методов защиты от окаринообразования. Установлено, что применение водного силиката натрия позволило значительно уменьшить толщину окарины, а также немного уменьшить толщину обезуглероженного слоя. Несмотря на то, что обработка в вакууме и аргоне позволяет получить лучший результат, применение защитных покрытий не требует больших затрат, связанных с оборудованием для вакуумирования или закупкой аргона. Вместе с тем такой способ обработки позволит снизить общее количество окарины, что повышает экологичность производства с точки зрения накопления и переработки отходов. Более того, сокращение окаринообразования приводит к повышению выхода годного, что позволяет улучшить соотношение готовой продукции к количеству вредных выбросов при ее производстве.

Библиографический список

1. Телешова Е. В. Переработка и использование окарины / Е. В. Телешова, С. Л. Ровин // Современные технологии для заготовительного производства : сборник научных работ. – Минск: БНТУ, 2022. – С. 125 – 127.
2. Mugale, M., Choudhari, A., Karki, S. et al. Investigation of Protective Coatings for Reducing High-Temperature Oxidation of Steels. JOM 77. – 2025. – pp. 653–664. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06912-9>.
3. Аппен, А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия / А. А. Аппен. – 2-е изд., пер. и доп. – Л. «Химия», 1976. – 296 с.
4. Frolenkov, K.Y. Heat-resistant glass-ceramic coatings protecting low-alloyed steels against high-temperature gas corrosion. Prot Met Phys Chem Surf 45. – 2009. – pp. 444–449. <https://doi.org/10.1134/S2070205109040121>.
5. Sati, P., Kumari, A., Kumar, S. (2024). Silicon-Based Technologies for High-Temperature Coatings and Their Corrosion Behaviours. In: Pakseresht, A., Amirtharaj Mosas, K.K. (eds) Coatings for High-Temperature Environments. Engineering Materials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-45534-6_5.

ПРЕДПРИЯТИЯ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА КАК ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

Карпович А. М.

*Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Республика
Беларусь*

e-mail: Ka_andrei2002@mail.ru

AGRO-INDUSTRIAL ENTERPRISES AS A SOURCE OF POLLUTION OF THE BIOSPHERE

Karpovich A. M.

Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus

Современная промышленность является постоянным источником загрязняющих веществ. Агропромышленный комплекс в связи со спецификой своего производства является источником специфического загрязнения. В данной статье рассмотрена специфика загрязнения от предприятий агропромышленного комплекса.

Ключевые слова: агропромышленный комплекс, загрязнение, источник загрязнения, специфическое воздействие, органические отходы.

Природная среда нашей планеты представляет собой совокупность отдельных биоценозов, которые взаимодействуют между собой при помощи круговоротов химических веществ. Следствием этого является взаимосвязь всех существующих природных сообществ. Антропогенный выброс, произошедший в некоторой области планеты, с течением времени будет представлен во всех ее уголках. В результате этого экологические проблемы некоторой территории становятся экологическими проблемами соседних территорий, пусть и в меньшем масштабе.

Человечество в результате своего развития превратилось в один из глобальных источников загрязнения окружающей среды. Созданная промышленность каждый день выбрасывает огромное количество загрязняющих веществ в окружающую среду. Развитие науки привело к тому, что природные среды уже не могут полностью перерабатывать поступающие загрязнения, не только по количеству поступающих веществ, но и по их качественному составу.

Спецификой работы промышленности и отдельных предприятий определяется качественный и количественный состав загрязнения окружающей среды.

Предприятия агропромышленного комплекса (АПК) в процессе своей работы также являются загрязнителем окружающей среды. Однако специфика работы предприятий АПК формирует и специфический шлейф загрязняющих веществ [1-4].

Загрязняющие вещества, выбрасываемые при работе предприятий АПК, условно можно разделить на следующие группы:

- неспецифическое загрязнение;
- специфическое загрязнение.

Неспецифическим являются те загрязняющие вещества, которые выбрасываются на всех предприятиях, независимо от отрасли и специфики предприятия. Например, автотранспорт на всех предприятиях является источником вредных выбросов в атмосферу, гидросферу и почвы.

Специфическое загрязнение образуется только на предприятиях, занятых выполнением конкретных операций. Нельзя утверждать, что выбросы от нефтеперегонного предприятия аналогичны выбросам мусоросжигательного завода. Номенклатура и количественный состав выбросов может полностью отличаться.

Предприятия АПК заняты на производстве и переработке различных видов растительного и животного сырья, что и определяет специфику загрязняющих веществ [5-8]. Отходы работы этих предприятий представлены:

- остатками сырья, которое не использовалось в производстве;
- отходами жизнедеятельности животных;
- отходами от производства продукции;
- различными видами химических веществ, используемых при обработке сырья или при его выращивании.

Растительное и животное сырье, которое используется в работе предприятий АПК, имеет ограниченный период хранения, а также требовательно к условиям хранения. Превышение сроков или условий хранения приводит к повреждению сырья, что исключает его из процесса производства. Зачастую утилизация этого сырья осуществляется аналогично утилизации отходов жизнедеятельности животных.

Жизнедеятельность сельскохозяйственных животных всегда сопровождается огромным количеством отходов их жизнедеятельности. Как правило, именно проблема утилизации отходов жизнедеятельности и бывает на виду у общественности. Вопрос утилизации отходов жизнедеятельности характеризуется повышенными требованиями к местам хранения и используемым технологиям.

Процесс переработки растительного и животного сырья всегда сопровождается появлением различных видов отходов. Данный вид загрязнения характеризуется тем, что он аналогичен вариантам отходов жизнедеятельности растений и животных, т.е. в природной среде имеются аналогичные виды веществ, которые в нормальном режиме перерабатываются живыми организмами.

Отдельно стоит отметить загрязнение природных сообществ различными видами химических веществ. Указанные ранее загрязнения имеют свои аналоги в природных сообществах, так как являются остатками от растительного и животного сырья. Тогда как процесс выращивания растений или животных в современных условиях требует огромного количества химических веществ различной номенклатуры. Удобрения, ветеринарные препараты, пестициды и многое другое поступает в природные сообщества. Основной проблемой этих видов загрязнений является то, что данные вещества зачастую не могут быть переработаны этими сообществами. Причем, качественный состав этих веществ достаточно широк.

Особенностью загрязнения окружающей среды от работы предприятий АПК является то, что процесс утилизации этих загрязнений зачастую полностью аналогичен тем природным процессам, которые в биоценозах перерабатывают их в полезные вещества. Единственным значимым отличием является концентрация этих загрязнений на отдельной территории, что не позволяет природным сообществам переработать их в нормальном режиме.

Природные сообщества, несмотря на их значительный объем, имеют конкретные ограничения на переработку поступающего загрязнения. Аварийный выброс загрязняющих веществ с мест хранения органических отходов приводит к переполнению биоценоза и «отравлению» процессов утилизации отходов. В результате этого в биоценозе происходит резкое снижение биоразнообразия из-за невозможности существования живых существ в таких условиях. Бесспорно, с течением времени биологические процессы снизят уровень загрязнения до приемлемого уровня и природные сообщества восстановятся.

Необходимо отметить, что существует большое количество технологий, позволяющих переработать большинство загрязнений от работы предприятий АПК. Причем, множество из этих технологий представляют собой природные процессы, видоизмененные для увеличения скорости переработки и объема поступающего загрязнения.

Библиографический список

1. Мандра, Ю. А. Оценка значимости экологических аспектов деятельности сельскохозяйственного предприятия / Ю. А. Мандра, Б. А. Доронин // Вестник АПК Ставрополя. – 2014. – № 3 (15). – С. 204–209.
2. Теучеж, Ф. Д. Экологические аспекты взаимодействия сельского хозяйства и природной среды / Ф. Д. Теучеж, Р. Ю. Хамерзокова, А. В. Гудков // Наука: комплексные проблемы. – 2017. – № 2 (10). – С. 4–13.
3. Карпович, А. М. Органические отходы животноводства как источник энергии / А. М. Карпович // Модернизация аграрного образования: сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно-практической конференции, Томск, 16 декабря 2022 г. – Томск-Новосибирск: Золотой колос, 2022. – С. 238–241.
4. Анопченко, Т. Ю. Проблема создания эколого-экономической модели сельскохозяйственного предприятия / Т. Ю. Анопченко, Л. В. Маколова // Экономика природопользования. – М.: Изд-во ВИНТИ, 2012. – № 6. – С. 47–58.
5. Чередниченко, О. А. Неблагоприятное воздействие производства продукции животноводства на окружающую среду как следствие растущего мирового потребления // Мир науки, культуры, образования. – 2014. – № 6 (49). – С. 276–280.
6. Медведский, В. А. Сельскохозяйственная экология: учебник / В. А. Медведский, Т. В. Медведская. – Минск: ИВЦ Минфина, 2010. – 415 с.
7. Карпович, А. М. Сельское хозяйство как источник загрязнения биосферы / А. М. Карпович // Экология и природопользование: тенденции, модели, прогнозы, прикладные аспекты : материалы Национальной научно-практической конференции, Рязань, 16 апреля 2023 г. – Рязань : Рязанский государственный агротехнологический университет, 2023. – С. 115–119.
8. Тишлер, В. Сельскохозяйственная экология / В. Тишлер. – М., Колос, 2001. – 214 с.

МЕРОПРИЯТИЯ ПО ОБРАЩЕНИЮ С ОТХОДАМИ СУДОВ, ВЫШЕДШИХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Левицкий А. Д., Шанова О. А.

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУИТД, Санкт-Петербург
e-mail: lv1907@yandex.ru*

MEASURES FOR WASTE MANAGEMENT OF ECOMMISSIONED SHIPS

Levickij A. D., Shanova O. A.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

В статье рассмотрены необходимые действия со стороны судовладельца по утилизации судна, государственные программы, способствующие утилизации судов и сдаче на утилизацию судов судовладельцами. Также представлена организационно-технологическая схема утилизации судов и кораблей с акцентом на обращение с ломом черных металлов.

Ключевые слова: утилизация судов, обращение с отходами, «Утилизационный грант речных и морских судов», «Генеральная уборка», «Оздоровление Волги».

Цель статьи – рассмотреть мероприятия по утилизации судов в России. Прежде чем судно поступит на переработку или утилизацию, судовладелец должен пройти ряд процедур, снимающих судно с учета:

1. Выбор организации

Судовладелец должен правильно выбрать организацию с которой заключать договор, т. к. организации, занимающиеся утилизацией судов, должны иметь лицензию на заготовку, хранение, переработку и реализацию лома черных металлов, цветных металлов, в соответствии с пунктом 34 статьи 12 № 99-ФЗ «О лицензировании отдельных видов деятельности».

2. Передача судна

Заключение судовладельцем договора купли-продажи судна в целях его последующей утилизации с организацией.

3. Осмотр инспектором

Судовладельцу нужно предоставить судно на осмотр до его полного уничтожения инспектору реестра для вынесения заключения.

4. Утилизация

В целях обеспечения безопасности и эффективной утилизации судов введен в действие ГОСТ Р ИСО 30000 – 2013 «Суда и морские технологии...»

5. Снятие с учета

Все мероприятия по регистрации и снятию с учета судов регламентируются приказом Минтранса РФ от 07.06.2023 № 205.

Для поддержания судовладельцев и обеспечения благоприятного состояния ОС в России есть отечественные программы по поддержке утилизации судов:

«Утилизационный грант речных и морских судов»

Госпрограмма, по которой предоставляют субсидии на приобретение нового судна при условии сдачи на утилизацию старого. Размер гранта зависит от вида утилизируемого судна и типа приобретаемого:

До 20 % от стоимости нового судна – при приобретении экологичного судна пассажирского типа или экологичного судна для нужд Северного завоза.

До 15 % от стоимости нового судна – при приобретении других типов судов.

Условия:

Новое судно должно быть построено не ранее 24 месяцев до дня подачи заявки на участие в отборе для получения субсидии.

Утилизируемое судно должно быть зарегистрировано в течение последних 5 лет в соответствующем реестре судов, срок службы на дату исключения судна из реестра – 30 и более лет.

Новое судно должно быть зарегистрировано в соответствующем реестре судов.

Тип судна, сданного на утилизацию, должен соответствовать типу нового гражданского судна [1].

«Генеральная уборка»

По информации на январь 2025 года, федеральный проект «Генеральная уборка» продлен до 2030 года и вошел в состав нового национального проекта «Экологическое благополучие». В рамках нацпроекта предстоит поднять и утилизировать 103 судна.

Работа по проекту велась с 2021 года по поручению Председателя Правительства РФ Михаила Мишустина в шести регионах ДФО: Камчатском, Хабаровском и Приморском краях, Магаданской и Сахалинской областях, Чукотском автономном округе.

Приоритетно удалялись суда, которые препятствовали судоходству и рыболовству, представляли риск загрязнений экосистемы, создавали проблемы для развития прибрежных территорий [2].

«Оздоровление Волги»

Федеральный проект «Оздоровление Волги» направлен на очистку реки и сохранение ее очищенного состояния. В рамках проекта берега Волги расчищают от мусора, строят и реконструируют очистные и гидротехнические сооружения, очищают воду.

Одна из задач проекта – утилизация затонувших судов. Затопленные корабли создают препятствия для судоходства, увеличивают риск повреждения проходящих кораблей и представляют опасность для ныряльщиков. Кроме того, коррозия металлов судов, особенно тех, где сохранились остатки топлива и масел, приводит к загрязнению воды нефтепродуктами и другими токсичными веществами.

За 2023 и 2024 годы по федеральной программе «Оздоровление Волги» поднято со дна и утилизировано 145 судов.

В 2025 году планируют начать программу оздоровления и других крупных рек, включая Иртыш и Дон, Амур, Урал, Неву, Волхов, Терек, а также озеро Ильмень [3].

При утилизации судна от него образуются отходы от 5 до 2 к.о. Предприятие может сдавать их другим компаниям, имеющим лицензии по обращению с отходами, а отходы 2 к.о. передавать ФЭО. Основным отходом и важным с точки зрения получения прибыли от утилизации будет отход лома черных металлов или же по ФККО – Лом и отходы, содержащие незагрязненные черные металлы в виде изделий, кусков, несортированные (4 61 010 01 20 5). Далее рассмотрим методы по его получению из судов, но сначала приведем организационно-технологическую схему утилизации судов и кораблей (рис.) [4].

По данным проекта «Генеральная уборка» реализовать лом от судов, уже изрядно пострадавших от погодных условий, можно в районе от 2 до 6 млн. рублей за 1 тысячу тонн лома. При своевременной утилизации судна цена может повышаться. Так, на одном из сайтов компании по приему лома цена, указанная для юр. лиц – 17 тыс. рублей за 1 тонну лома или 17 млн. рублей за тыс. тонн лома [5].

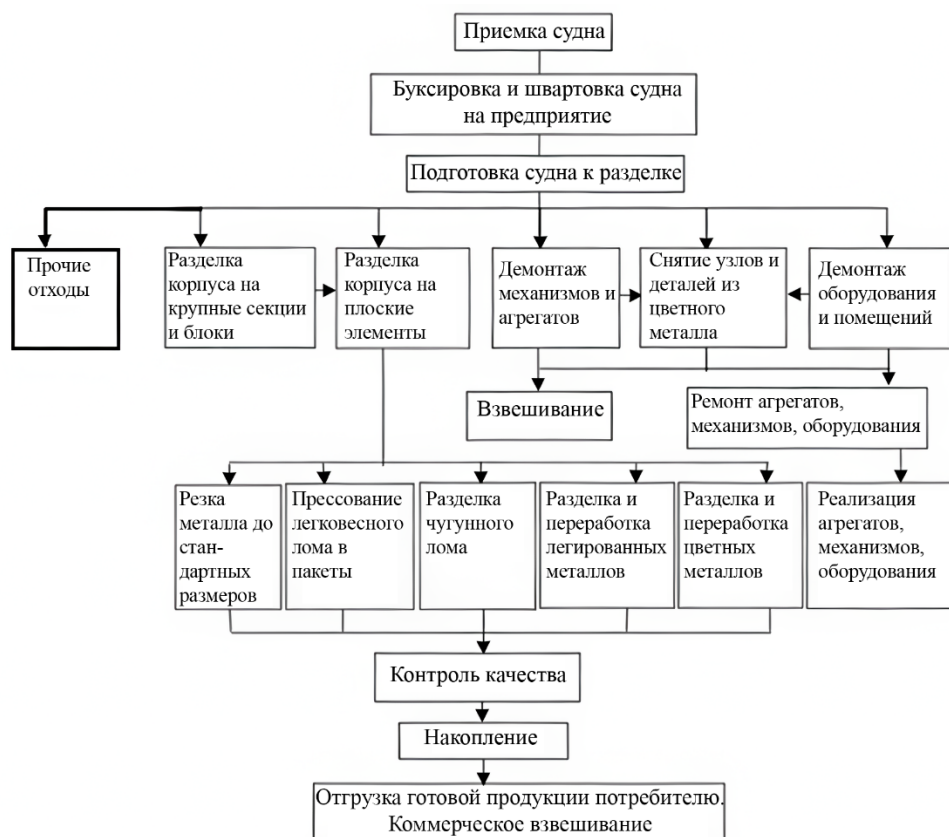


Рисунок – Организационно-технологическая схема утилизации судов и кораблей

Таким образом, для судовладельцев, имеющих судна, от которых они хотели бы избавиться или заменить на новые, существует программа, по которой они смогут сэкономить на приобретении нового судна. При том, что почти больше половины судов, как морских, так и речных, давно превысили возраст в 30 лет, это является лучшим, как с экономической точки зрения, так и с точки зрения охраны окружающей среды, решением, поскольку это снизит возможные риски поломок уже старых судов и затраты на поддержание их рабочего состояния.

Библиографический список

1. Утилизационный грант речных и морских судов по госпрограмме // группа Газпромбанк Лизинг: [сайт]. – URL: https://gpbl.ru/state-programs/gosprogramma-utilizatsionnyy-grant-rechnykh-i-morskikh-sudov/?utm_source=yandex.ru&utm_medium=organic&utm_campaign=yandex.ru&utm_referrer=yandex.ru / (дата обращения: 15.04.2025).
2. Федеральный проект «Генеральная уборка» // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: [сайт]. – URL: https://www.mnr.gov.ru/activity/environmental_well-being/federalnyy-proekt-generalnaya-uborka/ (дата обращения: 15.04.2025).
3. Федеральный проект «Оздоровление Волги» // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: [сайт]. – URL: <https://www.mnr.gov.ru/activity/nrecology/federalnyy-proekt-ozdorovlenie-volgi/> (дата обращения: 15.04.2025).
4. Перов, В. Н. Технология утилизации судов: учебное пособие / В. Н. Перов. – Николаев: УГМТУ, 2002. – 24 с.
5. Цены на металл за 1 кг лома сегодня – сколько стоит металлолом в СПб // METALL1.RU: [сайт]. – URL: <https://metall1.ru/ceny-na-metall?ysclid=m9ikv1or5y706076533> (дата обращения: 15.04.2025).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЖИГАНИЯ ТВЕРДОГО БИОТОПЛИВА НА ВЕЛИЧИНУ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ

Наумова С. Ю., Рыжиков В. А.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: svetlanamega06@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOLID BIOFUEL COMBUSTION ON THE AMOUNT OF GREENHOUSE GAS GENERATION

Naumova S. Yu., Vladimir A. R.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg.*

В последние годы сжигание твердого биотоплива становится все более популярным как альтернатива ископаемым видам топлива, благодаря его возобновляемости и потенциально меньшему воздействию на окружающую среду. Однако процесс сжигания биомассы может приводить к выбросам парниковых газов. Данное исследование направлено на оценку влияния сжигания твердого биотоплива на величину образования парниковых газов.

Ключевые слова: твердое биотопливо, сжигание, парниковые газы, углекислый газ (CO_2), метан (CH_4), оксиды азота (NO_x), сельскохозяйственные отходы.

С ростом глобального населения и увеличением потребления энергии, проблема устойчивого развития и охраны окружающей среды становится все более актуальной. Традиционные виды топлива, такие как нефть, уголь и природный газ, являются основными источниками энергии, но их использование приводит к значительным экологическим последствиям. Однако процесс сжигания биотоплива также вызывает обеспокоенность по поводу выбросов парниковых газов (ПГ), которые могут способствовать глобальному потеплению. Данная статья исследует влияние сжигания твердого биотоплива на образование парниковых газов и предлагает рекомендации для уменьшения их выбросов.

Традиционные виды топлива, такие как уголь, нефть и природный газ, являются ископаемыми ресурсами, образовавшимися за миллионы лет. Их сжигание приводит к выбросам парниковых газов (ПГ), таких как углекислый газ (CO_2), метан (CH_4) и оксиды азота (NO_x). Эти выбросы способствуют глобальному потеплению и изменению климата. Кроме того, добыча и транспортировка традиционных видов топлива могут причинять ущерб экосистемам и местным сообществам [1].

Биотопливо, в отличие от традиционного топлива, производится из возобновляемых источников – растений, отходов сельского хозяйства и животноводства. Основные виды биотоплива включают биоэтанол, биодизель и твердые биотоплива (например, древесные топливные брикеты) [2]. В таблице представлены различные виды твердых топлив и их теплотехнические характеристики [1].

Таблица – Теплотехнические характеристики различных видов топлива

Вид топлива	Теплота сгорания (МДж/кг)	Плотность (кг/м ³)	Удельный вес (кг/дм ³)	Влажность, %	Энергетическая плотность (ГДж/м ³)
Каменный уголь	15–25	1300–1500	1,3–1,5	1–12	-
Бурый уголь	14–22	1200–1500	1,2–1,5	30–40	-
Дрова (береза)	10	650	0,65	12	9,8
Пеллеты древесные	18,4	650–1000	0,65–1	8м12	12–18
Древесная щепа	10	290	0,29	50–60	2,9
Брикет из опилок лиственницы	18–19	1300	1,3	2–4	26,0
Торфобрикеты	14,9	400–650	0,4–0,65	1–18	–
Древесноугольный брикет	34,3	798	0,798	1,8	27,4
Костра конопли	18,0м18,5	113–170	0,113–0,170	4–5	2,0–3,2

Твердые биотоплива являются удобным и эффективным способом утилизации отходов, а также способствуют снижению выбросов углерода. Древесное биотопливо обладает рядом значительных преимуществ, делающих его привлекательной альтернативой традиционным ископаемым энергоносителям. Прежде всего, это возобновляемый ресурс, который при грамотном лесопользовании может быть практически неисчерпаемым. В отличие от угля или нефти, которые формируются миллионы лет, древесная биомасса воспроизводится за относительно короткие сроки. При правильном подходе, когда объемы заготовки не превышают скорости естественного восстановления лесов, такой вид топлива можно считать устойчивым и экологически ответственным.

Важнейшим экологическим преимуществом является углеродная нейтральность древесного биотоплива. При его сжигании выделяется ровно столько углекислого газа, сколько дерево поглотило в процессе роста, создавая замкнутый углеродный цикл. В среднем 1 кг абсолютно сухой древесины при сгорании выделяет ~1,83 кг CO₂, что соответствует углероду, поглощенному деревом в процессе роста [3]. Это кардинально отличает его от ископаемого топлива, сжигание которого высвобождает углерод, накопленный в земных недрах за миллионы лет, что является основной причиной антропогенного парникового эффекта. Особенно это актуально для современных высокоэффективных систем сжигания, где достигается практически полное сгорание топлива с минимальными побочными выбросами.

Древесное биотопливо может использоваться в самых разных формах: от традиционных дров до высокотехнологичных пеллет и брикетов с точно контролируемыми параметрами.

Однако при сжигании биотоплива также выделяются парниковые газы (ПГ), но оно считается углеродно-нейтральным, так как растения поглощают CO₂ в процессе фотосинтеза. Так же важно учитывать, что производство биотоплива может также приводить к выбросам, связанным с его переработкой и транспортировкой.

Эффективные технологии сжигания и правильные условия горения могут значительно снизить образование вредных выбросов [4].

Факторы, влияющие на выбросы ПГ биотопливом:

1. Вид топлива: высококачественное твердое древесное биотопливо с низким содержанием влаги.

2. Способы сжигания: современные котлы и печи с высокой эффективностью сжигания могут значительно сократить выбросы ПГ.

3. Условия горения: оптимальные условия (температура, доступ кислорода) способствуют более полному сгоранию и минимизации выбросов оксидов азота.

Исходя из вышеперечисленного, можно дать некоторые рекомендации, которые помогут снизить выбросы парниковых газов в атмосферу.

1. Использование высококачественного топлива: Выбор сертифицированных видов твердого биотоплива с низким содержанием влаги.

2. Инвестиции в современные технологии: Установка котлов и печей с высокой эффективностью сгорания.

3. Мониторинг выбросов: Регулярный контроль за выбросами ПГ для оценки эффективности системы и выявления проблем.

4. Обучение пользователей: Проведение образовательных программ для пользователей о правильном использовании оборудования и выборе топлива.

Сжигание твердого биотоплива может быть эффективным и экологичным способом получения энергии, однако оно также связано с образованием парниковых газов. Понимание факторов, влияющих на выбросы, и применение современных технологий могут существенно уменьшить негативное воздействие на климат. Важно продолжать исследования в этой области для разработки более устойчивых решений в энергетическом секторе.

Библиографический список

1. Балдыгарина, Н. Основные преимущества и недостатки биотоплива по сравнению с традиционными видами топлива / Н. Балдыгарина, Е. Сорокина, Г. В. Черкаев // Неделя науки Санкт-Петербургского государственного морского технического университета. – 2020. – Т. 2, № 4. – С. 86–86.

2. Варфоломеев, С. Д. Биотоплива / С. Д. Варфоломеев, Е. Н. Ефременко, Л. П. Крылова // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 544–564.

3. Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems / R. Shukla, J. Skea (eds.). – Geneva : IPCC, 2019. – 708 p. – URL: <https://www.ipcc.ch/srccl/> (дата обращения: 01.03.2025).

4. Оценка эмиссии парниковых газов при использовании биотоплива / О. В. Маслеева, Г. В. Пачурин, Е. Н. Соснина, А. В. Шалухо // Экология и промышленность России. – 2012. – № 9. – С. 36–40.

АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ

Тарасова Е. Д.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: tarasova_ekaterina_10@mail.ru

ANALYSIS OF EXISTING METHODS FOR HANDLING OIL-CONTAINING SLUDGE WASTE

Tarasova E. D.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

В работе рассматриваются современные методы переработки нефтесодержащих шламов – физические, химические, биологические и термические. Особое внимание уделено термическим технологиям (пиролизу, газификации), доказавшим свою эффективность для различных типов нефтешламов. Рассмотрены преимущества и ограничения каждого метода, а также факторы, влияющие на выбор оптимальной технологии утилизации. Показана перспективность комбинированных подходов для экологически безопасной и экономически выгодной переработки нефтеотходов.

Ключевые слова: нефтешламы, утилизация, термические методы, пиролиз, газификация.

Сегодня в окружающую среду выбрасывается большое количество нефтесодержащих отходов и нефтепродуктов, образующихся при строительстве нефтяных и газовых скважин, при промышленной эксплуатации месторождений, при очистке сточных вод, содержащих нефтепродукты, а также при чистке резервуаров и другого оборудования. Их утилизация – необходимая мера для повышения экономической целесообразности производства нефтепродуктов и защиты окружающей среды [1].

Наличие нефтепродуктов смещает равновесие естественных природных балансов, экранируя солнечное излучение, изменяя газообмен, процессы испарения. При определенных условиях нефтяные пленки проникают в экосистему, загрязняя почву и водные ресурсы. Загрязнение воздуха происходит в результате испарения углеводородов. Накопление жидких отходов на производственных территориях может привести к интенсивному загрязнению почвы, воздуха и грунтовых вод.

Нефтешлам представляет собой сложную смесь, компонентами которой являются продукты нефти, а также механические примеси: глины, минералы, песок, вода. Состав и пропорции компонентов в нефтешламовой эмульсии могут варьироваться в зависимости от источника [2].

В зависимости от характера происхождения нефтяные шламы разделяются на следующие группы:

- грунтовые (образуются при разливе нефтепродуктов в аварийных ситуациях или в процессе производства);
- природные (наблюдаются при оседании отходов нефти на дне водоемов);
- резервуарного типа (основная причина образования – физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов с металлом резервуара, водой, кислородом и механическими примесями) [3].

Шламовые амбары – это места для хранения отходов, получаемых в процессе бурения. Промышленные шлаки являются одними из основных источников загрязнения экологической системы. Неправильно ликвидированные отходы могут по несколько десятков лет оказывать

негативное влияние на почву, воду, атмосферу, а также отрицательно воздействовать на живые микроорганизмы (рис.) [4].

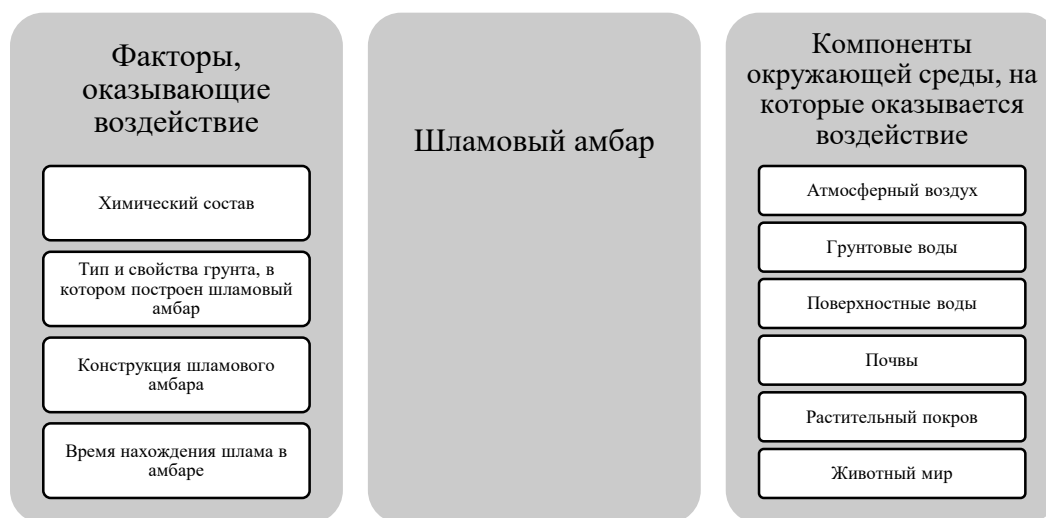


Рисунок – Характеристика воздействия шламовых амбаров на компоненты окружающей среды

На данный момент существует ряд методов утилизации и переработки нефтешламов:

- физический метод;
- химический метод;
- физико-химические методы;
- биологические методы;
- термические методы.

Одним из наиболее эффективных и широко используемых способов переработки нефтесодержащих отходов является термический (табл.).

Таблица – Сравнительный анализ термических методов переработки нефтешламов

Метод переработки	Преимущества	Недостатки
Пиролиз	Возможность использования продуктов разложения, высокая степень разложения	Высокие материальные и энергетические затраты
Газификация	Газовая фаза имеет восстановительные свойства, из-за чего количество выбросов вредных веществ снижается, по сравнению с сжиганием	Зола, остающаяся после газификации, может содержать остаточный углерод и соли тяжелых металлов, растворимые в воде, что приводит к необходимости ее захоронения в специальных контейнерах
Сушка	Сохранение ценных компонентов, уменьшение объема отходов	Большие расходы тепла, вовлечение дополнительных ресурсов для получения продукта

Пиролиз – контролируемое термическое разложение исходного сырья на составляющие без доступа кислорода. В результате переработки сырья получается кондиционная продукция, которую можно использовать по назначению. По видам реакций различают окислительный и сухой пиролиз. При окислительном пиролизе происходит деструкция нефтесодержащих отходов при их частичном сжигании или контакте с продуктами сгорания топлива. Сухой

пиролиз протекает без доступа окислителя. Продуктами будут являться пиролизный газ с высокой теплотой сгорания, жидкие продукты и твердый углеродистый остаток.

Газификация осуществляется в реакторах при температурах 600–1100°C в атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ (с содержанием H_2 и CO до 70 %), и туман из жидких смолистых веществ, бензапирена и диоксинов. Получаемая смесь водорода и оксида углерода используется в каталитическом процессе синтеза метилового спирта и/или получения энергии. Чем выше температура, тем ниже доля тумана в массе синтез-газа.

Сушка – один из термических способов переработки твердых и пастообразных нефтешламов, сопровождающийся уменьшением объема готовых продуктов 2–3 раза с сохранением ценных органических компонентов сырья. Недостатком является высокое потребление топлива [5].

Типичная схема сушки нефтяных отходов включает следующие стадии: перемешивание отходов, выпаривание воды и легких фракций углеводородов; смешение нефтешламов с шихтой; приготовление шликера; прессование шихты; сушка брикетов; обжиг изделий.

Таким образом, можно сделать вывод, что все вышеперечисленные методы имеют преимущества и недостатки. Именно поэтому выбор оптимального метода переработки нефтешламов требует комплексного подхода и учета всех факторов, включая экологические, экономические и технические аспекты. Термические методы зарекомендовали себя как универсальные, подходящие практически для любых объемов отходов методы, при правильной эксплуатации и системе очистки газа минимизируют ущерб окружающей среде. Однако другие методы имеют большой потенциал усовершенствования, и применения в составе комбинированных схем.

Библиографический список

1. Ахметов, А. Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения / А. Ф. Ахметов, А. Р. Гайсина, И. А. Мустафин // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 3. – С. 108–111.
2. Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 459 с.
3. Гималетдинов, Г. М. Способы очистки и предотвращения накопления донных отложений в резервуарах / Г. М. Гималетдинов, Д. М. Саттарова // Нефтегазовое дело. – 2003. – № 62. С. 187–198.
4. Гусев, А. Л. Обезвреживание и утилизация нефтесодержащих отходов : монография / А. Л. Гусев, В. И. Петров. – М.: Недра, 2020. – 300 с.
5. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – М.: ИД «Альянс», 2008. – 753 с.

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ СОРБЦИИ

Третьякович А. С.

*Филиал БГТУ «Белорусский государственный колледж промышленности строительных материалов», г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: anastasiya.tretyakovitch@gmail.com*

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF SURFACE WASTEWATER TREATMENT FROM FORMALDEHYDE BY SORPTION

Tretyakovich A. S.

Branch of BSTU Belarusian State College of Building Materials Industry, Minsk, Republic of Belarus

В работе была исследована эффективность очистки сточных вод от формальдегида на различных сорбентах («Лигносорб», активированный уголь, анионит «АВ-17», катионит «КУ-2», «SynergySorb ПС-1000»). По результатам проведения статической сорбции наиболее высокую эффективность показал активированный уголь, эффективность очистки составляет 82,2 %, а в динамических условиях наиболее высокую эффективность обеспечивает анионит «АВ-17» с эффективностью очистки 62,7 %.

Ключевые слова: формальдегид, сорбция, поверхностные сточные воды, деревообрабатывающее производство.

Формальдегид является широко применяемым в деревообрабатывающей промышленности веществом. Большая часть формальдегида используется для производства связующих. Для производства древесной продукции в качестве связующего материала применяются фенолформальдегидные смолы. Поверхностные сточные воды деревообрабатывающего производства содержат формальдегид. Цель работы – сравнение эффективности очистки поверхностных сточных вод деревообрабатывающих производств от формальдегида методом сорбции.

Формальдегид в водах контролируется периодически, соответственно большинство вод сбрасывается непосредственно в водоемы. Согласно технологии для производства ДСП и другой древесной продукции в качестве связующего материала применяются фенолформальдегидные смолы. В процессе шлифования образуется древесная пыль, содержащая формальдегид. Шлифовальная пыль проходит очистку на газоочистном оборудовании, однако частично пыль попадает в атмосферный воздух и оседает на земле, на территории предприятия, на дорогах. Пыль смывается атмосферными осадками, так формальдегид и попадает с поверхностными сточными водами в природные водные объекты [1].

В данной работе объектом исследования являлся раствор формальдегида концентрацией 50 мг/л, моделирующий поверхностные сточные воды деревообрабатывающего производства. Усредненная концентрация формальдегида в поверхностном стоке составляет 50 мг/л. Именно поэтому растворы такой концентрации были использованы в экспериментальной части работы.

Предварительно была проведена коагуляция для удаления взвешенных веществ. Экспериментально был подобран коагулянт FeCl_3 5 %. Данный коагулянт также обеспечивает удаление формальдегида из раствора на 14,8 % [2].

Сорбция проводилась в статических и динамических условиях. В работе были использованы 5 различных сорбентов таких как «Лигносорб», активированный уголь, анионит «АВ-17», катионит «КУ-2», «SynergySorb ПС-1000». По результатам проведения статической

сорбции наиболее высокую эффективность показал активированный уголь, эффективность очистки составил 82,2 %. Наиболее низкую эффективность очистки показал катионит «КУ-2», эффективность очистки составила 35,6 %.

Динамическая сорбция производилась путем пропускания модельного раствора определенным объемом через колонну сорбции, заполненную одним из сорбентов.

В результате сделан вывод, что с увеличением объема пропускаемой жидкости снижается эффективность очистки от формальдегида в модельных сточных водах. Это объясняется также тем, что формальдегид накапливается в порах сорбента. Наиболее высокую эффективность очистки из всех сорбентов обеспечивает сорбент анионит «АВ-17». Эффективность очистки с помощью данного сорбента составляет 62,3 %. Сорбенты катионит «КУ-2» и анионит «АВ-17» показывают достаточно стабильные и близкие для каждого сорбента значения степени очистки. Активированный уголь обеспечивает эффективность очистки 37 %. Наиболее низкую эффективность очистки показывает сорбент «Synergysorb ПС-1000», с эффективностью очистки 28,3 %.

Выводы: на основе полученных данных для анализируемых вод при концентрации формальдегида 50 мг/л лучшим сорбентом в статических условиях является активированный уголь с эффективностью 82,2 %. В динамических условиях наиболее высокую эффективность обеспечивает анионит «АВ-17» с эффективностью очистки 62,7 %.

Библиографический список

1. Дубина, А. В. Обезвреживание формальдегидсодержащих сточных вод деревообрабатывающих производств / А. В. Дубина, В. Н. Марцуль : материалы докладов 46-й республиканской научно-технической конференции преподавателей и студентов УО «ВГТУ». – Минск, 2013. – С. 191–192.

2. Дубина, А. В. Сорбционные материалы и коагулянты из отработанных ионитов/ А. В. Дубина, К. Ч. Варкович, В. И. Романовский // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Международной научно-технической конференции. – Минск, 2011. – С. 30–31.

СЕКЦИЯ 3. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 674.8

КРИТЕРИЙ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ

Артамонов И. С.¹, Александрова Т. Н.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург
e-mail: peet.777@mail.ru

QUALITY ASSESSMENT CRITERIA FOR FUEL BRICKS

Artamonov I. S.¹, Aleksandrova T. N.^{1,2}

¹ Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

² Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg

Исследование показало взаимосвязь между параметрами измельчения и физико-механическими свойствами топливных брикетов. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации технологического процесса производства брикетов, способствуя повышению эффективности использования возобновляемых источников энергии и снижению негативного воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: топливные брикеты, качество, размолоспособность, композиционный материал, удельная энергия, гранулометрический состав.

Получение энергии и тепла с использованием традиционных технологий сопровождается значительными выбросами CO₂, что ведет к изменению климата, росту числа погодных аномалий и другим негативным последствиям [1]. Как сказано в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года [2], Россия обладает значительными запасами ископаемого топлива, но при постоянном росте населения потребление энергии к 2030 году по прогнозам возрастет на 60 %. Это потребует увеличения производства различных видов энергоносителей с учетом ужесточения требования к их экологической безопасности и снижению выбросов парниковых газов.

В качестве биотоплива могут быть использованы остатки сельскохозяйственных растений, древесные отходы и промышленные органические отходы, которые при этом являются углеродно-нейтральным ресурсом. Но необходимо учесть, что использование биотоплива в сыром виде не целесообразно из-за высокого содержания влаги, низкой энергетической плотности и неоднородности по форме и размеру и, соответственно, низкого термического КПД. Чтобы сделать лучше свойства биомассы, можно применить некоторые технологические решения. Например, механический и гидравлический поршневой пресс, брикетирование с ручным прессом, шнековой, вальцевой пресс и экструдер.

К качеству биотоплива в формате брикетов применяют особые требования. Оно оценивается с помощью свойств горения, стабильности и долговечности при хранении, перемещении и обработке, а также благодаря анализу физико-механических свойств. К таким свойствам относят прочность, размер, плотность, водостойкость и прочие. В качестве комплексной оценки качества биотоплива в виде брикетов можно использовать значение коэффициента размолоспособности, который характеризует, насколько брикеты устойчивы к разрушению, что важно при транспортировке и хранении, к тому же они дольше горят и меньше засоряют топку, что облегчает процесс обслуживания. Существует несколько методов определения размолоспособности брикетов, каждый из которых имеет свои особенности и области применения: метод вращающегося барабана (ГОСТ Р 54248-2010), метод сжатия, метод определения прочности на сбрасывание и другие [3]. На данный момент не существует

общепринятых стандартных методов определения размолоспособности топливных брикетов (например, из древесных опилок). Соответственно, обоснование и адаптация существующих методик для определения размолоспособности нетермически обработанной биомассы является достаточно актуальной задачей, особенно в реалиях сегодняшней экономической ситуации. При этом размолоспособность можно использовать для косвенной оценки удельной энергии, необходимой для производства брикетов.

Целью работы являлось определение критерия размолоспособности брикетов как комплексная оценка их качества.

Объектом исследования в представленной работе являлись двухкомпонентные топливные брикеты из березовых опилок и технического гидролизного лигнина (соотношение 60:40) [4].

Микроструктура брикетов и входящие в ее состав волокна были исследованы на оптическом микроскопе модели Zeiss Axio Lab A1. Чтобы проанализировать и обработать полученные изображения применялся программный инструмент DG Analyzer [5].

Критерий размолоспособности брикетов оценивался по закону Ф.Риттингера:

$$W = K_R \left(\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_f} \right),$$

где W – удельный расход энергии на измельчение (кВтч/т); d_p – средневзвешенный размер частиц измельченного продукта (мм); d_f – средневзвешенный размер частиц исходного материала (мм); K_R – константа Риттингера, которая, в данном случае, является коэффициентом размолоспособности (кВт·ч·мм/т).

Удельный расход энергии на измельчение складывается из энергии холостого хода и энергии, затрачиваемой на измельчение: $W_{\text{общ}} = W_{\text{х.х.}} + W_{\text{и.}}$. Для анализа и обработки полученных результатов были использованы программные средства MS Excel, Statistica, Regressia и др.

Дополнительно изучалась разрушаемость брикетов методом сжатия.

Результаты PLT позволяют определить, какое усилие требуется для разрушения брикета при оценке его механической устойчивости. На основании проведенных испытаний был рассчитан индекс точечной нагрузки ($I_{s(50)}$, МПа) для брикетов (табл.), который определяется следующим образом:

$$I_{s(50)} = F \left(\frac{P}{D^2} \right),$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; D – эквивалентный диаметр куса, мм; F – поправочный коэффициент, рассчитывается в том случае, когда диаметр образца не равен 50 мм.

Таблица – Результаты испытания образцов точечной нагрузкой

Характеристика	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4
$P, \text{кН}$	510	564	579	581
$D, \text{мм}$	19,7	19,5	19,9	19,8
$I_{s(50)}, \text{МПа}$	0,86	0,96	0,95	0,97

В соответствии с классификацией материалов с позиции их устойчивости к точечной нагрузке брикеты можно отнести к материалам со средней прочностью. Это значит, что их прочность достаточна для хранения, перемещения, перегрузки. Однако стоит упомянуть, что при неправильном обращении с брикетами или при сильном воздействии они могут разрушиться. При этом показанные результаты другие типы нагрузок не учитывают.

Изучение размолоспособности брикетов проводилось с использованием усовершенствованной конструкции дисковой мельницы в кинетических условиях.

На основе анализа результатов обосновано оптимальное время измельчения – 10 минут. После указанного времени происходит резкий выход мелкой фракции. Понимание

оптимального времени измельчения нужно, чтобы определить общую энергию, которая требуется для разрушения, а также, чтобы определить коэффициент размолоспособности.

Для времени измельчения $t = 10$ мин., общая энергия на измельчение составит: $W_{\text{общ.}} = 80 \text{ кВт} \cdot \text{ч/т}$.

Используя формулу Ф. Риттингера, получены значение коэффициента размолоспособности для исследованной серии брикетов $K_R = 202,82 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \frac{\text{мм}}{\text{т}}$.

Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что исследуемые брикеты средней прочности, так как полученные данные подтверждают результаты испытания точечной нагрузки и изучение микроструктуры. Кроме того, это говорит о балансе эффективности измельчения и энергозатрат.

Библиографический список

1. Elum, Z. A.; Momodu, A. S. Climate change mitigation and renewable energy for sustainable development in Nigeria: A discourse approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 76. – pp. 72–80.

2. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года: распоряжение Правительства РФ от 09.06.2022 № 1523-р (ред. от 28.02.2024 № 444 – р). – URL: <https://sudact.ru/law/rasporiazhenie-pravitelstva-rf-ot-09062020-n-1523-r/energeticheskaja-strategiia-rossiiskoi-federatsii-na/?ysclid=mkkmqvpe9s80598517> (дата обращения: 01.03.2025).

3. Nikolaeva, N.V., Aleksandrova, T.N., Elbendari, A.M. Ore strength property evaluation in the design of ore preparation cycles. *Geomechanics and Geodynamics of Rock Masses*. – 2018. – Vol. 1. – pp. 333–338.

4. Афанасова, А. В. Обоснование возможности применения механохимоактивации для модификации компонентов, входящих в состав топливных брикетов / А. В. Афанасова, И. С. Артамонов, Н. А. Шлыков // *Химия растительного сырья*. – 2025. – № 1. – С. 341–350.

5. Kurov V. S., Midukov N. P. Evaluation of the formation quality of multilayer fiber composite material according to cross-sectional cut microstructure // *Fibre Chemistry*. – 2021. – Vol. 53, № 2. – pp. 115–119.

ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ОРГАНИЧЕСКОГО УДОБРЕНИЯ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ КУЛЬТУР

Гаптрахманова З. А., Романова С. М., Мадякина А. М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань
e-mail: zulfira02@mail.ru*

AN APPROACH OF OBTAINING ORGANIC FERTILIZER FROM SEWAGE SLUDGE FOR THE CULTIVATION OF ORNAMENTAL CROPS

Gaptrakhmanova Z. A., Romanova S. M., Madyakina A. M

Kazan National Research Technological University, Kazan

*В статье рассматривается метод получения из осадков сточных вод органического удобрения для культивирования в нем декоративных культур. Полученное удобрение из ОСВ соответствует требованиям ГОСТ Р 54651-2011. Из удобрения была получена почвосмесь. Производился лабораторный опыт выращивания Астры Срезочной (*Callistephus chinensis* L.) в полученной почвосмеси. В качестве почвоулучшителя выступал цеолит. Добавление азотного удобрения было осуществлено с целью подкормки растений.*

Ключевые слова: осадки сточных вод, иловые площадки, органическое удобрение, Астра Срезочная, цеолит, аммиачная селитра, лабораторный опыт выращивания.

На сегодняшний день вопрос утилизации осадков сточных вод (ОСВ) биологических очистных сооружений стоит очень остро для всех крупных городов Российской Федерации и представляет собой серьезную проблему, которая требует немедленного ее решения эффективными и экологическими методами.

Только на территории РФ усредненный показатель по объему ежегодно образующегося сухого осадка сточных вод находится в пределах 2,5 млн. т. [1]. Накапливаясь вблизи очистных сооружений на иловых полях, осадки формируют крупные очаги загрязнения прилегающих территорий, поверхностных и подземных вод.

Осадки сточных вод представляют собой обводненный глиноподобный шлам, образующийся в результате отстаивания и очистки в резервуарах удаления взвешенных загрязнений стоков вод. В систему канализации поступают стоки, содержащие различные примеси, включая взвешенные частицы и вещества, не вступающие в химические реакции. Перед тем как эти воды вернутся в естественную среду, они должны пройти через тщательную очистку, удаляющую от 95 % до 98 % всех загрязнений. Этот процесс очистки является дорогостоящим, но обязательным для всех стоков [2].

Целью данной работы является разработка метода получения из осадков сточных вод органического удобрения для культивирования в нем декоративных культур.

Объектом исследования являлся: обезвоженный осадок сточных вод АО «ЗВКС» г. Зеленодольска, РТ.

Осадок сточных вод имел следующие характеристики: массовая доля влаги – 83–85 %; массовая доля органического вещества – 66–71 %; массовая доля общего азота – 0,08 %; pH солевой вытяжки – 9,12. Также в составе ОСВ были обнаружены следующие ионы металлов, мг/кг: Pb^{+2} – 34,7; Cd^{+2} – 11,2; Zn^{+2} – 870; Cu^{+2} – 215; Cr^{+3} – 307.

Для изучения возможности получения удобрения из осадков для выращивания декоративных культур первоначально было проведено обеззараживание ОСВ. Предварительно обезвоженный до 83–85 % ОСВ подвергали обработке биомассой живых клеток и спор бактерии *B. subtilis* 26D в течении трех месяцев. Затем было проведено

обезвреживание раствором негашеной извести в течении одного месяца. Далее из удобрения получили почвосмесь.

Полученное удобрение из осадков сточных вод удовлетворяет требования ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия». Это было доказано при проведении агрохимического и микробиологического анализов [3].

Перед тем как приступить к высадке растений, важно измерить общую активность в почве организмов, задействованных в разложении органических веществ и выделении углекислого газа – этот процесс, известен как «дыхание» почвы, или эмиссия CO_2 . «Дыхание» почвы играет ключевую роль в обогащении почвы органическими веществами, необходимыми для роста растений. Количество выделяющегося углекислого газа из почвы и характеризует интенсивность этого процесса [4].

Результаты анализа показали, что имеется слабое выделение диоксида углерода из осадка сточных вод (для ОСВ «дыхание» составляет $0,02 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$, для чернозема – $0,11 \text{ мг}/(\text{дм}^2 \cdot \text{ч})$), что свидетельствует о том, что в ОСВ недостаточно энергии для разложения органического вещества, и, чтобы решить данную проблему, были применены цеолиты в различных соотношениях.

Цеолит препятствует вымыванию внесенных удобрений, снижает уровень почвенной кислотности, способен насытить почву кислородом благодаря своей пористой структуре, а также снижает активность нитрификации (переход аммонийной формы N в нитритную).

При современном уровне земледелия растениям не всегда хватает азота, присутствующего в почве в минеральной форме и мобилизуемого из органического вещества. Недостаток его восполняют азотными удобрениями. В ходе эксперимента была использована аммиачная селитра, так как аммонийный азот $(\text{NH}_4)^+$, находящийся в составе удобрения, поглощается почвой обменно, поэтому аммоний остается доступным для поглощения растениями. При этом нитратный азот $(\text{NO}_3)^-$, также входящий в состав удобрения, практически не поглощается почвой и имеет возможность передвигаться вниз по профилю при большом количестве осадков.

Для выращивания Астры Срезочной использовали почвосмесь, состоящую из цеолита, компоста из ОСВ, чернозема и аммиачной селитры (во всех образцах была добавлена одинаковая дозировка азотного удобрения) в разных соотношениях: контрольный образец – обезвоженный осадок; контрольный образец – чернозем; цеолит: компост: чернозем: аммиачная селитра в дозировке 1:1:1:0,015; цеолит: компост: чернозем: аммиачная селитра в дозировке 0,9:1:1:0,015; цеолит: компост: чернозем: аммиачная селитра в дозировке 0,85:1:1:0,015; цеолит: компост: чернозем: аммиачная селитра в дозировке 0,5:1:1:0,015 (рис. 1.). Недостаток аэрации в компосте из ОСВ обусловил выбор различных соотношений цеолита.



Рисунок 1 – Астра Срезочная, 10-ый день высадки

Результаты исследования демонстрируют положительное влияние доз цеолита и аммиачной селитры на рост Астры Срезочной. Образец, получивший оптимальную дозу цеолита (цеолит: компост: чернозем: аммиачная селитра в дозировке 1:1:1:0,015) в совокупности с внесенной аммиачной селитрой, показал наилучший результат. Он характеризуется обильным всходом семян, активным наращиванием зеленой массы, активным развитием побегов, а также наличием уплотненных стеблей (рис. 2). Остальные опытные образцы продемонстрировали слабые показатели роста, связанные с недостатком аэратора-цеолита в почвосмеси. Можно сделать вывод, что чем больше почва «дышит» (выделяет CO₂), тем лучше состояние почвы и, соответственно, рост растений.



Рисунок 2 – Астра Срезочная, 45-ый день высадки

Использование осадков сточных вод городских очистных сооружений в качестве органического удобрения для культивирования декоративных культур представляет собой перспективное направление, которое позволит решить экологические и экономические проблемы. Такого рода высококачественное удобрение способно значительно улучшить структуру и микробиологическую активность почвы, что в свою очередь приведет к урожайности и плодородию растений.

Библиографический список

1. Осадки сточных вод : [сайт]. – URL: <https://universityagro.ru/агрохимия/осадки-сточных-вод/> (дата обращения: 01.04.2025).
2. Обработка осадков сточных вод : учебное пособие / Л. Р. Хисамеева, А.С. Селюгин, Р. Н. Абитов [и др.]. – Казань : КГАСУ, 2016. – 105 с. – ISBN 978-5-7829-0496-8.
3. Гаптрахманова, З. А. Разработка способа утилизации осадков сточных вод БОС в компост для городского озеленения / З. А. Гаптрахманова, С. М. Романова, А. М. Мадякина // Наука. Техника. Инновации : сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции, посвященной Году семьи (19 апреля 2024 года) ; под ред. Я. В. Зубовой. – Санкт-Петербург: Сциентиа, 2024. – С. 150–157.
4. Вершинин, А. А. Дыхательная активность почв в окрестностях Нижнекамского промышленного комплекса / А. А. Вершинин, А. М. Петров, Л. К. Каримуллин // Российский журнал прикладной экологии. – 2017. – № 2 (10). – С. 31–34.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНОПТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПОЖАРНУЮ ОПАСНОСТЬ В ЛЕСАХ ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Еременко Д. К.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск

INVESTIGATION OF SYNOPTIC FACTORS INFLUENCING THE FIRE DANGER IN THE FORESTS OF THE IRKUTSK REGION

Eremenko D. K.

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk

Выполнены исследования количества ландшафтных пожаров сгоревшей природной территории, а также синоптические значения в период пожароопасного периода в Иркутской области. Рассчитан усредненный показатель пожарной опасности по В. Г. Нестерову в периоды апрель-октябрь 2014–2024 гг., по результатам наблюдений метеорологических станций, расположенных в разных физико-географических районах Иркутской области.

Ключевые слова: Иркутская область, лесные пожары, синоптические условия.

Современная Иркутская область занимает лидирующие позиции среди регионов России как одна из самых обширных и богатых лесными ресурсами территорий, где общие запасы древесины составляют 8,81 млрд кубических метров. Лесные массивы охватывают почти 62,7 млн га – это 8,1 % и 1,6 % от всех лесных угодий страны и мира соответственно [1, 2].

Исследования [2] указывают на повышенный риск возгорания в природных зонах Иркутской области, где с 2014 по 2024 гг. зарегистрировано в среднем около 1070 ландшафтных пожаров ежегодно. Эти пожары, охватывающие как лесные угодья (502,1 тыс. га), так и нелесной фонд, приводят к значительным потерям [4].

Синоптические факторы: температура, осадки и влажность воздуха. В период с апреля по октябрь, когда в Иркутской области наиболее высокий риск пожаров, эти показатели требуют тщательного анализа на региональном уровне [5]. Цель работы – изучить влияние синоптических факторов на классы пожарной опасности в Иркутской области на 2014–2024 гг. Пожароопасный период в Иркутской области начинается ежегодно в апреле и заканчивается в октябре [2].

Выполненные нами исследования позволили представить динамику значений количества ландшафтных пожаров, сгоревшей природной территории Иркутской области за 2014–2023 гг. в пожароопасный период (рис. 1).

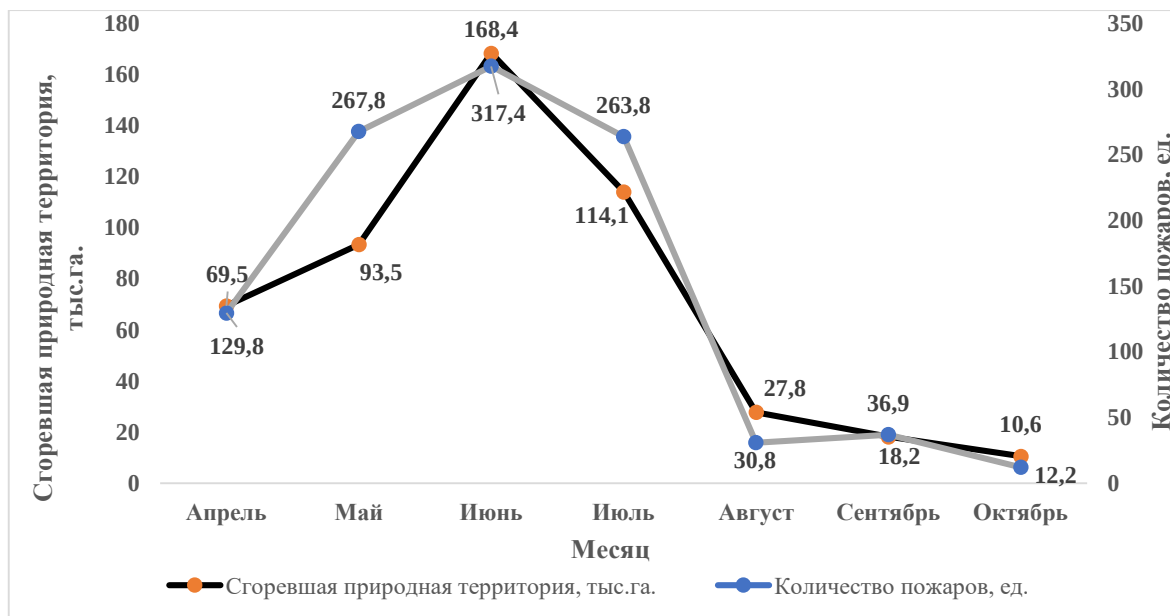


Рисунок 1 – Средние значения количества ландшафтных пожаров и сгоревшей природной территории за 2014–2024 гг. на территории Иркутской области за пожароопасный период

Теоретические основы, представленные в работах [3, 6], подчеркивают значимость природно-климатических условий, формирующихся под влиянием географического положения и многолетних статистических данных. Для определения критических синоптических показателей, влияющих на пожарную опасность, были проанализированы данные 79 метеостанций в различных географических зонах Иркутской области за 2014–2024 гг. Результаты этого анализа систематизированы в таблице 1.

Таблица 1 – Средние значения температуры воздуха, количества осадков, относительной влажности воздуха на 12 часов на территории Иркутской области, за 2014–2024 гг. в пожароопасный период

Синоптические	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
Температура воздуха, °С	14,3	18,1	26,5	27,0	25,8	18,0	9,9
Количество осадков, мм	23,1	29,7	28,1	43,7	38,5	30,9	20,2
Относительная влажность воздуха, %	57	64	72	74	75	73	78

Как отмечается в работе [5], для вычисления комплексного показателя пожарной опасности необходимы следующие данные: температура воздуха, относительная влажность воздуха, количество осадков.

В таблице 2 представлены усредненные значения КП пожарной опасности в лесах Иркутской области в зависимости от условий погоды за 2014–2024 гг. [6].

Таблица 2 – Значения КП классов пожарной опасности в лесах в зависимости от условий погоды на территории Иркутской области

Класс пожарной опасности по условиям погоды	Значение комплексного показателя	Степень пожарной опасности
I	0–400	отсутствует
II	401–1200	малая
III	1201–2000	средняя
IV	2001–3000	высокая
V	Более 3000	чрезвычайная

При использовании данных из таблицы 1, а также материалов исследований [2, 5, 6] были вычислены средние значения классов пожарной опасности в лесах Иркутской области в зависимости от погодных условий за 11 лет (2014–2024 гг.) и представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Усредненные значения класса пожарной опасности на территории Иркутской области за 2014 – 2023 гг. в зависимости от условий погоды

Объект исследования	Месяцы						
	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
Иркутская область	Класс пожарной опасности						
	I	II	IV	III	IV	II	I

Исследование подтвердило значительное влияние синоптических показателей на классы пожарной опасности. Установлено, что наиболее пожароопасными месяцами в Иркутской области являются июнь и август.

Библиографический список

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2022 году». – Иркутск: ООО «Максима», 2023. – 285 с.
2. Лесные ресурсы Прибайкалья. Ландшафтные пожары, методология и оценка загрязнения атмосферы : монография / С. С. Тимофеева, В. В. Гармышев, К. Л. Кузнецов, Д. В. Дубровин. – Иркутск: Аспринт, 2022. – 164 с.
3. Материалы в государственный доклад «О состоянии защиты населения и территорий Иркутской области от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера» : статистические сборники. – Иркутск: ГУ МЧС России по Иркутской области, 2014 – 2023.
4. Федеральный закон от 22.12.2020 №454 – ФЗ «О внесении изменений в отдельные законодательные акты РФ в части совершенствования деятельности в области пожарной безопасности. – URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Documents/View/0001202012220058> (дата обращения: 14.02.2025).
5. Природные факторы возникновения лесных пожаров на территории Иркутской области / Е. П. Белоусова, И. В. Латышева, С. В. Латышев [и др.] // Международный научный и прикладной журнал Биосфера. – 2016. – № 4 – С. 390–400.
6. Плотникова А. С. Шкала природной пожарной опасности лесных экосистем И. С. Мелехова. Обзор современных Российских методических подходов / А. С. Плотникова // Вопросы лесной науки. – 2021. – Т. 4, № 2. – С. 1–13.

МОНИТОРИНГ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ СУЗДАЛЬСКИХ ОЗЕР ПО ГИДРОХИМИЧЕСКИМ И ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

Колобухова М. Д.¹, Антонов И. В.²

¹ *Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток*

² *Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург*
e-mail: mariykolobukhova@gmail.com

MONITORING THE ECOLOGICAL STATUS OF THE SUZDAL LAKES SYSTEM BASED ON HYDROCHEMICAL AND HYDROBIOLOGICAL INDICATORS

Kolobukhova M. D.¹, Antonov I. V.²

¹ *Far Eastern Federal University, Vladivostok*

² *High School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

В работе представлены результаты мониторинга качества воды водных объектов системы Суздальских озер в весенний, летний и осенний сезоны с осени 2021 года по весну 2024 года для анализа по гидробиологическим и гидрохимическим показателям. Нижнее Суздальское озеро является эвтрофным, что подтверждается сильным зарастанием берегов тростником и водорослями, а Среднее и Верхнее относятся к переходным от олиготрофных к мезотрофным, что является свойственным для водных объектов данного региона.

Ключевые слова: оценка качества воды, индекс загрязненности воды, биоиндикация, биотический индекс, зообентос, зоопланктон.

Система Суздальских озер расположена в жилой зоне в северной части Санкт-Петербурга и представляет собой цепочку из трех озер. Нижнее Суздальское озеро является наиболее крупным, в него впадает река Старожиловка, из него берет начало река Каменка. Нижнее Суздальское озеро связано со Средним озером протокой, заключенной в коллектор. Среднее и Верхнее Суздальские озера имеют меньшую площадь, но большую глубину, и процесс водообмена данных озер протекает медленнее. На систему озер оказывается высокое антропогенное воздействие: наблюдается замусоривание прибрежной территории, близкое расположение автодорог, вдоль береговой линии располагаются частные жилые дома, где возможен сброс сточных вод. Водные массы выносятся рекой Старожиловкой в Нижнее Суздальское озеро, которое служит природным геохимическим барьером на пути мигрирующих с верхней части водосбора загрязняющих веществ и аккумулирует их в себе [1], в дальнейшем водные массы попадают в озеро Лахтинский разлив, а далее в Финский залив.

Исследования проводились в рамках сезонных проектно-исследовательских Биоскол. Отбор проб проводился весной, летом и осенью, начиная с осени 2021 года и заканчивая весной 2024 года, было выбрано 15 точек контроля воды. В весенний период большинство проб отбиралось в конце марта до начала обильного таяния снегов, в летний период пробы отбирались в конце июля преимущественно в вегетационный период, осенью пробы отбирались в конце октября. В работе были применены гидрохимические методы анализа по показателям: фосфат-ионы, аммоний-ионы, нитраты, нитриты, растворенный кислород, биохимическое потребление кислорода за 5 суток, водородный показатель. Далее по этим показателям рассчитывался индекс загрязнения воды (ИЗВ) [2]. Система Суздальских озер является частью бассейна Финского залива, в следствие чего результаты анализа качества воды в них сравниваются с нормативами качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения. Отбор проб для гидробиологического анализа проводился с помощью

гидробиологического сачка и зоопланктонной сети Джели [3]. По результатам биоиндикации по зоопланктонным организмам были рассчитаны индекс Сапробности и индекс Шеннона [4], по анализу зообентосных организмов были рассчитаны индекс Вудивисса и индекс Майера [5]. Сезонные изменения результатов расчета рассмотрены по усредненным данным.

По результатам расчета ИЗВ, представленного на рисунке 1, прослеживается увеличение концентраций загрязняющих веществ с течением времени, этому способствует увеличение содержания нитратов и нитритов в исследуемых водных объектах. В период с осени 2021 до лета 2023 года концентрации нитрат-ионов колебались 8–40 мг/дм³ (ПДК 40 мг/дм³) аммоний-ионов 0,05–0,5 мг/дм³ (ПДК 0,5 мг/дм³) в среднем по водным объектам. Осенью 2023 года наблюдаются превышения ПДК по данным показателям в несколько раз, так концентрация нитратов в среднем по водным объектам составила 40–90 мг/дм³, а концентрация аммоний-ионов возросла от 0,5 до 7 мг/дм³. В результате чего в следующий период весной 2024 года наблюдается превышения содержания нитрит-ионов по водным объектам 0,1–0,3 мг/дм³ (ПДК 0,08 мг/дм³), другие показатели не выходили за рамки ПДК.

Озера имеют типичный для мезотрофных озер режим кислорода: насыщение поверхностных слоев кислородом в весенний период (97–109 %) и понижение концентрации О₂ в летне-осенний период (70–90 %). По результатам расчета индекса загрязнения воды (рис. 1) Верхнее Суздальское озеро можно отнести к чистым водным объектам, данный водоем постоянно очищают от зарастания для комфорта отдыхающих. Среднее Суздальское озеро по экологическому состоянию находится между чистыми и умеренно загрязненными водными объектами, так как в осенний период результаты расчетов показывают более высокий уровень загрязненности. В осенний период происходит накопление биогенных элементов в донных отложениях за счет листового опада, а также с поступлением ливневых стоков в период дождей.

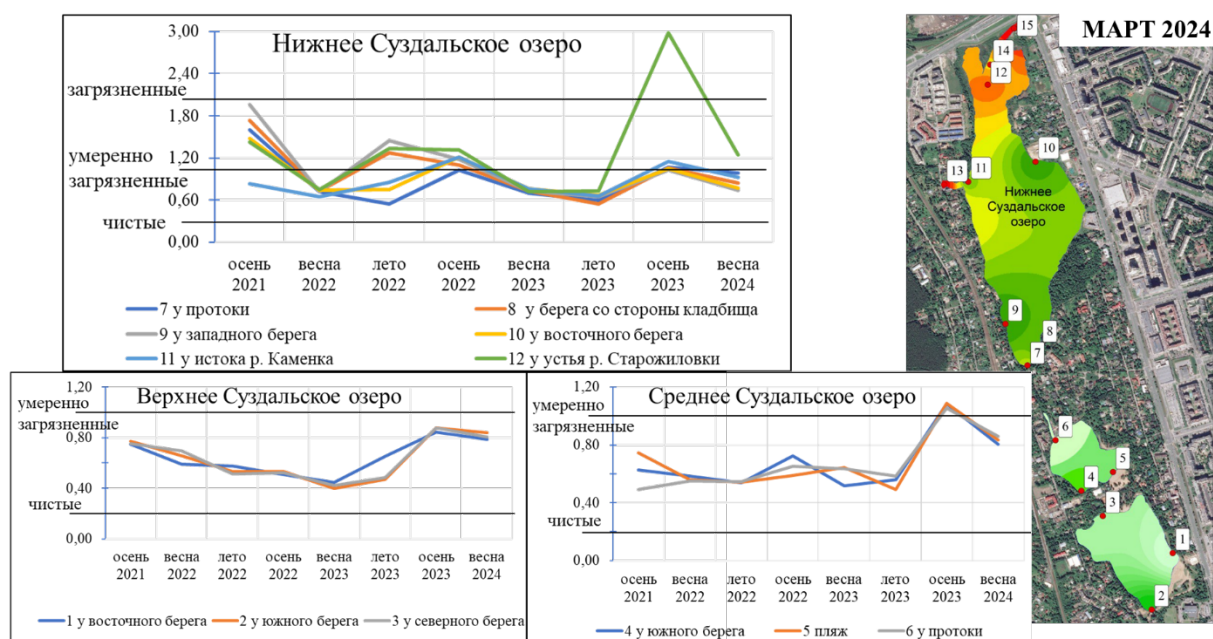


Рисунок 1 – Результаты расчета индекса загрязнения воды, карта по результатам ИЗВ, полученным в марте 2024 года

По данным расчета ИЗВ, нанесенным на карту (рис. 1), видно, что основная часть загрязняющих веществ поступает в озеро со стоком реки Старожиловки. В результате чего в северной части Нижнего Суздальского озера можно наблюдать процессы эвтрофикации и зарастания водного объекта. Нижнее Суздальское озеро аккумулирует все вынесенные вещества рекой Старожиловкой, поэтому в реке Каменке концентрации загрязняющих веществ меньше.

По результатам расчета индекса Сапробности (рис. 2) водные объекты системы Суздальских озер в разные периоды относятся к разным типам сапробных зон, преимущественно α -мезосапробной и полисапробной зонам. Такой тип сапробности характеризуется обилием нестойких органических веществ и продуктов их анаэробного распада, небольшим содержанием кислорода. Число обнаруженных видов зоопланктонных организмов невелико, но при этом они имеют высокую плотность поселения. Много организмов с эвтрофным питанием, наблюдается цветение воды, так как сильно развит фитопланктон.

По результатам расчета индекса Шеннона (рис. 2) трофность озер со временем повышается от олиготрофного до эвтрофного, что свидетельствует о нестабильности процесса трансформации органического вещества за исследуемый период. В осенний период в водоем попадает много листового опада и биогенных веществ, в связи с этим в водном объекте аккумулируются органические вещества. А летний период считается вегетационным и наиболее биологически продуктивным, в следствие чего растет количество и видовое разнообразие зоопланктонных организмов.

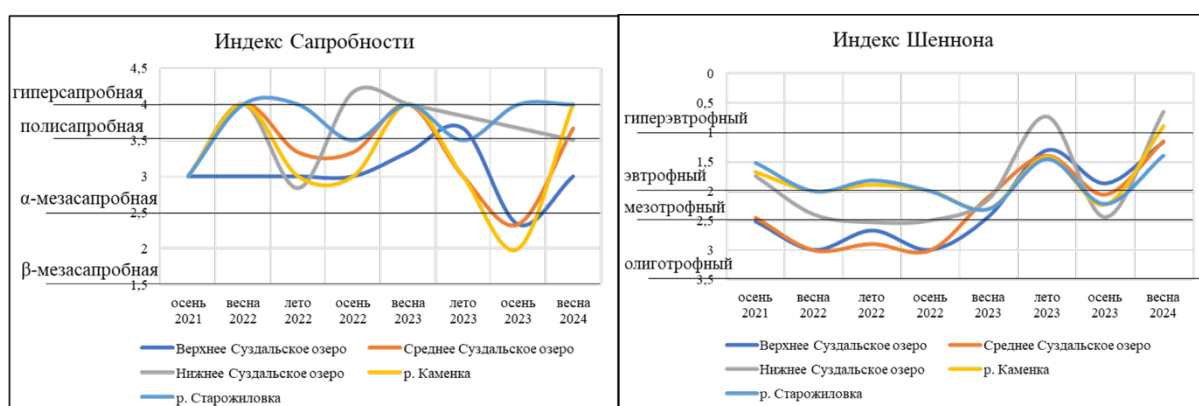


Рисунок 2 – Результаты расчета гидробиологических индексов по зоопланктону

В Суздальских озерах преимущественно были обнаружены следующие группы зообентосных организмов: малощетинковые черви, а также олигохеты, хирономиды и водяные ослики. Скучное видовое разнообразие найденных организмов свидетельствует о наличии в водах данного объекта загрязняющих веществ, создающих неблагоприятные условия для обитания более чувствительных групп водных беспозвоночных.



Рисунок 3 – Результаты расчета гидробиологических индексов по зообентосу

Согласно полученным результатам расчета индекса Вудивиса (рис. 3) озеро Верхнее Суздальское преимущественно классифицируется как грязное-загрязненное, озеро Среднее Суздальское, река Старожиловка и река Каменка относятся к загрязненным-умеренно грязным водным объектам, озеро Нижнее Суздальское классифицируется как умеренно грязный-чистый водный объект. Большое количество обнаруженных видов зообентосных организмов

также может быть связано с высокой биологической продуктивностью водного объекта, а, как показал гидрохимический анализ, наиболее насыщенным органическими веществами является именно Нижнее Суздальское озеро и река Старожиловка.

Согласно значениям индекса Майера (рис. 3) озера Верхнее Суздальское и Среднее Суздальское относятся к умеренно загрязненным водным объектам, а Нижнее Суздальское озеро, река Старожиловка и река Каменка – к загрязненным водным объектам. Для большинства притоков рассматриваемых озер характерно увеличение концентраций азотосодержащих веществ во время паводков за счет смыва его с поверхности почвы, а весной концентрация снижается вследствие разбавления вод талыми снеговыми водами, что также оказывает огромное влияние на биологическую продуктивность водных объектов и видовое разнообразие исследуемых гидробионтов.

Высокая удерживающая способность озер в отношении биогенных элементов объясняется не только повышенным аллохтонным поступлением со стоком реки Старожиловки, но и внутриводоемными процессами. Так, для предупреждения почвенной эрозии вдоль береговой линии рекомендуется высадка зеленых насаждений. Для решения проблемы очистки водных объектов от бытового мусора необходимо проинформировать население по этому вопросу, а также рекомендуется проведение экологических акций, направленных на развитие экологической культуры населения и рационального использования водных и других ресурсов.

Библиографический список

1. Кондратьев, С. А., Водные объекты Санкт-Петербурга / С. А. Кондратьев, Г. Т. Фрумина. – СПб.: А. В. К., 2002. – 348 с.
2. Цветкова, Л. И. Разработка методологии интегральной оценки состояния водных экосистем. Отчет о научно-исследовательской работе / Л. И. Цветкова, М. И. Алексеев. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 74 с.
3. Абакумов, В. А. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений / В. А. Абакумов. – М.: Гидрометеиздат, 1983. – 240 с.
4. Мелихова, О. П. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование : учебное пособие / О. П. Мелихова, Е. И. Егорова. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 288 с.
5. Романенко, В. Д. Основы гидроэкологии / В. Д. Романенко. – М.: Генеза, 2004. – 664 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ЛИСТОВОГО ОПАДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ЖЕЛЕЗА (III)

Пилецкая А. С., Ленивцев П. И., Дягилева А. Б., Смирнова А. И.
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
e-mail: smirnova_nasty87@mail.ru

INVESTIGATION OF ION-EXCHANGE PROPERTIES OF LEAF LITTER IN RELATION TO IRON (III) IONS

Piletskaya A. S., Lenivtsev P. I., Dyagileva A. B., Smirnova A. I.
*Higher School of Technology and Power Engineering Saint Petersburg State University
of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg*

В работе была исследована возможность использования смешанного листового опада, подверженного биodeградации в условиях естественной ферментации в зоне устойчивого увлажнения на территории Северо-Западного региона, в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа (III). В результате исследования было выявлено, что на ионообменные свойства листового опада будут влиять концентрация ионов Fe^{3+} , а также длительность ферментации опада.

Ключевые слова: листовой опад, биodeградация, ионообменные свойства, сорбция.

Соединения тяжелых металлов являются одними из наиболее токсичных веществ, так как они способны оказывать негативное воздействие на организм человека. Соединения железа могут находиться в природных и сточных водах в растворенном, коллоидном состоянии или в виде осадка, образуя различные химические соединения. На сегодняшний день нет универсального метода комплексной очистки воды от всех существующих форм железа. В настоящее время большое внимание уделяется внедрению различных методов очистки, не требующих больших вложений финансовых средств и не оказывающих негативного влияния на окружающую среду. Особый интерес в процессах очистки воды от ионов железа вызывает использование в качестве сорбционного материала листового опада [1, 2]. Использование листового опада в качестве сорбента обусловлено наличием большого спектра функциональных групп (O–H, C=O, C–O, C–H) [3], которые активно участвуют в ионном обмене.

Таким образом, целью данной работы является исследование ионообменных свойств смешанного листового опада по отношению к ионам Fe (III).

В качестве объекта исследования был выбран смешанный листовой опад древесных пород, отобранный в зоне увлажнения на территории Ладожского заказника в период 2022–2024 гг. Образцы опада были высушены и хранились в лаборатории в бумажном крафт пакете: неферментированные образцы (массовый опад в точках формирования слоя опада в рекреационной зоне, 2024 г.); ферментированные образцы (закладка октябрь 2022 г. и отбор октябрь 2023 г. до массового опада).

Практическая применимость потенциометрического титрования для изучения кислотно-основных свойств поверхности природного адсорбентов изучалась на смешанном листовом опаде [4]. Навеску адсорбента ~ 3 г погружали в 100 мл раствора фоновое электролита – 0,01 М и 0,001 М $FeCl_3$, полученную суспензию титровали 0.1н раствором NaOH до pH ~ 10 и 0.1н раствором HCl до pH ~ 3. Показания pH снимали с помощью иономера И-160МИ.

Величину избыточной (гиббсовской) адсорбции ΔG , характеризующую количество десорбированного с поверхности протона при данном значении pH, рассчитывали, сняв кривые титрования дисперсной системы и чистого фоновое электролита. По разности

объемов двух кривых титрования при нескольких выбранных рН находили $\Delta \Gamma$ (мг-экв/г), равное:

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta V}{m} C,$$

где m – масса сорбента (г); C – концентрация адсорбата (мг-экв/мл);

$$\Delta V = V_2 - V_1,$$

где V_2 – объем титранта в присутствии листового опада; V_1 – объем титранта в отсутствие листового опада (мл).

Зависимости $\Delta \Gamma$ от рН системы, представленные на рисунке 1, характеризуют соотношение между величинами десорбции протона и адсорбции гидроксил-иона на поверхности листового опада. Поверхность адсорбента несет положительный заряд в случае, когда $\Delta \Gamma < 0$. Если $\Delta \Gamma > 0$, то поверхность заряжена отрицательно. Направление и степень диссоциации поверхностных групп очень чувствительны к изменению рН системы. Зависимость $\Delta \Gamma$ –рН дает изотерму ионообменной сорбции только в случае явного преобладания кислотного либо основного механизма активации поверхностных центров. В общем случае рассчитывается избыточная кислотность либо основность поверхности $\Gamma_{\text{ОН}^-}$ – $\Gamma_{\text{Н}^+}$, так как локальное изменение концентрации ионов в растворе измерить затруднительно. Анализируя графики на рисунке 1, можно увидеть, что поверхность опада заряжена положительно во всем исследуемом диапазоне, что связано с изменением степени диссоциации поверхностных групп при увеличении рН системы. Опад может проявлять амфотерность свойств, что проявляется в области рН выше и ниже точки нулевого заряда $\text{ТНЗ}=5,8$ у неферментированного образца и $\text{ТНЗ}=6$ – у ферментированного образца; выше ТНЗ проявляются основные свойства, ниже ТНЗ – кислотные (рис. 1).

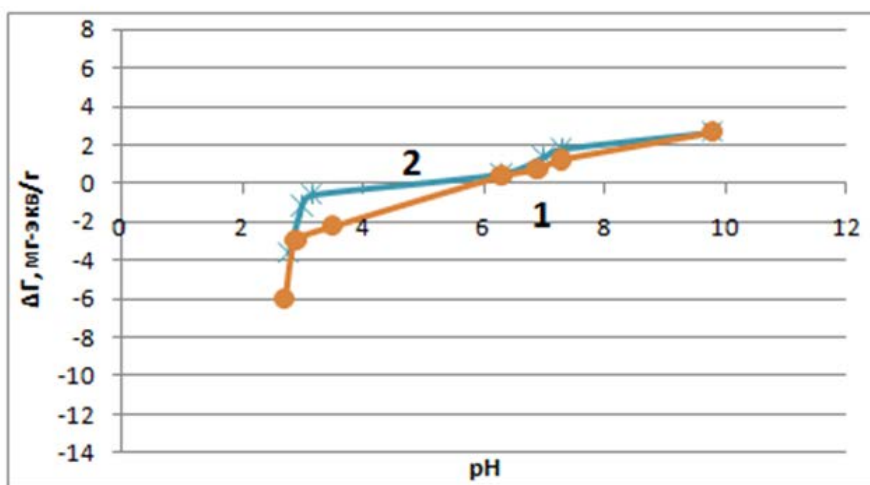


Рисунок 1 – Зависимость величины обменной емкости ($\Delta \Gamma$ (H^+ – OH^-) ионов ферментированного (1) и неферментированного (2) листового опада от рН

При добавлении фонового электролита FeCl_3 с концентрацией в растворе 0,01 М (рис. 2, кривая 3, 4) практически во всей области рН наблюдается отрицательная величина избыточной (гиббсовской) адсорбции $\Delta \Gamma$. Следует отметить, что избыточная адсорбция связана с тем, что содержание адсорбата в поверхностном слое меньше по сравнению с объемной фазой, тогда как полная адсорбция будет всегда положительна [1]. Данный процесс связан с тем, что ионы железа (III), адсорбируясь на поверхности опада, при различных значениях рН раствора могут образовывать гидрокомплексы, в результате чего происходит перезарядка поверхности опада, и соотношение H^+ и OH^- в объемной фазе будет изменяться специфическим образом.

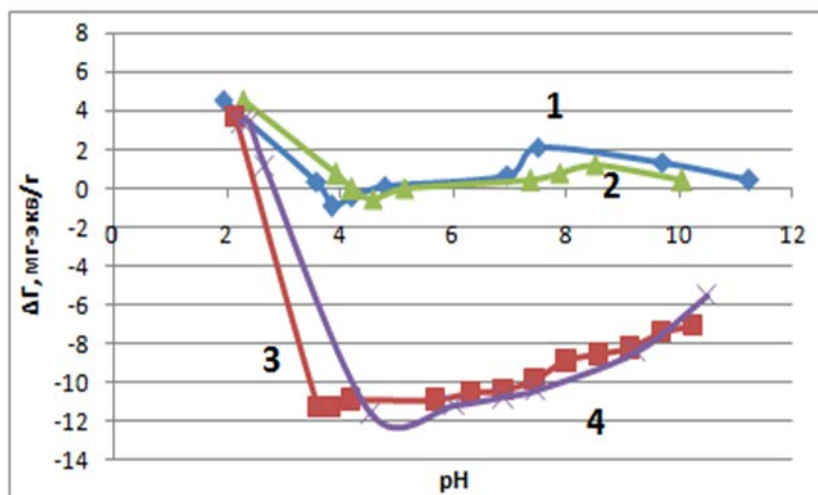


Рисунок 2 – Зависимость величины обменной емкости (ΔG ($H^+ - OH^-$) ионов от pH неферментированного (1) и ферментированного (2) листового опада при концентрации фонового электролита $FeCl_3$ 0,001 М; неферментированного (3) и ферментированного (4) листового опада при концентрации фонового электролита $FeCl_3$ 0,01 М и 0,01 М

При снижении концентрации хлорида железа до 0,001 М (рис. 2, кривая 1, 2) происходит самопроизвольное снижение удельной свободной поверхностной энергии по мере изменения химического потенциала и происходит процесс адсорбции на поверхности опада. Точка нулевого заряда смещается в область $pH=5$.

Установлено, что листовый опад различных пород деревьев обладает сорбционными свойствами по отношению к катионам $Fe(III)$. Среди возможных механизмов связывания ионов металлов с листовым опадом можно отметить ионный обмен и комплексообразование с участием карбоксильных и гидроксильных групп в формировании модифицированной поверхности опада, а также физическую сорбцию гидролизированных форм железа. Также необходимо отметить, что неферментированные и ферментированные образцы имеют схожий характер в проявлении обменных свойств и адсорбции, однако некоторые различия проявляются под воздействием консервации опада в зимний период времени.

Библиографический список

1. Шаймарданова, А. Ш. Исследование возможности многократного использования листового опада в качестве сорбционного материала по отношению к ионам железа / А. Ш. Шаймарданова, С. В. Степанова, И. Г. Шайхиев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7, № 7. – С. 164–172. – DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-164-172.
2. Калюкова, Е. Н. Исследование адсорбционных свойств некоторых природных сорбентов по отношению к катионам железа (II) / Е. Н. Калюкова, Н. Н. Иванская // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16, № 1. – С. 25–28.
3. Ленивцев, П. И. Оценка влияния биodeградации смешанного опада в зоне естественного увлажнения на результаты ИК-спектроскопии / П. И. Ленивцев, А. И. Смирнова, А. Б. Дягилева : материалы IV Международного биотехнологического форума «BIOAsia-Altai 2024» г. Барнаул, Алтайский край, Россия 23–28 сентября. – Барнаул, 2024. – С. 470–474.
4. Хилько, С. Л. Потенциометрические исследования растворов солей гуминовых кислот / С. Л. Хилько, М. И. Рогатка // Вестник Донецкого национального технического университета. – 2017. – № 1 (7). – С. 49–54.

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРИ СНОСЕ МНОГОКВАРТИРНЫХ ДОМОВ

Сазонова Е. В.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: katiy_1989@mail.ru

ASSESSMENT OF TOXICITY OF CONSTRUCTION WASTE DURING DEMOLITION OF APARTMENT BUILDINGS

Sazonova E. V.

*Higher School of Technology and Power Engineering Saint Petersburg State University
of Industrial Technologies and Design Saint Petersburg*

*В данной работе оценивается правомерность обоснованности отнесения отходов лома бетона от сноса многоквартирных домов, образующихся в результате реализации Программы реновации, к 5 классу опасности без лабораторных исследований. Описаны методики отбора проб отходов, проведена оценка уровня токсичности с помощью биотестирования на пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus. В результате чего была подтверждена токсичность образующихся отходов.*

*Ключевые слова: реновация, биотестирование, отходы от сноса зданий, токсичность, пресноводные ракообразные *Daphnia magna* Straus.*

В настоящее время в Санкт-Петербурге реализуется программа реновации. Это программа охватывает 23 территории – это около 1100 домов. Расселению и последующему сносу подлежат многоквартирные дома, относящиеся к типовой застройке 1958–1970 гг.; малоэтажной жилой застройке до 1966 г.; а также аварийные или сильно устаревшие дома (со степенью износа более 70 %), независимо от года постройки; и дома не соответствующие текущей градостроительной документации и регламентам.

Отходы, образующиеся при сносе здания, а именно бетон в кусковой форме, относятся согласно ФККО к 5 классу опасности, в результате идентификации по составу, происхождению, агрегатному состоянию [1]. Но при строительстве этих домов действовали другие нормы и правила, часть из которых не соответствует современным технологиям и требованиям. Для обеспечения правильной утилизации было проведено исследование по отнесению отхода к определенному классу опасности.

Для исследования были взяты пробы из дома по адресу: 2-я Комсомольская улица, дом 35, корпус 1. Первоначальные исследования проводились по методике определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg [2]. В результате исследования было выявлено, что отход бетона в кусковой форме, образующийся при сносе здания 5 класса опасности по ФККО, относится к не к 5, а 4 классу опасности [3].

Для подтверждения этого было решено провести дополнительные исследования. Были взяты новые образцы из данного здания. Были взяты три образца. Исследования проводились методом биотестирования – прямого подсчета измерений количества пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus. Блок-схема такого исследования показана на рисунке.

Так как метод предполагает оценку токсичности водного раствора, первым этапом после отбора проб стало приготовление водной вытяжки из отхода. Далее вытяжка была разбавлена культивационной водой в 100 и 1000 раз. Другие разбавления не подходили из-за мутности полученного раствора. Для определения токсичности были взяты три параллели. В качестве контроля использовалась отстоянная вода.



Рисунок – Блок-схема порядка определения токсичности на основании биотестирования

Биоиндикатором выступала синхронизированная культура *Daphnia magna* Straus. Это одновозрастная культура, полученная от одной самки путем ациклического партеногенеза в третьем поколении. Такая культура является генетически однородной, и все особи получающейся культуры близки по значениям устойчивости к токсическим воздействиям. Дафнии в такой культуре одновременно созревают и дают однородное генетическое потомство. Для ее получения была отобрана одна самка средних размеров с выводковой камеры, заполненной эмбрионами, далее ее поместили в стакан объемом 250 см, заполненный на три четверти культивационной водой и установили в термостат. Появившуюся молодежь перенесли в емкость объемом воды 1 литр для продолжения культивирования. Полученное третье поколение рачков и является синхронизированной культурой, с помощью нее и было произведено биотестирование. Так как временной промежуток пригодности для использования рачков составляет 6–24 часа, то исследования проводились через 10 часов после получения синхронизированной культуры [4]. Результаты тестирования были внесены в таблицу.

Таблица – Результаты биотестирования

проба	Результаты биотестирования					
	Острая (А%)	Кол-во особей до	степень	Хроническая (А%)	Кол-во особей после	степень
1 (100)	0	5	Не оказывает	100	0	Оказывает
2 (100)	0	5	Не оказывает	–	5	Не оказывает
3 (100)	0	5	Не оказывает	25	3	Не оказывает
1 (1к)	0	5	Не оказывает	100	3	Оказывает
2 (1к)	0	5	Не оказывает	20	4	Не оказывает
3 (1к)	0	5	Не оказывает	100	0	Оказывает
контроль	0	5	Не оказывает	20	4	Не оказывает

Для определения острой токсичности отхода рассчитывался процент погибших дафний (А, %) в тестируемой воде по сравнению с контрольной пробой по формуле [1]:

$$A = X_t / X_i \times 100\% [1],$$

где X_i – среднее арифметическое количество исходных особей; X_t – среднее арифметическое количество погибших особей в тестируемой воде через 48 ч [5]

Результаты острой токсичности водной вытяжки показывают, что только одну из трех проб можно отнести к 5 классу опасности, а именно пробу номер 2. Пробу 1 необходимо отнести к 3 классу, а пробу номер три к 4 классу опасности.

В результате выполнения работы по определению класса опасности образца путем биотестирования синхронизированной культурой *Daphnia magna* Straus, взятого из здания, находящегося по адресу 2-я Комсомольская д.35 к.1, было подтверждено, что подобный отход нельзя относить к 5 классу опасности без тщательной токсикологической экспертизы. Соответственно ошибочно относить к определенному классу опасности исходя из ФККО. Необходимо разработать способы утилизации подобных отходов, учитывая их возможную токсикологическую опасность.

Библиографический список

1. Приказ Минприроды РФ от 08.12.2020 № 1026. Об утверждении порядка паспортизации и типовых форм паспортов отходов I–IV классов опасности ; зарегистрировано в Минюсте РФ 25 декабря 2020 г. № 61836. – 5 с.

2. ПНД Ф 14.1:2.3.13-06. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием расноресничных инфузорий *PARAMECIUM CAUDATUM* Ehrenberg / А. А. Рахлеева, В. А. Терехова / ФР.1.39.2006.02506. – М.: МГУ, 2006. – 30 с.

3. Сазонова, Е. В. Оценка токсичности строительных отходов при сносе многоквартирных домов / Е. В. Сазонова, И. В. Антонов : сборник материалов XXIX Международного Биос-форума и Молодежной Биос-олимпиады 2024, Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2024 года. – Санкт-Петербург: АСТЕР Петербург, Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, 2024. – С. 389–395.

4. ГОСТ Р 56236. Вода. Определение токсичности по выживаемости пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus. Классификация : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «17» ноября 2014 г. № 1627-ст. : введен впервые : дата введения 2023-02-01/ переиздан ноябрь 2016 / подготовлен Обществом с ограниченной ответственностью «ПСМ-Стандарт» (ООО «ПСМ-Стандарт»). – М.: Российский институт стандартизации, 2017. – 43с.

5. Приказ Минприроды РФ от 30.09.2011 № 792. Об утверждении порядка ведения государственного кадастра отходов ; зарегистрировано в Минюсте РФ 16.11.2011 № 22313. – 8 с.

БИОТЕСТИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД КАК ИНСТРУМЕНТ РЕГУЛИРОВАНИЯ НАГРУЗКИ НА СБО

Слущкая А. П., Дягилева А. Б.

Высшая школа технологий и энергетики СПбГУИТД, Санкт-Петербург

e-mail: anastasiaslutskaya2317@gmail.com

BIOTESTING OF LOCAL WASTEWATER AS A TOOL FOR REGULATING THE LOAD ON THE BST

Slutskaya A. P., Diagileva A. B.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

Данная статья посвящается методам токсикологических исследований промышленных сточных вод переработки древесины для оценки влияния технологических водных растворов на экосистему. Установлено, что процедура биотестирования не только играет важную роль в определении состояния качества окружающей среды, но и является необходимым этапом при техническом регулировании системы биологической очистки.

Ключевые слова: биотестирование, тест-организмы, экологический мониторинг, промышленные сточные воды, система биологической очистки, биогеоценоз.

В современных условиях перехода к циркулярной экономике все чаще используется механизм оценки побочных продуктов путем биотестирования для возможного их использования в различных сферах хозяйственной деятельности. Согласно национальному стандарту РФ «Биотехнологии. Термины и определения»: биотестирование (biological testing): метод определения качества окружающей среды с использованием живых организмов, оценка степени токсичности воздействия физических, химических и биологических факторов среды, потенциально опасных для живых организмов данной экосистемы» [3, 5].

Метод биотестирования является инструментом экологического мониторинга в целях получения достоверной информации о текущем состоянии исследуемых водных систем различного происхождения в части их токсического действия на биогеоценоз. Биотестирование проводится на разных систематических группах живых организмов, результатом является их реакция на анализируемый раствор.

В данной части научно-исследовательской работы была поставлена цель – методом контроля технологических специфических сточных вод процедурой биотестирования с помощью зоогидробионтов (дафний magna (*Daphnia magna* Straus), инфузорий-туфельек (*Paramecium caudatum*)) оценить токсикологические характеристики выбранных систем и на их основе провести ранжирование их влияния по косвенным показателям по ожидаемому негативному воздействию их на системы биологической очистки воды.

В качестве проб для исследования, на которых проводились испытания, были использованы промышленные сточные воды древесно-подготовительного цеха (ДПЦ) (Д₁) и от основного цикла производства химико-термомеханической массы (ХТММ) (Д₂). В качестве объекта сравнения использовали сток от болотных экосистем (Д₀) лесного массива Северо-Западного региона в районе водосбора Ладожского озера.

В настоящее время одним из направлений развития предприятий переработки древесины является внедрение процессов производства полуфабрикатов высокого выхода: термомеханическая масса (ТММ) и ХТММ. Производство ХТММ считается экологически безопасным. Основным древесным сырьем для производства является лиственная (осина) и хвойная (ель) древесина. Однако объем промышленных стоков производства полуфабрикатов достаточно велик, а сточная вода представляет определенную трудность при реализации системы биологической очистки стока.

Сточные воды ХТММ [2] представляют собой сложные многокомпонентные коллоидные системы, содержащие значительное количество органических веществ, которые трудно подвергаются биоокислению в искусственных и естественных системах.

В качестве примера (табл.) приведены результаты исследований по ряду показателей, полученных методами биотестирования [4, 6] при использовании *Daphnia magna* Straus и *Paramecium caudatum* в качестве тест-объектов.

Таблица – Оценка степени токсичности на основе результатов биотестирования на *Daphnia magna* Straus и *Paramecium caudatum*

Усредненная проба воды	Тест-объект					
	<i>Daphnia magna</i> Straus			<i>Paramecium caudatum</i>		
	А, %	ЛКР ₍₅₀₋₄₈₎	БКР ₍₁₀₋₄₈₎	К разб	Т	СТ
Сток болотных экосистем (Д ₀)	3,3	-	-	1	0,34	допустимая
Сточные воды древесно-подготовительного цеха (Д ₁)	100	2,1	6,5	1	0,16	допустимая
Сточные воды от основного цикла производства ХТММ (Д ₂)	100	6,0	>81	81	0,29	допустимая

При проведении биотестирования на инфузориях проба Д₁ не оказала токсического влияния, в отличие от дафний, что свидетельствует об отсутствии токсического действия. Рачки показатели обратный эффект за счет отличия чувствительности к отдельным компонентам в воде. Возможно это связано с рН системы (6,71), что привело к 100 % смертности дафний, а в Д₂ рН – 4,59. В пробах Д₁ и Д₂ химический состав сточных вод определяет реакцию 100 % гибели дафний, которая проявляется при кратности разбавления К=1 и К=3.

При биотестировании подсчитывали следующие показатели (табл. 1): для *Daphnia magna* Straus А, % – смертность погибших дафний в тестируемой воде по сравнению с контролем; ЛКР₍₅₀₋₄₈₎ – летальная кратность разбавления, при которой могут погибнуть 50 % дафний за 48 часов; БКР₍₁₀₋₄₈₎ – безвредная кратность разбавления, при которой могут погибнуть не более 10 % дафний в течение 48 часов; для *Paramecium caudatum* К_{разб} – кратность разбавления тестируемой воды по сравнению с контролем; Т – индекс токсичности в у.е.; СТ – степень токсичности.

Биотестирование на простейших интересно тем, что данные тест-организмы могут рассматриваться как простые рецепторно-эффекторные системы, обладающие способностью реагировать на химическое воздействие всем комплексом биологических, физиологических и биохимических изменений. Поведенческие реакции, как правило, являются откликом на воздействие весьма малых (сублетальных) доз вредных веществ. Инфузории неприхотливы, легко культивируются в лабораторных условиях и обладают высокой чувствительностью к биологически активным веществам. Из ракообразных классическим объектом в качестве аналитического индикатора среди ветвистоусых рачков стала *Daphnia magna*. Они являются фильтраторами, что обуславливает их чувствительность к растворенным в воде веществам, имеющим разную природу происхождения [1, с. 20].

Комплексная оценка биотестирования показала, что анализируемые образцы Д₀ и Д₁ являются нетоксичными, и могут быть охарактеризованы как безопасные для биогеоценоза. Однако пробу промышленного стока в целях обеспечения безопасности и стабильности работы перед подачей в систему очистки или водный объект целесообразно трехкратно разбавить с контролем рН во избежание последствий воздействия на определенных гидробионтов, в частности на дафний. Проба Д₂ показала сильную токсичность в диапазоне исследованных разбавлений от 1 до 9 раз при проведении анализа на двух тест-организмах. Это может свидетельствовать о том, что в тестируемой пробе содержатся химические соединения, оказывающие негативное воздействие на гидробионтов. При передаче такого типа воды на стадию биологической обработки необходимо предусмотреть значительное ее разбавление (более чем в 80 раз).

Выводы, полученные в ходе исследования установили, что токсичность различных водных потоков, формируемых в процессе переработки биомассы древесины, не однозначна и может изменяться по ряду токсикологических параметров, принятых в практике контроля этого параметра. Показано, что интегральные показатели, полученные с помощью методов биотестирования, которые обусловлены совокупностью ряда токсикантов и комплексных факторов их совместного присутствия, вызванные процессом переработки биомассы древесины, могут быть использованы для основания необходимой кратности разбавления специфических потоков для передачи их в системы биологической очистки на безопасном уровне. Однако необходимо отметить, что совместное влияние рассмотренных водных растворов при их усреднении перед системой очистки в данной работе не рассматривалось.

Библиографический список

1. Александрова, В. В. Биотестирование как современный метод оценки токсичности природных и сточных вод : монография / В. В. Александрова. – Нижневарт. гос. ун-та, 2013. – 119 с.
2. Гаврилова, Н. А. Загрязняющие вещества сточных вод производства полуфабрикатов высокого выхода из хвойных пород древесины / Н. А. Гаврилова, М. А. Гусакова, К. Г. Боголицын : материалы XIV молодежной конференции по органической химии, 10–14 мая 2011 года. – Екатеринбург, 2011. – URL: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/20527/1/xivmcoc-2011-112.pdf> (дата обращения: 23.03.2025).
3. Национальный стандарт РФ «Биотехнологии. Термины и определения». ГОСТ Р 57095-2016. – URL: <https://www.fbras.ru/wp-content/uploads/2015/03/GOST-R-57095-2016.pdf> (дата обращения: 23.03.2025).
4. ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 / Т 16.1:2:2.2:2.3:3.9-06 (издание 2021 г.). Методика измерений количества *Daphnia magna* Straus для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета. – URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293767/4293767837.htm?ysclid=mkkmw3bt26870067993> (дата обращения: 23.03.2025).
5. Справочник эколога. № 8 (140) август 2024. – С. 118 – URL: https://www.profiz.ru/files/free_numbers/10-2024/Справочник_эколога.pdf (дата обращения: 30.03.2025).
6. ФР.1.39.2015.19242 (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.2-98) (ред. 2015). Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс – методом с применением прибора серии «Биотестер». – URL: <http://gost.gtsever.ru/Data2/1/4293758/4293758204.htm?ysclid=mkkmz49nnd165026812> (дата обращения: 30.03.2025).

ОЦЕНКА ЭМИССИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ

Терентьев Д. А., Дягилева А. Б.

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУИТД, Санкт-Петербург
e-mail: terentev.denis.99@mail.ru*

EVALUATION OF POLLUTANT EMISSIONS DURING NICKEL PLATING PROCESS

Terentev D.A., Dyagileva A. B.

*Higher School of Technology and Energy, Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

В работе на основе анализа отчетной документации и анализа доступных источников информации приводится оценка эмиссии загрязняющих веществ, образующихся в процессе нанесения никелевого покрытия на предприятиях Российской Федерации. Установлено, что типичными источниками загрязнений при никелировании являются гальванические ванны, мойки, сушильные камеры, а также вспомогательные операции (например, травление, обезжиривание и нейтрализация). При контроле зафиксированы значительные концентрации водорастворимых аэрозолей никеля – до 2 мг/м^3 , что превышает допустимый уровень. Отмечается необходимость комплексного подхода к решению проблемы снижения токсичных примесей на основе междисциплинарного подхода, основанного на синтезе знаний в области химии, экологии, инженерии и управления производством.

Ключевые слова: эмиссия загрязняющих веществ, никелевое покрытие, гальваническое никелирование, экологическая безопасность, сточные воды.

В условиях стремительно развивающейся промышленности и нарастающего технологического прогресса проблема охраны окружающей среды приобретает ключевое значение. Особенно остро она стоит в металлургической отрасли и смежных сферах, где активно применяются процессы гальванического покрытия металлических изделий. Одним из наиболее распространенных покрытий в машиностроении, приборостроении, авиационной и электронной промышленности является никелевое покрытие, обеспечивающее коррозионную стойкость, улучшение внешнего вида и повышение износостойкости изделий. Однако, несмотря на очевидные технологические и эксплуатационные преимущества, процессы нанесения никелевого покрытия сопровождаются эмиссией целого ряда вредных химических веществ в атмосферу и водные источники, что представляет потенциальную угрозу для экосистем и здоровья человека.

В Российской Федерации тема оценки эмиссий при никелировании становится особенно актуальной в связи с модернизацией производств, с переходом на импортозамещение, ужесточением требований на сбросы и выбросы, а также необходимостью организации и интеграции участников таможенного союза и стран БРИКС к единым экологическим стандартам. Действующие нормативно-правовые акты требуют от промышленных предприятий не только учета, но и минимизации выбросов загрязняющих веществ. При этом количественная и качественная оценка эмиссий на всех стадиях технологического процесса, включая гальваническое никелирование, все еще недостаточно изучена на уровне реальных производственных площадок, особенно в условиях регионального разнообразия промышленной инфраструктуры России.

Целью настоящего исследования является комплексная оценка эмиссии загрязняющих веществ в процессе нанесения никелевого покрытия на промышленных предприятиях Российской Федерации с учетом специфики технологического цикла, применяемого оборудования, состава гальванических ванн и условий эксплуатации.

Процесс нанесения никелевого покрытия посредством гальванического осаждения представляет собой один из наиболее распространенных видов технологической обработки металлических поверхностей. Его популярность объясняется высокими эксплуатационными свойствами никеля: он обладает коррозионной стойкостью, твердостью, хорошей адгезией к различным основаниям и придает изделиям привлекательный внешний вид. Однако именно в силу широкого применения технологии никелирования возрастает значение оценки экологических последствий данного процесса, в частности – эмиссии загрязняющих веществ, выделяемых в атмосферный воздух, сточные воды и почву в ходе технологического цикла.

С научной точки зрения эмиссия загрязняющих веществ при гальваническом никелировании обусловлена, прежде всего, химическим составом электролитов. Наиболее часто применяемые растворы включают в себя сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), борную кислоту (H_3BO_3), а также вспомогательные органические добавки, стабилизаторы и блескообразователи. В процессе электролиза происходит выделение паров водорода, аэрозолей никеля, аминов, формальдегида (в случае использования никель-фосфорных покрытий), а также токсичных соединений хлора и азота. Особую опасность представляют летучие соединения никеля, которые классифицируются ВОЗ как канцерогенные для человека (группа 1 по классификации IARC) [1].

В Челябинской области, одном из промышленных центров Урала, ежегодно выбрасывается свыше 1,2 тыс. тонн загрязняющих веществ, связанных с гальваническими процессами, из которых на никелирование приходится около 40 %. В крупных городах, таких как Москва, Санкт-Петербург и Екатеринбург, уровень эмиссии снижен за счет внедрения систем локальной очистки, однако в регионах с устаревшей инфраструктурой (например, в Кемеровской и Иркутской областях) загрязнение достигает критических значений.

На практике типичными источниками загрязнений при никелировании являются гальванические ванны, мойки, сушильные камеры, а также вспомогательные операции (например, травление, обезжиривание и нейтрализация). В лабораторных и производственных условиях зафиксированы значительные концентрации водорастворимых аэрозолей никеля – до 2 мг/м^3 при допустимом уровне $0,05 \text{ мг/м}^3$ (ПДК по ГОСТ 12.1.005-88). При этом проникновение аэрозольных частиц в легочную систему человека провоцирует развитие хронических заболеваний дыхательных путей, кожных аллергических реакций и может способствовать накоплению никеля в организме, особенно при длительном контакте [2]. Особое внимание в современных исследованиях уделяется сточным водам, образующимся в процессе промывки изделий после покрытия. Содержание ионов Ni^{2+} в таких водах зачастую превышает предельно допустимые концентрации (ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения – $0,01 \text{ мг/л}$) в 10–20 раз. Анализ промышленных сбросов показал, что при отсутствии эффективных установок нейтрализации на одно предприятие приходится до 2–3 т никеля в год, выбрасываемых в окружающую среду.

Существующая нормативно-правовая база в России, включая Федеральный закон № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», а также СанПиН 2.2.4.548-96, определяет общие требования к контролю эмиссий, но не всегда предлагает детализированные алгоритмы оценки и управления эмиссиями в контексте конкретных технологий, таких как никелирование. Это создает проблемы как для производственного контроля, так и для государственного надзора [3]. Среди современных решений, направленных на снижение загрязнения, можно выделить использование замкнутых циклов водообеспечения с применением ионообменных смол, мембранных фильтрационных систем, а также внедрение безэлектролитических способов нанесения покрытия, при которых исключается использование токопроводящих ванн и снижается объем отходов. Примером успешной практики может служить завод «Гальваника» в Нижнем Новгороде, где внедрена система трехступенчатой очистки сточных вод с нейтрализацией кислотных стоков, сорбцией тяжелых металлов и обратным осмосом. Это позволило снизить эмиссию ионов никеля на 94 % по сравнению с базовым уровнем 2015 года [4].

Таким образом, проблема оценки эмиссии загрязняющих веществ в процессе нанесения покрытия в виде никеля носит комплексный характер, затрагивает как технологические, так и правовые аспекты экологического и экономического характера. Для ее решения необходим междисциплинарный подход, основанный на синтезе знаний в области химии, экологии, инженерии и управления производством. Только через внедрение современных научных разработок, совершенствование нормативной базы и стимулирование предприятий к экологической ответственности возможно добиться устойчивого снижения антропогенной нагрузки и обеспечить переход к экологически безопасным технологиям в сфере металлообработки.

Библиографический список

1. Василенко, Е. А. Электрохимическое осаждение композиционных и многослойных покрытий на основе никеля и сплава никель-хром : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Василенко Екатерина Александровна ; Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. – Саратов, 2020. – 150 с.
2. Легкая, Д. А. Электроосаждение защитного никелевого покрытия с предварительной обработкой поверхности в потенциостатическом режиме : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Легкая Дарья Александровна ; Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. – Саратов, 2020. – 140 с.
3. Осетров, А. Ю. Исследование защитной эффективности никелевых покрытий на стали / А. Ю. Осетров, И. В. Зарапина, Д. А. Лужнова // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – № 4. – С. 45–50.
4. Исследование процесса получения химических черных никелевых покрытий / Е. А. Щербина, А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Т. А. Ваграмян // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – № 6. – С. 101–106.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ХРУСТАЛЯ

Шадрина С. С., Езвенкова П. Г.

*Филиал БГТУ «Белорусский государственный колледж промышленности
строительных материалов», г. Минск, Республика Беларусь*

e-mail: gavrsvss@gmail.com

STUDY OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF WASTE GENERATED AFTER CHEMICAL POLISHING OF CRYSTAL

Shadrina S. S., Ezvinkova P. G.

*Branch of the Belarusian State College of Construction Materials Industry, Minsk, Republic
of Belarus*

В данной статье рассмотрены методики определения химического состава отходов, образующихся после химической полировки. Несмотря на наличие ценных компонентов, таких как сульфаты кальция, редкоземельные элементы и тяжелые металлы, большая часть этих отходов складывается в отвалах, что приводит к загрязнению окружающей среды и потере полезных ресурсов.

Ключевые слова: отходы, катионы, анионы, методы определения, экология.

В настоящее время роль взаимодействия промышленных предприятий с окружающей средой является ключевым фактором устойчивого экономического роста. Ввиду появления и развития общества потребления, а также интенсивного темпа роста промышленности наблюдается существенное увеличение накопления отходов производства в окружающей среде. Техногенное загрязнение окружающей среды приводит к постепенному увеличению их экологического контроля. При этом возникает не только проблема загрязнения окружающей среды, но и проблема глобальной нехватки ресурсов. Производство хрустальных изделий хорошо освоено стекольной отраслью в Республике Беларусь. Одной из операций изготовления изделий из хрусталя является операция химической полировки [1]. Для химической полировки хрусталя на отечественных предприятиях используются растворы на основе серной и плавиковой кислот. В ходе нейтрализации известью отработанных растворов травления образуется шлам.

Цель работы состояла в изучении химического состава образующихся отходов методом капиллярного электрофореза.

Измерения проводились на приборе «Капель-105М» – системе капиллярного электрофореза, оборудованной ультрафиолетовым детектором с длиной волны лампы 254 нм, кварцевым капилляром длиной 0,5 м и внутренним диаметром 75 мкм. Ввод пробы в капилляр системы КЭФ осуществлялся пневматическим методом под давлением 30 мбар в течение 5 секунд. К концам капилляра подавалось электрическое поле напряжением 10 кВ, время анализа составляло 5–10 минут. Перед каждым измерением капилляр в течение 2 мин последовательно промывался 1 М HCl; H₂O; 0,5 М NaOH; H₂O и рабочим буферным раствором.

Градуировка проводилась методом внешнего стандарта согласно методике. Идентификацию ионов методом КЭФ проводили по времени удерживания. Условия регистрации электрофореграмм анализируемых проб соответствовали условиям регистрации электрофореграмм градуировочных растворов [2].

1-м этапом исследований являлась подготовка образцов для проведения анализа. Для этого 6 образцов отобранных проб массой 100,0 г высушивали в сушильном шкафу при температуре 800 °С до постоянной массы.

2-м этапом являлось определение влажности и кислотности проб.

Влажность материала характеризуется тем количеством воды, которое содержится в порах и адсорбировано на поверхности образца. Для определения влажности образцы материала любой формы взвешивают с точностью до 1 г, затем высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре $(110 \pm 6) ^\circ\text{C}$. Чтобы установить в процессе высушивания достижение образцами постоянной массы, взвешивание проводили через каждые 2 ч. Влажность образцов определяли по формуле:

$$W = (m_1 - m) / m \cdot 100 \%,$$

где m_1 – масса образца в естественном состоянии, г; m – масса сухого образца, г.

Определение pH образцов проводили с помощью иономера.

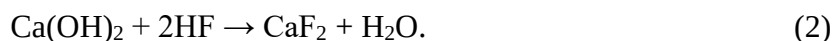
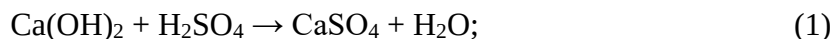
Подготовка образцов: 10 грамм высушенных до постоянной массы образцов доводили до 100 мл дистиллированной водой, затем 10 минут перемешивали на магнитной мешалке, фильтровали через «белая лента».

Полученный фильтрат разбавлялся дистиллированной водой в соотношении 1 : 9, фильтровался через целлюлозно-ацетатный фильтр в пробирку типа Эппендор, центрифугировался 5 минут при 6000 об/мин. Эксперимент проводился в 3-х кратной повторяемости (таблица).

Таблица – Результаты количественного определения химического состава отходов

Показатели	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба	5 проба	6 проба
Влажность	32,4	35,9	29,5	58,5	47,2	45,3
pH	7,96	7,95	7,94	7,96	7,94	7,96
Катионы, мг/л						
Аммоний (NH_4^+)	3,833	0,918	1,516	6,653	1,982	1,405
Калий (K^+)	6,025	6,395	6,6	9,056	9,134	5,541
Натрий (Na^+)	17,74	13,665	12,71	19,11	11,675	12,395
Магний (Mg^{2+})	16,835	15,535	16,22	18,945	0,466	0,419
Свинец (Pb^{2+})	1,151	1,117	0,763	1,006	1,011	1,0295
Кальций (Ca^{2+})	508,85	412,45	384,95	508,25	597,95	428,65
Анионы, мг/л						
Хлорид (Cl^-)	3,959	0,324	0,153	1,153	0,697	0,250
Сульфат (SO_4^{2-})	361,9	221,05	149,0	359,1	252,75	203,4
Нитрат (NO_3^-)	1,128	-	-	0,519	-	-
Фторид (F^-)	1,705	0,537	0,358	1,277	1,006	1,046

Выводы: Согласно данным таблицы в состав шлама входят преимущественно Ca , SO_4^{2-} . Это вызвано тем, что нейтрализацию отработанных растворов химической полировки производят известью. В результате такого взаимодействия могут образовываться нерастворимые соли кальция (CaSO_4 , CaF_2):



Содержание F и S вызвано образованием CaSO_4 , CaF_2 . Необходимо отметить, что в шламе присутствует незначительная примесь Pb. В состав хрустала может входить до 13–23 % PbO. Поэтому при полировке хрустала незначительная часть соединений Pb может переходить в раствор, после чего в шлам нейтрализации.

Библиографический список

1. Jiménez-Rivero, A., García-Navarro J. Best practices for the management of end-of-life gypsum in a circular economy / A. Jiménez-Rivero, J. García-Navarro // Journal of Cleaner Production. – 2017. – Vol. 167. – pp. 1335–1344.
2. Комарова, Н. В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» / Н. В. Комарова. – СПб.: «Веда», 2006. – С. 2–25.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ОПЫТ ВЫРАЩИВАНИЯ ДЕКОРАТИВНЫХ КУЛЬТУР В ПОЧВОСМЕСИ НА ОСНОВЕ КОМПОСТА ИЗ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРНОГО УДОБРЕНИЯ

Шокурова Г. П., Романова С. М., Мадякина А. М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

e-mail: gshokurova@list.ru

LABORATORY EXPERIENCE OF GROWING ORNAMENTAL CROPS IN A SOIL MIXTURE BASED ON COMPOST FROM SEWAGE SLUDGE USING PHOSPHOROUS FERTILIZER

Shokurova G. P., Romanova S. M., Madyakina A. M.

Kazan National Research Technological University, Kazan

В статье описан метод получения удобрения на основе осадков сточных вод (ОСВ). Удобрение из ОСВ соответствует ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия». Удобрение использовалось для получения почвосмеси, в которую высаживались семена травянистых растений семейства Астровые. В качестве подкормки астр был использован суперфосфат.

Ключевые слова: осадок сточных вод, почвосмесь, суперфосфат, декоративные культуры, лабораторный опыт.

Ежегодно в России формируется более 1,5 миллиарда кубометров осадков сточных вод (ОСВ), которые после соответствующей подготовки – переработки, обезвреживания, компостирования с добавлением различных природных материалов – могут быть превращены в ценный ресурс и использованы в качестве удобрения, что имеет значительный потенциал для городского озеленения [1].

Компостирование осадков сточных вод с последующим внесением в почву представляет собой экологически безопасный способ утилизации ОСВ и эффективный метод обогащения обедненной городской почвы агрохимически значимыми элементами. Использование почвосмеси на основе ОСВ комплексно улучшает почву, обогащая ее не только органикой, но и ключевыми элементами питания, такими как азот, фосфор, кальций, магний, цинк и др., что делает их ценным источником для растений в городском ландшафте [2].

Целью данного исследования является подбор состава почвосмеси на основе удобрения, полученного из осадка сточных вод биологических очистных сооружений для посадки декоративных растений семейства Астровые.

Астры относительно неприхотливы в уходе и хорошо растут на солнечных участках с плодородной почвой. Они широко используются для городского озеленения.

В качестве объектов исследования был взят осадок сточных вод г. Зеленодольск. Характеристики осадка сточных вод приведены в таблице.

Таблица – Агрохимическая и элементная характеристика ОСВ

Агрохимические показатели	Значение	Элементные показатели	Значение
Массовая доля влаги, %	63–65	Свинец	34,7 мг/кг
Массовая доля органических веществ на 100 г сухого вещества, %	66–71	Кадмий	11,2 мг/кг
Массовая доля золы, %	38,9	Цинк	870 мг/кг
Массовая доля общего азота на 100 г сухого вещества, %	0,08	Медь	215 мг/кг
Массовая доля общего фосфора на 100 г сухого вещества, %	0,19	Хром	307 мг/кг
Показатель активности водородных ионов солевой суспензии, ед. рН	7,12	Ртуть	0,89 мг/кг
ХПК водной вытяжки мгО/дм ³	225	Мышьяк	7 мг/кг

Экспериментальным путем был подобран состав почвосмеси, состоящий из компоста осадка сточных вод, цеолита, чернозема и суперфосфата.

Для получения качественного компоста осадок сточных вод последовательно прошел обработку: обеззараживанием бактериями *B. Subtilis* штамм 26 D, обезвреживанием негашеной известью.

Для кондиционирования почвы добавлен цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения РТ. Это гранулы светло-серого или белого цвета, с пористостью -37,25–55,72 % и плотностью – 2,03–2,37 г/см³. Цеолит Татарско-Шатрашанского месторождения относится к I классу применения, то есть считается пригодным во всех возможных видах использования.

Анализ качества удобрения показал, что исследуемый образец не полностью соответствует требованиям, установленным в стандарте ГОСТ Р 54651-2011 «Удобрения органические на основе осадков сточных вод. Технические условия». В образцах почвосмеси обнаружен недостаток фосфора.

Для устранения дефицита фосфора вносили суперфосфат (ТУ 2182-003-56937109-2002) в расчетных количествах с учетом уже имеющегося фосфора в почвосмеси.

Фосфор – незаменимый элемент питания для растений, который играет важнейшую роль в процессах фотосинтеза и дыхания. Дефицит фосфора в почве негативно сказывается на росте и развитии растений, снижая их декоративность и урожайность. Поэтому внесение фосфорных удобрений является необходимым агротехническим приемом для обеспечения растений достаточным количеством этого элемента [3].

Лабораторный опыт проводился в контролируемых условиях с использованием полиэтилентерeftалатных (ПЭТ) контейнеров. Основой для выращивания астр послужил компост из ОСВ в смешении с черноземом и цеолитом в одинаковых соотношениях. Соединение фосфора в почвосмесь вносили в различных соотношениях, близких к расчетному значению.

Для испытаний по выращиванию декоративных растений готовились образцы почвосмеси с различным соотношением ингредиентов:

- 1) Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,027;
- 2) Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,038;
- 3) Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,041.



Рисунок – Образцы рассады:

- 1 – Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,041; 2 – Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,038; 3 – Цеолит: Компост из ОСВ: Чернозем: Суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,027.

Наиболее значительный положительный эффект наблюдался у образца астры, высаженного в почвосмесь цеолит: компост из ОСВ: чернозем: суперфосфат в соотношении 1:1:1:0,041 (рис.). Данный результат свидетельствует о том, что оптимальное фосфорное

питание, обеспечиваемое суперфосфатом в определенной концентрации, является ключевым фактором для достижения наилучших показателей роста и цветения астры в условиях проведенного эксперимента. Дальнейшие исследования могут быть направлены на уточнение оптимальных дозировок суперфосфата для различных сортов астры и других цветочных культур.

Исследование подтвердило возможность трансформации осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод, в ценное удобрение. Экспериментально установлено, что разработанная методика позволяет получить удобрение, применение которого приводит к достоверному улучшению агрохимических и физических характеристик почвы, что объективно выражается в повышении ее продуктивности.

Библиографический список

1. Компост из осадка сточных вод – продукт со знаком качества / М. Кранерт, Г. Хафнер, И. Беркнер, Э. Эрдин // *Water Practice & Technology*. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 44–51.
2. Левин, В. И. Агроэкологическая оценка применения компоста из осадка сточных вод при выращивании ячменя / В. И. Левин, Л. А. Антипкина, Т. В. Ерофеева // *Вестник РГАТУ*. – 2021. – № 3. – С. 41–48.
3. Минеев, В. Г. Агрохимия и экологические функции калия / В. Г. Минеев. – М.: ВНИИА, 2000. – 332 с.

СИСТЕМА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО БИОТЕСТИРОВАНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

Щербакова В. А.¹, Сибирцев В. С.^{1,2}, Глебов С. Н.², Синиченко Е. К.¹, Евгенова К. И.¹, Радин М. А.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
Санкт-Петербург

² Институт аналитического приборостроения, Санкт-Петербург
e-mail: vs1969r@mail.ru

POTENTIOMETRIC BIOTESTING SYSTEM APPLIED TO ASSESSING THE INFLUENCE OF ALKALINE EARTH METAL IONS ON THE VITAL ACTIVITIES OF MICROORGANISMS

Scherbakova V. A.¹, Sibirtsev V. S.^{1,2}, Glebov S. N.², Sinichenko E. K.¹, Evgenova K. I.¹, Radin M. A.¹

¹ Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Saint Petersburg

² Institute of Analytical Instrumentation, Saint Petersburg

*В этой работе описана экспрессная инструментальная методика биотестирования токсических факторов окружающей среды (предусматривающая регистрацию динамики изменений pH жидкой питательной среды, инкубируемой в присутствии и в отсутствие жизнеспособных тестовых микроорганизмов и тестируемых образцов, с последующей математической обработкой получаемых данных), с помощью которой была произведена оценка влияния ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на жизненную активность *Lactobacillus acidophilus*.*

Ключевые слова: микробиологическое тестирование, потенциометрия, ионы щелочноземельных металлов, токсические факторы окружающей среды.

Ионы металлов играют важную роль в жизнедеятельности любого живого организма. При этом ионы щелочных металлов участвуют в работе клеточных насосов, обеспечивающих градиент ионной силы, а также электрохимического потенциала между средой, окружающей клетку, и гиалоплазмой последней. А ионы большинства остальных металлов помогают формировать и регулировать пространственную структуру как простых белков, так и сложных белковых комплексов, выполняющих в живых организмах ферментативные, транспортные, структурные и иные важнейшие функции.

Деятельность человека приводит в последнее время ко все более значительному изменению водно-катионного состава различных водоемов и территорий. Это, в свою очередь, является одним из важных факторов, влияющих на состояние экосистем таких территорий. Кроме того, следует заметить, что ионы щелочноземельных металлов (особенно такие как Mg^{2+} и Ca^{2+}) являются одними из наиболее распространенных катионов (помимо H^+ , Na^+ и K^+), встречающихся как в окружающей среде в целом, так и в составе любого живого организма. А микроорганизмы являются, во-первых, основой любой экосистемы, и, во-вторых, достаточно адекватной для многих случаев моделью любых других живых организмов (включая человеческий). Вследствие чего, знание основных условий взаимодействия между окружающей средой и микроорганизмами позволит, в частности, разработать более надежные и адекватные системы оценки экологической безопасности среды.

В связи с этим нам представлялось интересным оценить воздействие различных концентраций ионов щелочноземельных металлов на жизненную активность *Lactobacillus acidophilus* (ТМ), которые были выбраны нами в качестве тестового объекта потому, что они широко распространены в природе (активно участвуя, в том числе, в деструкции различных

отходов человеческой жизнедеятельности), а также являются типичными представителями микробиоты человека и многих животных).

Однако принятые в настоящее время в качестве стандартных при микробиотестировании процедуры оценки общей выживаемости микроорганизмов (закрывающиеся в большинстве случаев в визуальной оценке того, насколько ингибируется или активируется, по сравнению с контролем, рост тестовых микроорганизмов в питательной среде после инкубации их в течение одних или нескольких суток в присутствии тестируемых факторов) требуют для своего проведения значительных затрат материалов, времени и труда квалифицированного персонала, позволяя при этом получать лишь довольно субъективную и «статичную» информацию о летальных нарушениях жизнедеятельности тестовых организмов.

В связи с этим для оценки влияния исследуемых катионов металлов на динамику жизнедеятельности ТМ на основании уже имевшихся авторских разработок в области микробиологического тестирования [1–9] нами была разработана следующая экспрессная инструментальная мультипараметрическая потенциометрическая методика. Всего было проведено 3 серии измерений, в каждой из которых исследовалась кинетика роста ТМ в 45 измерительных емкостях (ИЕ). При этом сначала в каждую из ИЕ (кроме № 1–3, используемых в качестве контроля) добавлялось (по 3 ИЕ в параллель) по 0,2 мл водного раствора, содержащего нужную концентрацию хлорида интересующего нас металла. После этого туда же добавлялось по 10 мл тестовой среды (ТС, в качестве которой в этой работе нами использовался водный раствор, содержащий 5 г/л глюкозы, 18 г/л белкового гидролизата, 2 г/л *NaCl* и 20 об. % закваски, содержащей около 10^7 кл/мл жизнеспособных *Lactobacillus acidophilus* ATCC 4356). Затем все ИЕ инкубировались в течение 3-х часов при $40 \pm 0,1$ °C. Причем до и через каждый 1 ч после начала этой инкубации у ТС, содержащихся в каждой из ИЕ, с помощью иономера «Эксперт-001» с комбинированным электродом «ЭСК-10601/7» регистрировалось значение pH. После чего общая степень ингибирования жизнедеятельности ТМ заданными концентрациями ионов щелочноземельных металлов рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_M = 0,55 \varepsilon_1 + 0,30 \varepsilon_2 + 0,15 \varepsilon_3,$$

где $\varepsilon_k = 100 [\Sigma_i (pH_{T,k,i} - pH_{T,k-1,i}) / \Sigma_j (pH_{C,k,j} - pH_{C,k-1,j}) - 1]$, $pH_{T,k,i}$ и $pH_{C,k,j} - pH$ ТС в *i*-тестовой (*T*) и *j*-контрольной (*C*) ИЕ (*i, j*=9) через *k* часов после начала их инкубации; а весовые коэффициенты в формуле для ε_M определялись по «методу главных компонент».

Кроме того, дополнительно по стандартной методике (предусматривающей визуальный подсчет колоний *L.acidophilus*, выросших после 24 ч их инкубации при $35 \pm 0,1$ °C в присутствии и в отсутствие заданных концентраций исследуемых ионов металлов на плотной ТС, имеющей тот же состав, что и использовавшаяся нами жидкая ТС, но с добавлением 20 г/л микробиологического агар-агара) для каждой из заданных концентраций исследуемых ионов металлов определялся аналогичный ε_M параметр:

$$\varepsilon_S = 100 (N_C \Sigma_i K_{T,i}) / (N_T \Sigma_j K_{C,j}) - 100,$$

где $K_{T,i}$ и $K_{C,j}$ – количество колоний ТМ, выросших в *i*-тестовой (*T*) и *j*-контрольной (*C*) чашках Петри, а N_T и N_C – общие количества усредняемых «тестовых» и «контрольных» чашек Петри.

В результате чего мы удостоверились, что между параметрами ε_M и ε_S имела место линейная корреляция с достоверностью 75 %.

Исходя из данных, полученных вышеописанным способом, нами были сделаны следующие выводы. По степени убывания ингибирующей (и возрастания активирующей) активности в отношении ТМ ионы щелочноземельных металлов можно выстроить в следующий ряд: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+}$.

При этом ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в концентрации 0,03 М ингибировали жизнедеятельность *L. acidophilus* на 35 и 56 % соответственно; при концентрациях Ca^{2+} и Mg^{2+} , равных 0,01 М, наблюдалось 12 и 23 % ингибирование жизнедеятельности *L. acidophilus*; а при концентрациях Ca^{2+} и Mg^{2+} , равных 0,003 М, имело место 3 и 2 % активирование жизнедеятельности *L. acidophilus*.

В то же время ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в концентрациях 0,005 М ингибировали жизнедеятельность *L. acidophilus* на 41 и 26 % соответственно; а в концентрациях 0,001 М – на 13 и 0 % соответственно. Тогда как при концентрациях Sr^{2+} и Ba^{2+} , равных 2×10^{-4} М, имело место 10 и 17 % активирование жизнедеятельности *L. acidophilus*.

Кроме того, методику, аналогичную описанной в этой работе, можно использовать и для общей оценки присутствия различных токсических химических факторов в окружающей среде, выбросах промышленных предприятий, бытовых отходах и т.п... причем существенно более экспрессно, с меньшими затратами материалов и с меньшей зависимостью от субъективных особенностей аналитика, чем это позволяют делать принятые в настоящее время стандартные методы микробиологического тестирования.

Библиографический список

1. Sibirtsev V. S., Garabadzhiu A. V. Spectral study of the interaction of DNA with benzothiazolyl-benz- α -chromene. // Biochemistry (Moscow). – 2007. – Vol. 72, № 8. – pp. 901–909.
2. Сибирцев, В. С. Флуоресцентные ДНК-зонды: исследование механизмов изменения спектральных свойств и особенностей практического применения / В. С. Сибирцев // Биохимия. – 2007. – Т. 72, № 8. – С. 1090–1106.
3. Сибирцев, В. С. Новые методы биотестирования с использованием микроорганизмов / В. С. Сибирцев // Проблемы медицинской микологии. – 2014. – Т. 16, № 2. – С. 127.
4. Сибирцев, В. С. Кондуктометрическое биотестирование в применении к оценке про- и антибактериальных свойств католитов и анолитов / В. С. Сибирцев, А. Ю. Кулаков, С. А. Строев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 573–576.
5. Исследование влияния высокочастотных электрических полей на жизнедеятельность микроорганизмов при различной температуре / В. С. Сибирцев, А. Ф. Игнатьева, К. А. Шичкова [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2017. – Т. 17, № 2. – С. 279–286.
6. Sibirtsev V.S. Investigation of mechanisms of change in spectral properties during interaction of benzazole, indole, and phenanthridium compounds with DNA. // Journal of Optical Technology. – 2017. – Vol. 84, № 5. – pp. 295–301.
7. Сибирцев, В. С. Оптико-электрохимическая микробиотестовая система оценки токсической безопасности нефтепродуктов / В. С. Сибирцев, С. А. Строев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 74–81.
8. Anan'eva E. P., Bogdanova O. Yu., Gurina S. V., Sibirtsev V. S. Using a conductometric method in microbiological control of natural excipients. // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2022. – Vol. 56, № 6. – pp. 872–876.
9. Anan'eva E. P., Bogdanova O. Yu., Gurina S. V., Sibirtsev V. S. Application of impedance technology to the determination of microbial contamination of medicinal plant raw materials. // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2023. – Vol. 57, № 6. – pp. 913–917.

СЕКЦИЯ 4. ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

УДК 504.05, 57.044, 57.083.1, 543.95, 543.55

СИСТЕМА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО БИОТЕСТИРОВАНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

Авраменко М. Ю.¹, Сибирцев В. С.^{1,2}, Глебов С. Н.², Уткина Ю. И.¹, Анистратенко В. Е.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
Санкт-Петербург

² Институт аналитического приборостроения, Санкт-Петербург
e-mail: vs1969r@mail.ru

CONDUCTOMETRIC BIOTESTING SYSTEM APPLIED TO ASSESSING THE INFLUENCE OF TRANSITION METAL IONS ON THE VITAL ACTIVITIES OF MICROORGANISMS

Avramenko M. Yu.¹, Sibirtsev V. S.^{1,2}, Glebov S. N.², Utkina Yu. I.¹, Anistratenko V. E.¹,

¹ Saint Petersburg State Chemical and Pharmaceutical University, Saint Petersburg

² Institute of Analytical Instrumentation, Saint Petersburg

*В этой работе описана экспрессная инструментальная методика биотестирования токсических факторов окружающей среды (предусматривающая регистрацию динамики изменений электропроводности жидкой питательной среды, инкубируемой в присутствии и в отсутствие жизнеспособных тестовых микроорганизмов и тестируемых образцов, с последующей математической обработкой получаемых данных), с помощью которой была произведена оценка влияния ионов Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} на жизненную активность *Escherichia coli*.*

Ключевые слова: микробиологическое тестирование, кондуктометрия, ионы переходных металлов, токсические факторы окружающей среды.

В связи со все ускоряющимся развитием технологий, увеличением объемов и разнообразия производимой и потребляемой человечеством продукции, а также увеличением народонаселения в целом и концентрацией его в районах мегаполисов, все более увеличивается и антропогенная нагрузка на окружающую среду. Переходные металлы 4-го периода Таблицы Менделеева (такие как Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) относятся к наиболее распространенным поллютантам водной и почвенной среды. Причем свое токсическое действие эти металлы проявляют, как правило, только в виде ионов.

В связи с этим, нам представлялось интересным оценить воздействие различных концентраций наиболее устойчивых и распространенных ионных форм упомянутых металлов на жизненную активность *Escherichia coli* (которая была выбрана нами в качестве тестового объекта потому, что является, в настоящее время, наиболее общепринятым санитарно-показательным и тестовым микроорганизмом). При этом именно микроорганизмы были взяты нами для исследования потому, что они, во-первых, в определенной степени могут служить моделью любого живого организма (включая человеческий), и, во-вторых, преобладая в количественном отношении, являются основой большинства экологических систем. Вследствие чего знание основных условий взаимодействия между окружающей средой и микроорганизмами позволит, в частности, разработать более надежные и адекватные системы оценки экологической безопасности среды.

Однако принятые в настоящее время в качестве стандартных при микробиотестировании процедуры оценки общей выживаемости микроорганизмов (закрывающиеся в большинстве случаев в визуальной оценке того, насколько ингибируется

или активируется, по сравнению с контролем, рост тестовых микроорганизмов в питательной среде после инкубации их в течение одних или нескольких суток в стерильных условиях при заданной температуре в присутствии тестируемых факторов) требуют для своего проведения значительных затрат материалов, времени и труда квалифицированного персонала, позволяя при этом получать лишь довольно субъективную и «статичную» информацию о летальных нарушениях жизнедеятельности тестовых организмов.

В связи с этим, для оценки влияния исследуемых ионов металлов на динамику жизнедеятельности *E. coli* на основании уже имевшихся авторских разработок в области микробиологического тестирования [1–6] нами была разработана следующая экспрессная инструментальная мультипараметрическая кондуктометрическая методика. Всего было проведено 3 серии измерений, в каждой из которых исследовалась кинетика роста *E. coli* в 87 измерительных емкостях (ИЕ). При этом сначала в каждую из ИЕ (кроме № 1–3, используемых в качестве контроля) добавлялось (по 3 ИЕ в параллель) по 0,2 мл водного раствора, содержащего нужную концентрацию хлорида интересующего нас металла. После этого туда же добавлялось по 10 мл тестовой среды (ТС, в качестве которой в этой работе нами использовался водный раствор, содержащий 5 г/л глюкозы, 18 г/л белкового гидролизата, 2 г/л *NaCl* и 20 об. % закваски, содержащей около 10^7 кл/мл жизнеспособных *Escherichia coli* ATCC 25922). Затем все ИЕ инкубировались в течение 3-х часов при $35 \pm 0,1$ °C. Причем до и через каждый 1 ч после начала этой инкубации у ТС, содержащихся в каждой из ИЕ, с помощью кондуктометра «Эксперт-002» с датчиком «УЭП-П-С», работающим на частоте 1,6 кГц, регистрировалась удельная линейная низкочастотная электропроводность (X , мСм/см). После чего общая степень ингибирования жизнедеятельности *E. coli* заданными концентрациями ионов исследуемых переходных металлов рассчитывалась по формуле:

$$\varepsilon_M = 0,49 \varepsilon_1 + 0,33 \varepsilon_2 + 0,18 \varepsilon_3,$$

где $\varepsilon_k = 100 [\sum_i (X_{T,k,i} - X_{T,k-1,i}) / \sum_j (X_{C,k,j} - X_{C,k-1,j}) - 1]$, $X_{T,k,i}$ и $X_{C,k,j}$ – электропроводность в i -тестовой (T) и j -контрольной (C) ИЕ ($i, j=9$) через k часов после начала их инкубации; а весовые коэффициенты в формуле для ε_M определялись по «методу главных компонент».

Кроме того, дополнительно по стандартной методике (предусматривающей визуальный подсчет колоний *E. coli*, выросших после 24 ч их инкубации при $35 \pm 0,1$ °C в присутствии и в отсутствие заданных концентраций исследуемых ионов металлов на плотной ТС, имеющей тот же состав, что и использовавшаяся нами жидкая ТС, но с добавлением 20 г/л микробиологического агар-агара) для каждой из заданных концентраций исследуемых ионов металлов определялся аналогичный ε_S параметр:

$$\varepsilon_S = 100 (N_C \sum_i K_{Ti}) / (N_T \sum_j K_{Cj}) - 100,$$

где K_{Ti} и K_{Cj} – количество колоний *E. coli*, выросших в i -тестовой (T) и j -контрольной (C) чашках Петри, а N_T и N_C – общие количества усредняемых «тестовых» и «контрольных» чашек Петри.

В результате чего мы удостоверились, что между параметрами ε_M и ε_S имела место линейная корреляция с достоверностью 75 %.

Исходя из данных, полученных вышеописанным способом, нами были сделаны следующие выводы. Ионы Cu^{2+} полностью ингибировали жизнедеятельность тестовых микроорганизмов (ТМ) вплоть до концентрации 10^{-3} М; тогда как при меньших концентрациях ионов Cu^{2+} (C_{Cu}) их ингибирующее действие на жизнедеятельность ТМ достаточно резко снижалось (так, в частности, при C_{Cu} равной 5×10^{-4} и 2×10^{-4} М жизнедеятельность ТМ ингибировалась уже лишь на 71 и 32 %).

Ионы Ni^{2+} полностью ингибировали жизнедеятельность ТМ вплоть до концентрации 5×10^{-3} М; но при этом при меньших концентрациях ионов Ni^{2+} (C_{Ni}) их ингибирующее действие на жизнедеятельность ТМ снижалось более плавно, чем в случае Cu^{2+} (так, в частности, при C_{Ni} равной 1×10^{-3} и 5×10^{-4} М жизнедеятельность ТМ ингибировалась на 67 и 41 %).

Ионы Fe^{3+} в концентрации 0,03 М ингибировали жизнедеятельность ТМ на 65 % (то есть почти в 3 раза), а в концентрации 0,01 М – всего лишь на 10 %. Сходной с Fe^{3+} была и биологическая активность ионов Co^{2+} , которые в концентрациях 0,03 и 0,01 М ингибировали жизнедеятельность ТМ на 73 и 12 %.

Ионы Mn^{2+} и Cr^{3+} ингибировали жизнедеятельность ТМ в несколько большей степени, чем Fe^{3+} и Co^{2+} , но в существенно меньшей степени, чем Cu^{2+} и Ni^{2+} . Так, в частности, ионы Cr^{3+} в концентрациях 0,03 и 0,01 М ингибировали жизнедеятельность ТМ на 82 и 17 %; а ионы Mn^{2+} в концентрациях 0,03 и 0,01 М ингибировали жизнедеятельность ТМ на 85 и 20 %. И наконец, в наименьшей степени из исследованных катионов ингибировали жизнедеятельность ТМ ионы Zn^{2+} (на 32 и 3 % в концентрациях 0,03 и 0,01 М).

Таким образом, по степени убывания ингибирующей активности в отношении ТМ наиболее устойчивые ионные формы наиболее распространенных в качестве антропогенных загрязнителей окружающей среды металлов 4-го периода Таблицы Менделеева можно упорядочить в следующий ряд: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$.

Кроме того, методику, аналогичную описанной в этой работе, можно использовать и для общей оценки присутствия различных токсических химических факторов в окружающей среде, выбросах промышленных предприятий, бытовых отходах и т.п... причем существенно более экспрессно, с меньшими затратами материалов и с меньшей зависимостью от субъективных особенностей аналитика, чем это позволяют делать принятые в настоящее время стандартные методы микробиологического тестирования.

Библиографический список

1. Sibirtsev V. S., Garabadzhiu A. V. Spectral study of the interaction of DNA with benzothiazolyl-benz- α -chromene. // Biochemistry (Moscow). – 2007. – Vol. 72, № 8. – pp. 901–909.
2. Сибирцев, В. С. Флуоресцентные ДНК-зонды: исследование механизмов изменения спектральных свойств и особенностей практического применения / В. С. Сибирцев // Биохимия. – 2007. – Т. 72, № 8. – С. 1090–1106.
3. Сибирцев, В. С. Кондуктометрическое биотестирование в применении к оценке про- и антибактериальных свойств католитов и анолитов / В. С. Сибирцев, А. Ю. Кулаков, С. А. Строев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 573–576.
4. Sibirtsev V. S. Investigation of mechanisms of change in spectral properties during interaction of benzazole, indole, and phenanthridium compounds with DNA. // Journal of Optical Technology. – 2017. – Vol. 84, № 5. – pp. 295–301.
5. Сибирцев, В. С. Оптико-электрохимическая микробиотестовая система оценки токсической безопасности нефтепродуктов / В. С. Сибирцев, С. А. Строев // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 74–81.
6. Anan'eva E.P., Bogdanova O.Yu., Gurina S.V., Sibirtsev V.S. Using a conductometric method in microbiological control of natural excipients. // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2022. – Vol. 56, № 6. – pp. 872–876.

О НЕОБХОДИМОСТИ СОЗДАНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ В СОСТАВЕ РОСТЕХНАДЗОРА

Лаврик В. В.

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово

e-mail: vladimir.v.lavr@gmail.com

ON THE NEED TO CREATE A METROLOGICAL SERVICE WITHIN ROSTECHNADZOR

Lavrik V. V.

Kemerovo State University, Kemerovo

Автором рассмотрена необходимость создания метрологической службы (МС) в составе Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) в соответствии с требованиями ФЗ-102 об обеспечении единства измерений. Предложен состав и структурная схема МС. Сформулированы основные функции МС.

Ключевые слова: метрологическая служба, обеспечение единства измерений, главный метролог, опасный производственный объект.

С целью выработки сбалансированной политики метрологического обеспечения опасных производственных объектов (далее ОПО), а также для гармонизации требований к измерениям на ОПО, регламентированными законодательством в области промышленной безопасности необходимо обеспечить единство измерений (далее ОЕИ). Так некоторые федеральные нормы и правила (далее ФНП) требуют проработки и корректировки с целью гармонизации с законодательством в области ОЕИ. Например, ФНП сосуды под давлением [1], замечания и предложения по улучшению данных правил приведены в статье [2].

Автор предлагает ввести в структуру Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (далее Ростехнадзор) метрологическую службу (далее МС).

Создание метрологической службы Ростехнадзора

В соответствии с частью 1 статьи 22 ФЗ-102 [3] федеральные органы исполнительной власти, осуществляющие функции в сфере государственного регулирования, в том числе государственные корпорации, в областях обеспечения единства измерений в пределах своей компетенции, в сферах, установленных в частях 3 и 4 статьи 1 ФЗ-102 [3], должны создавать в своем составе метрологические службы для организации деятельности в области обеспечения единства измерений.

Ростехнадзор осуществляет функции государственного регулирования в областях, указанных в пунктах 5,6 и 18 части 3 статьи 1 ФЗ-102 [3]:

- выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда;
- осуществление производственного контроля над соблюдением установленных законодательством Российской Федерации требований промышленной безопасности к эксплуатации опасного производственного объекта;
- осуществление деятельности в области использования атомной энергии.

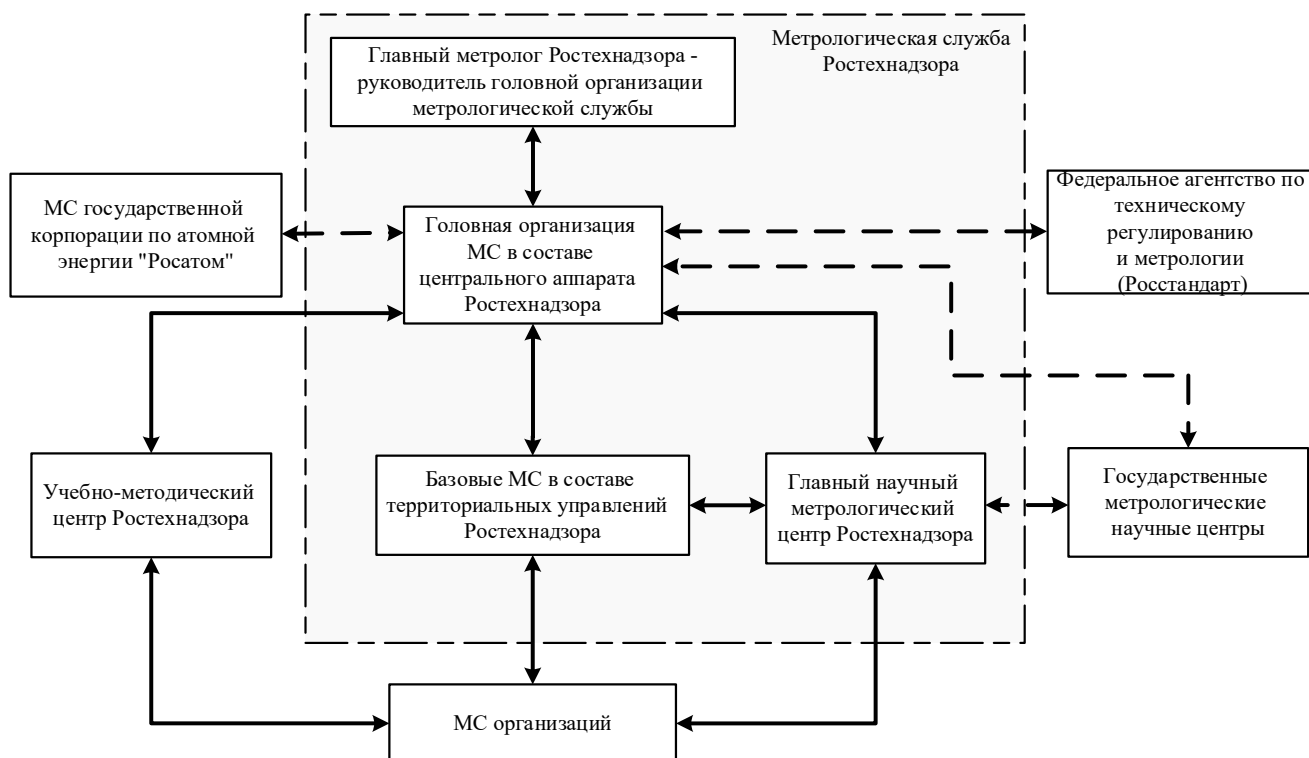


Рисунок 1 – Структурная схема метрологической службы Ростехнадзора:
МС – метрологическая служба

Следовательно, в составе Ростехнадзора необходимо создать метрологическую службу. Так, например, государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» организовала метрологическую службу на базе предприятий корпорации.

Автором предложена структурная схема МС Ростехнадзора (рис. 1). Предложенная МС Ростехнадзора состоит из головной организации метрологической службы (далее ГОМС); базовых организаций метрологической службы (далее БОМС); главного научного метрологического центра (далее ГНМЦ). Возглавит МС *главный метролог Ростехнадзора – руководитель ГОМС*.

Основная цель создания МС Ростехнадзора – обеспечение безопасной эксплуатации ОПО, в результате выработки эффективной политики в области ОЕИ при эксплуатации ОПО.



Рисунок 2 – Структурная схема ГОМС:
ГОМС – головная организация метрологической службы

Головную организацию МС Ростехнадзора предлагается создать в штате центрального аппарата (рис. 2).

Основные функции и задачи ГОМС:

- выработка политики Ростехнадзора в области обеспечения единства измерений на ОПО;
- создание и управление системой обеспечения единства измерений в области обеспечения техногенной безопасности;
- проведение внутренней метрологической экспертизы нормативно-правовых актов Ростехнадзора, содержащих требования к измерениям;
- разработка нормативно-технической документации в области ОЕИ на ОПО;
- разработка перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования ОЕИ при осуществлении производственного контроля и охраны труда;
- выполнение работ в области стандартизации;
- методическое обеспечение в области ОЕИ.

БОМС следует создавать в составе территориальных управлений. Предлагаемая структура БОМС приведена на рисунке 3.

Основные функции: проведение выездных проверок при подтверждении компетентности МС организаций, участие в проведении надзорных мероприятий территориальными управлениями, методическая помощь в области ОЕИ.



Рисунок 3 – Структурная схема БОМС:
БОМС – базовая организация метрологической службы

Метрологический центр возможно организовать в составе одного из подведомственных Ростехнадзору научно-технических центров. Предложенный вариант структуры центра приведен на рисунке 4.

Основные функции и задачи ГНМЦ Ростехнадзора: проведение исследований; ведение реестра аттестованных организаций (подтвердивших компетентность); оказание методической помощи МС организаций; разработка нормативной и методической документации; выполнение анализа состояния измерений на ОПО; выполнение методической работы по стандартизации; проведение метрологической экспертизы документов и устройств; формирование предложений в перечень измерений, относящихся к сфере государственного регулирования ОЕИ при осуществлении производственного контроля и охраны труда.

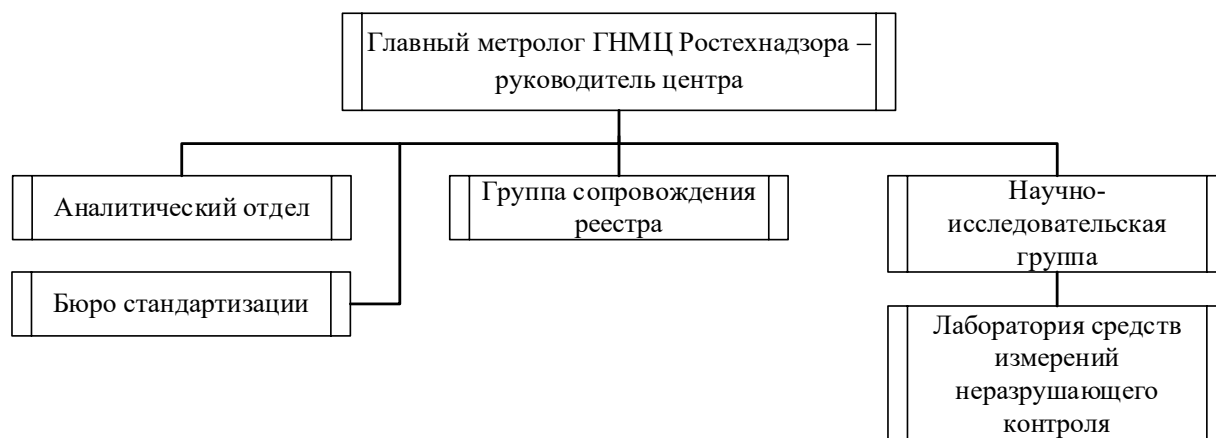


Рисунок 4 – Пример структурной схемы ГНМЦ Ростехнадзора:
ГНМЦ – главный научный метрологический центр

В учебно-методическом центре Ростехнадзора необходимо организовать курсы повышения квалификации для сотрудников МС организаций. При разработке и реализации учебных программ необходимо привлекать профильных специалистов МС Ростехнадзора.

Создание МС Ростехнадзора позволит выстроить эффективную систему ОЕИ на ОПО. Многоступенчатая система метрологического обеспечения обеспечит специалистов, ответственных за принятие решений, достоверными результатами измерений, что приведет к повышению безопасности эксплуатации ОПО, в том числе экологической безопасности. Кроме надзорных функций в области ОЕИ на ОПО, значимым эффектом станет мощное методическое сопровождение МС организаций.

Библиографический список

1. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением»: утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, техническому и атомному надзору № 536 от 15 декабря 2020 года // Консультант Плюс : [сайт]. – URL: <http://www.consultant.ru/> (дата обращения: 16.09.2022).

2. Лаврик, В. В. Анализ федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением» на соответствие законодательству в области обеспечения единства измерений / В. В. Лаврик // Законодательная и прикладная метрология. – 2023. – № 2 (182). – С. 12–18. – EDN GKGEQG.

3. Об обеспечении единства измерений: федер. закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ. // Консультант Плюс : [сайт]. – URL: [https:// www.consultant.ru/cons_doc_LAW_77904/](https://www.consultant.ru/cons_doc_LAW_77904/) (дата обращения: 02.10.2024).

ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСОВ ХЛОРИДА ВОДОРОДА

Лаптева Н. А., Шанова О. А.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail:laapteva86a@yandex.ru

ELIMINATION OF THE CONSEQUENCES OF ACCIDENTAL HYDROGEN CHLORIDE EMISSIONS

Lapteva N. A., Shanova O. A.

Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg

В статье рассматриваются основные аспекты устранения последствий аварийных выбросов хлорида водорода, включая оперативное выявление, проведение аварийно-спасательных работ и локализацию утечек. Отмечаются методы снижения концентрации паров хлорида водорода путем установления завес и применения адсорбентов. Подчеркивается важность комплексного подхода для минимизации ущерба.

Ключевые слова: хлорид водорода, аварийный выброс, ликвидация последствий.

Хлорид водорода представляет собой бесцветный газ, образующий при растворении в воде соляную кислоту. С точки зрения токсикологии соляная кислота является токсичным веществом (приложение 2 к Федеральному закону № 116-ФЗ от 21.07.97 [1]) – II класс опасности по степени воздействия на организм человека (по хлористому водороду) (ГОСТ 12.1.005-88) [2]. При аварийных ситуациях, возникающих в результате промышленных аварий, разгерметизации емкостей и транспортных происшествий, может происходить загрязнение окружающей среды, повреждение металлических поверхностей, а также острые и хронические отравления людей. Ключевым моментом при ликвидации последствий аварий является оперативное реагирование с целью снижения концентрации хлороводорода в окружающем воздухе, защиты населения и восстановления экосистемы.

Ликвидация последствий аварийных выбросов хлорида водорода представляет собой комплекс мероприятий, осуществляемых с целью минимизации воздействия газа на окружающую среду и здоровье населения. Процесс основан на выявлении и оценке последствий выброса, проведении аварийно-спасательных работ, нейтрализации и локализации загрязнения, а также санитарной обработке людей и техники. Порядок и условия аварийной эвакуации для всех случаев должны быть определены планом мероприятий, разрабатываемым в организации.

Важнейшим первоочередным этапом после аварии является выявление и оценка последствий выброса. С целью оперативной оценки масштаба распространения хлорида водорода применяются различные системы мониторинга и газоанализаторы. При проведении аварийно-спасательных работ в первую очередь оказывается первая помощь пострадавшим путем промывания кожи и глаз, обеспечения кислородом, при необходимости человека госпитализируют, эвакуируют из очага поражения. Для предотвращения вторичных рисков проводится тушение возможных пожаров, расчистка завалов, вскрытие заваленных защитных сооружений и обесточивание электрических линий во избежание коротких замыканий и возгораний. Для складов хранения кислоты в резервуарах должна быть обеспечена возможность аварийного освобождения любого из резервуаров в другие резервуары склада, в специальные аварийные системы или в оборудование технологических установок, материал которого коррозионно стоек к эвакуируемому продукту [3]. Для локализации проливов используют обвалование пролива, сбор жидкой фазы в ямы-ловушки, засыпку пролива

сыпучими щелочными материалами (доломит, известь и др.), покрытие зеркала пролива полимерной пленкой. Важно предотвратить попадание хлорида водорода в водоемы и канализацию путем перекрытия ливневых стоков и применения абсорбирующих материалов. Постановка завес позволяет снизить скорость испарения за счет связывания паров HCl, а применение абсорбирующих материалов используется для поглощения жидкой фазы и предотвращения ее дальнейшего распространения. После аварии проводится дегазация оборудования, транспорта и других объектов, контактировавших с хлоридом водорода [3].

В случае разлива или выброса HCl на предприятии работники цехов предпринимают меры по снижению утечек вещества, если это возможно. С этой целью перекрываются краны и задвижки на главных трубопроводах, а также устанавливаются бандаж и заглушки на поврежденных трубопроводах, перекачивают вещество из аварийной емкости в резервную. Работы проводятся с участием специалистов, обслуживающих оборудование [3].

Для локализации химического заражения, предотвращения распространения хлорида водорода и предупреждения заражения поверхности земли и грунтовых вод используют различные способы:

1. С целью ограничения растекания соляной кислоты и уменьшения площади ее испарения создаются барьеры вокруг разлившегося вещества. Кислоту собирают в природные углубления (ямы, канавы) либо в специально оборудованные ловушки. Основная цель – предотвратить попадание кислоты в водоемы, подземные коммуникации и подвалы.

2. Снижение скорости испарения соляной кислоты и ограничение распространения в парогазовом состоянии осуществляют несколькими способами: связыванием и разбавлением кислоты в парогазовом состоянии; засыпкой и впитыванием слоем сыпучих материалов; изоляцией кислоты слоем пены; разбавлением растворами нейтральных веществ; а также дегазацией.

Связывание, осаждение и разбавление соляной кислоты в парогазовом состоянии для ограничения распространения осуществляется созданием мелкодисперсных водяных завес. С целью нейтрализации соляной кислоты в воду добавляются нейтрализующие вещества (табл.). Завесы образуются с помощью мотопомп, которые создают давление воды не менее 0,6 МПа, что необходимо для эффективного связывания кислоты. Меньшее давление не дает нужного эффекта.

Таблица – Нормы расхода растворов для нейтрализации некоторых АХОВ[4]

Наименование АХОВ	Агрегатное состояние АХОВ	Используемые растворы	Расход на 1 т АХОВ, т (коэффициент пропорциональности)	
			При разбавлении до безопасной концентрации	При нейтрализации
Водород бромистый	Газ	10–25 % раствор аммиака постановка водяной завесы	– не нормируется	5–10 не нормируется
Водород фтористый	Газ	10–25 % раствор аммиака	35–40	5–10
Водород хлористый	Газ	10–25 % раствор аммиака постановка водяной завесы	– не нормируется	5–10 не нормируется

Для впитывания и частичного поглощения соляной кислоты используется рассыпание сыпучих материалов на месте разлива. Слой материала должен быть толщиной не менее 10–15 см. Загрязненный материал и верхний слой грунта, в который проникла кислота, при необходимости собираются в специальные емкости для дальнейшего вывоза и нейтрализации.

Нейтрализация выбросов соляной кислоты осуществляется несколькими способами: разрушением, связыванием, разложением и разбавлением. Разрушение происходит через реакцию кислоты с химически активными веществами. Связывание достигается с помощью сыпучих материалов, таких как грунт, песок или керамзит. Разложение происходит при высоких температурах, например, при горении. Разбавление кислоты осуществляется водой или растворами нейтральных веществ.

Район аварии делят на «чистый», т.е. не зараженный и не подвергающийся воздействию паров соляной кислоты участок местности, и «грязный», включающий в себя очаг аварии и прилегающую к нему местность, подвергающуюся воздействию распространяющихся паров соляной кислоты [5]. На рисунке приведены действия в случае аварийного выброса хлорида водорода.



Рисунок – Мероприятия по ликвидации аварийного выброса HCl [4–6]

Аварийные выбросы хлорида водорода приводят к ряду негативных последствий как для окружающей среды, так и для здоровья населения. Эффективная ликвидация последствий аварий требует комплексного подхода для точного выявления и мониторинга аварийных выбросов, а также оперативного проведения спасательных мероприятий. Четкая координация экстренных служб и использование специализированного оборудования позволяют минимизировать ущерб. Совершенствование методов реагирования и развитие технологий предотвращения выбросов HCl и их ликвидации является важным направлением для повышения промышленной безопасности и защиты населения.

Библиографический список

1. Федеральный закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» от 21.07.97 № 116-ФЗ (с изм. на 08.08.2024) // КонтурНорматив : [сайт]. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=501301&ysclid=mfu0q4q61m228345860> (дата обращения 06.03.2025).

2. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. (ред. от 01.06.2000) // КонтурНорматив : [сайт]. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=59661&ysclid=mfu0kw0sa3145726879> (дата обращения 27.03.2025).

3. Приказ Ростехнадзора № 500 от 07.12.2020 «Правила безопасности химически опасных производственных объектов» // КонтурНорматив : [сайт]. – URL: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=59661&ysclid=mfu0kw0sa3145726879> (дата обращения 27.03.2025).

4. Артеменко, В. Ф. «Технология проведения специальных работ по ликвидации последствий химически опасных аварий» : учебное пособие / В. Ф. Артёменко, Г. В. Артёменко. – М., ГАСИС, 2004 г. – 38 с. – URL: <https://05.mchs.gov.ru/deyatelnost/napravleniya-deyatelnosti/grazhdanskaya-zashchita/7-organizaciya-meropriyatiy-radiacionnoy-himicheskoy-i-biologicheskoy-zashchity-naseleniya-i-territoriy/7-2-metodicheskie-rekomendacii-po-realizacii-zadach-i-funkciy/tehnologiya-provedeniya-specialnyh-rabot-po-likvidacii-posledstviy-himicheski-opasnyh-avariy?ysclid=mfu27khk9t162801822> (дата обращения 27.03.2025).

5. Паспорт безопасности химической продукции. Кислота соляная синтетическая техническая ГОСТ 857-95 // Русский торговый холдинг: [сайт]. – 2025. – URL: <https://rtholding.ru/upload/iblock/cb1/qemafs22tm2koi0l0mso20y71s08m10m.pdf?ysclid=mfu1jjlokw860155207> (дата обращения 17.03.2025).

6. Химическая безопасность : учебное пособие / сост. : В. А. Басуров, Н. И. Зазнобина – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2016. – 98 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДООЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПОСЛЕ УГЛЕВАНИЯ

Меркула Л. Н., Блатцева К. Д., Морева Ю. Л.
Высшая школа технологии и энергетики СПбГУИТД, Санкт-Петербург
e-mail: leo6808@bk.ru

RESEARCH OF OPTIMAL CONDITIONS FOR DRINKING WATER REPURIFICATION AFTER CARBONIZATION

Merkula L. N., Blattseva K. D., Moreva Yu. L.
Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design Saint Petersburg

В работе были проведены исследования по флокуляционной доочистке питьевой воды после углевания. Получены зависимости эффективности доочистки воды от угольной суспензии от дозы флокулянта. Все рассмотренные флокулянты позволяют осветлить воду с эффективностью более 80 %.

Ключевые слова: углевание, порошкообразный активированный уголь ОУ-А, очистка воды, флокуляция.

Городские станции водоподготовки являются стратегическими объектами, подлежат усиленному контролю и должны обеспечивать эффективную и надежную поставку качественной питьевой воды населению. Качество исходной воды и воды на выходе со станции водоподготовки в Санкт-Петербурге контролируется по физико-химическим и микробиологическим показателям в соответствии с «Рабочей программой производственного контроля качества питьевой воды в Санкт-Петербурге», разработанной в ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» и согласованной с Главным Государственным санитарным врачом по Санкт-Петербургу Управления Роспотребнадзора. Контроль за качеством воды осуществляется на каждом этапе водоподготовки. Типовая схема получения питьевой воды приведена на рисунке 1.

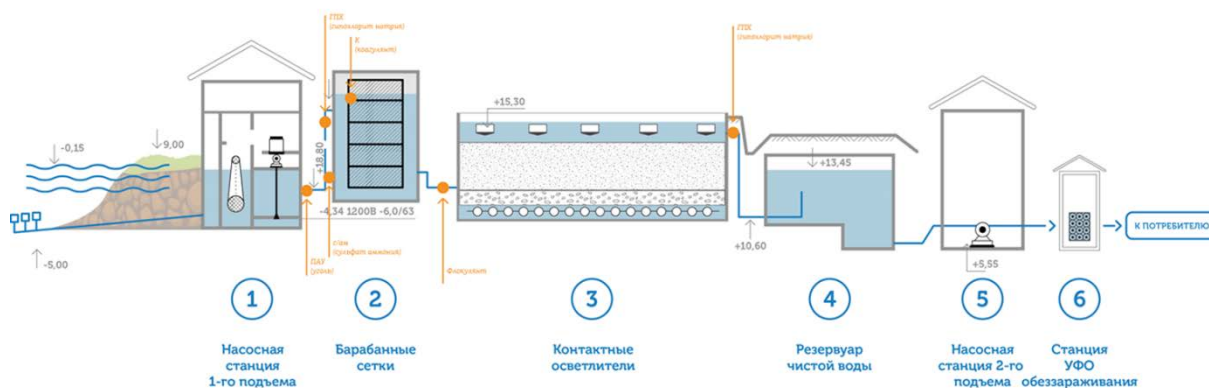


Рисунок 1 – Высотная схема подготовки питьевой воды

В зависимости от качества поступающей воды перед барабанными сетками предусмотрена подача порошкового активированного угля. Основными показателями, которые при высоких концентрациях удаляются углеванием, являются запах и нефтепродукты. Часто используемые при водоподготовке дозы угля составляют около 3–4 мг/дм³ и удаляются из воды физико-химическими методами. Качество исходной воды в

р. Нева нестабильно и подвержено сезонным колебаниям по таким показателям как мутность, цветность, микробиологические показатели и нефтепродукты. Станция должна быть готова к оперативному реагированию на эти изменения и обеспечивать эффективную очистку при пиковых нагрузках.

Цель работы – исследование оптимальных условий доочистки питьевой воды после углевания. В качестве объекта исследования использовали воду питьевого качества после введения активированного угля ОУ-А по ГОСТ 4453–74. Выбор этой марки угля обусловлен высокой частотой использования на практике, большой адсорбционной активностью (не менее 225 мг /1 г) и высокой удельной поверхностью (более 1200 м² /1 г угля) [1, 2]. Концентрацию угля приняли 2 г/дм³ как пиковую при адсорбционной очистке воды порошковыми углями, возникающую, например, в случае возникновения аварийных ситуаций или теракта.

В качестве ступени доочистки исследовали флокуляционную обработку воды флокулянтами марок FC4348M, FC2530L и FC338L, NPD023. В пробы воды объемом 100 см³ с заданным количеством угля ОУ-А вводили 0,05 % растворы флокулянтов в диапазоне доз от 0,5 до 5 мг/дм³. Эффективность флокуляционной доочистки оценивали по величине оптической плотности воды до и после флокуляции (после отстаивания и фильтрации) и рассчитывали по формуле:

$$\Xi = ((D_{нач} - D_{кон}) * 100) / D_{нач}; \%,$$

где $D_{нач}$ – исходная оптическая плотность воды после углевания (длина волны 430 нм); $D_{кон}$ – оптическая плотность после 30 мин. отстаивания или фильтрации через фильтр «белая лента».

По результатам исследования были построены зависимости эффективности флокуляционной доочистки питьевой воды после углевания от дозы флокулянтов после отстаивания и фильтрации, которые приведены на рисунках 2 и 3.

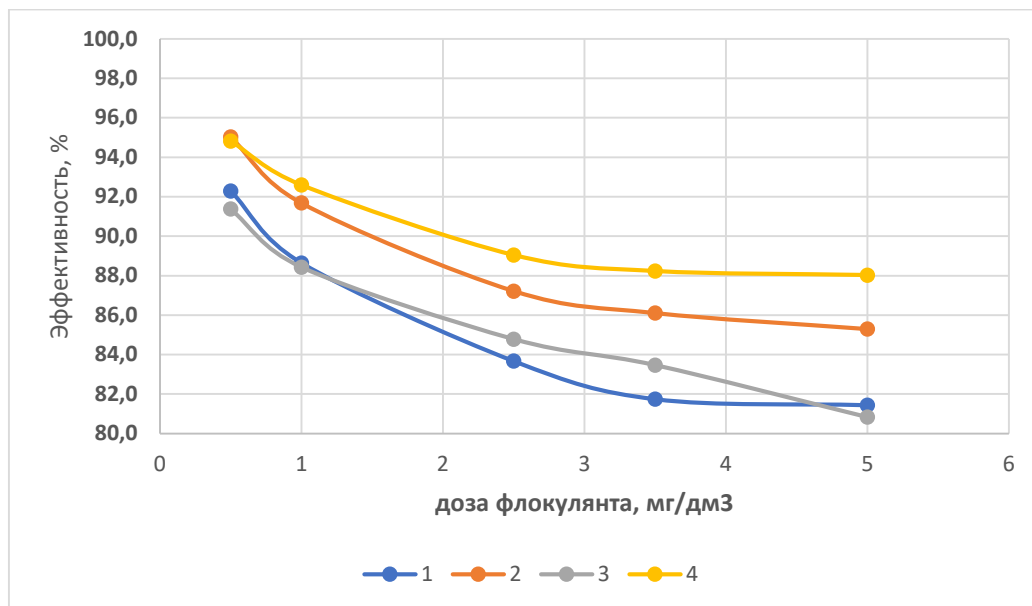


Рисунок 2 – Зависимости эффективности флокуляционной очистки воды после отстаивания при использовании флокулянтов:
1 – FC4348M, 2 – FC2530L, 3 – FC338L, 4 – NPD023

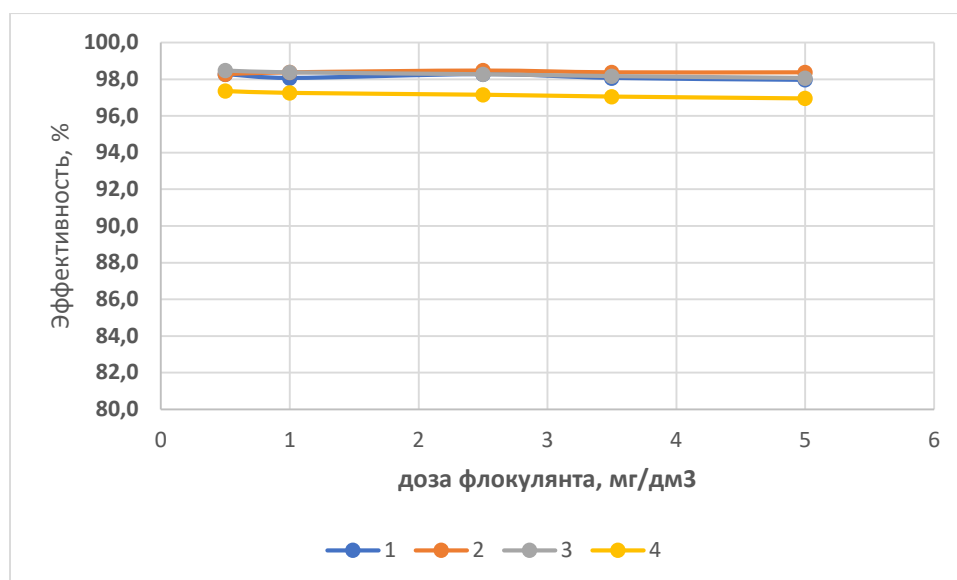


Рисунок 3 – Зависимости эффективности флокуляционной очистки воды после фильтрации при использовании флокулянтов:
1 – FC4348M, 2 – FC2530L, 3 – FC338L, 4 – NPD023

Как видно из полученных зависимостей, все рассмотренные флокулянты позволяют удалить уголь с высокой эффективностью (более 80 %). После фильтрации эффективность практически не зависит от дозы флокулянта. С ростом дозы флокулянтов наблюдается уменьшение эффективности осветления, что говорит о стабилизации системы и необходимости проведения исследований при более низких дозах флокулянтов.

Выводы: Все рассмотренные в исследовании флокулянты позволяют с высокой эффективностью (более 80 %) выделить из воды порошковый уголь. С ростом дозы флокулянтов эффективность падала, поэтому необходимо проводить дополнительные исследования с более низкими дозами флокулянтов.

Библиографический список

1. Апробирование гибридной технологии с использованием порошкообразного сорбента для получения воды питьевого качества в периоды ухудшения показателей водоисточника / А. А. Филимонова, А. Ю. Власова, Н. Д. Чичирова, Р. Ф. Камалиева // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2024. – № 17 (2). – С. 148–161.
2. Промышленное апробирование гибридной технологии очистки воды из реки Оки методом углевания с порошкообразным сорбентом / А. А. Филимонова, А. Ю. Власова, Н. Б. Карницкий [и др.] // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. – 2023. – Т. 67, № 5. – С. 440–451. – URL: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2024-67-5-440-451> (дата обращения: 20.03.2024).

РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАЩИТЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ СОЛОМЫ ЗЛАКОВЫХ

Моисеев С. А., Морева Ю. Л.

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург

e-mail: sergy_moiseev@mail.ru

DEVELOPMENT OF MEASURES TO PROTECT WATER BODIES IN THE PRODUCTION OF CELLULOSE FROM GRAIN STRAW

Moiseev S. A., Moreva Yu. L.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

В работе были проанализированы мероприятия по защите водных объектов при производстве целлюлозы натронным методом из соломы хлебных злаковых. Проведен анализ рисков и предложены мероприятия по снижению вероятности наступления аварийных ситуаций. Предложена схема очистки производственных сточных вод.

Ключевые слова: целлюлоза, солома злаковых, очистка воды.

В настоящее время активно исследуются альтернативные источники сырья для получения целлюлозы, поэтому недревесное растительное сырье (однолетние растения), а именно отходы сельскохозяйственных культур, например, шелуха и солома хлебных злаковых (пшеница, овес, рис, лен, гречиха, рапс), находят свое применение в качестве источника для получения волокнистых материалов [1]. Они используются для получения целлюлозы по целому ряду причин, среди которых: ежегодное воспроизведение больших объемов биомассы; высокая урожайность и низкие затраты на возделывание; значительно меньшее содержание лигнина в некоторых травянистых растениях по сравнению с листовыми породами древесины; легкость процессов делигнификации [2].

В производственном процессе на предприятиях образуются сточные воды, которые без должной очистки могут оказывать негативное влияние на водные объекты. Количество сточных вод в ЦБП обычно колеблется от 60 до 100 м³ на тонну вырабатываемого продукта, достигая при получении отдельных видов бумаги до 350–2000 м³ на тонну продукта. Сточные воды характеризуются высоким содержанием взвешенных веществ, изменяющимся значением pH (от 1 до 14), значительной цветностью и повышенным биохимическим (БПК) и химическим (ХПК) потреблением кислорода, обусловленным наличием преимущественно лигнина, сахаров. Следовательно, необходим поиск комплекса водоохранных мероприятий для предотвращения опасных последствий для человека и биоценоза водного объекта.

Целью работы является разработка мероприятий по защите водных объектов при производстве целлюлозы из соломы злаковых. В качестве объекта исследования рассматривали технологию получения целлюлозы из соломы злаковых натронным методом варки, так как он проходит при низких температурах и небольшом расходе активной щелочи.

Водоохранные мероприятия определяются как комплекс действий, направленных на предотвращение загрязнения, засорения и истощения водного объекта, а также на ликвидацию последствий этих явлений. Перечень водоохранных мероприятий может выглядеть по-разному для каждого конкретного объекта. В таблице 1 приведен перечень мероприятий по защите водных объектов для производства целлюлозы из соломы натронным методом.

Таблица 1 – Обзор водоохранных мероприятий

Группа	Мероприятие
Организационные	– оценка риска возникновения аварийных ситуаций; – снижение риска за счет минимизации инициирующих событий; – создание планов действий на случай аварийных ситуаций; – регулярный контроль за состоянием оборудования;
Санитарно-технические	– механические и физико-химические приемы очистки сточных вод; – биологические приемы очистки;
Технологические	– уменьшение количества и повторное использование сточных вод; – извлечение ценных веществ из сточных вод

В случае аварии на очистных сооружениях предприятия по производству целлюлозы из соломы возможен неконтролируемый сброс неочищенных сточных вод, который может нанести значительный урон водному объекту. В работе были проанализированы возможные причины возникновения головного события (аварийной ситуации) «разлив сточных вод» и составлено логическое дерево отказов (рис. 1), а также рассчитана вероятность наступления инициирующих событий (табл. 2).

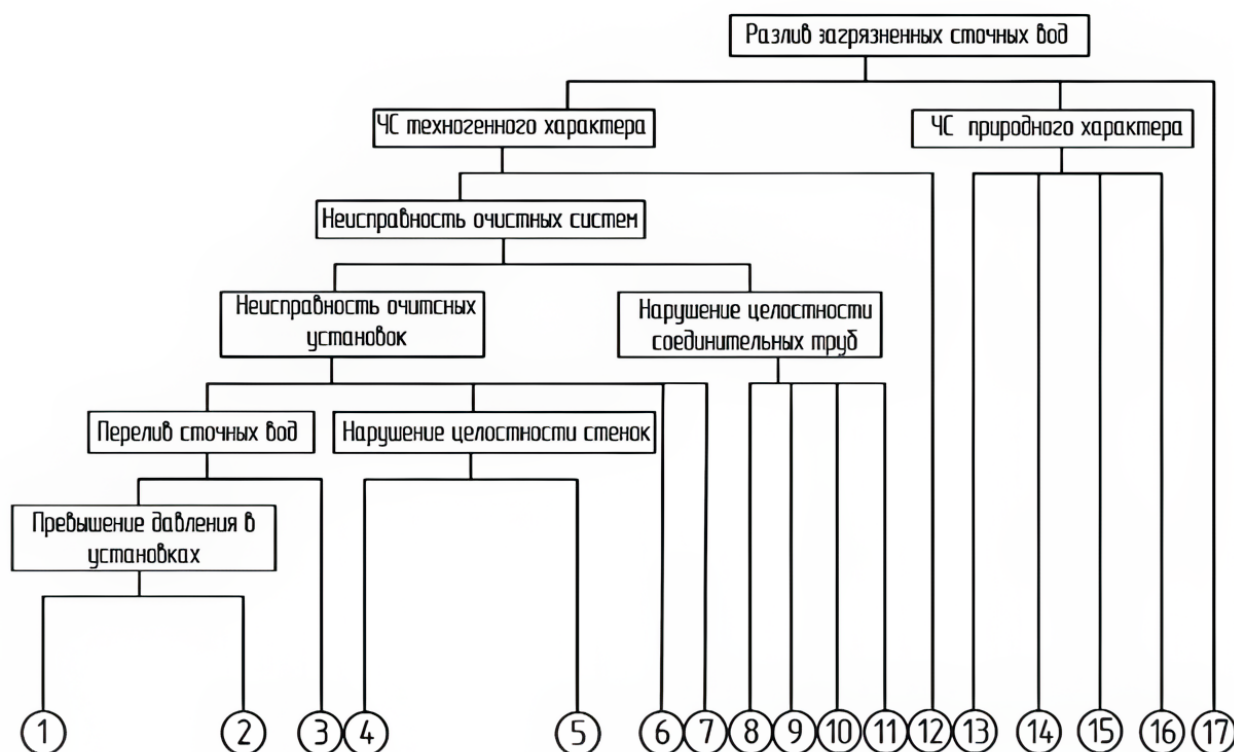


Рисунок 1 – Дерево отказов технологического оборудования для очистки щелочесодержащих сточных вод [3]:

- 1 – неисправность средств контроля давления (манометра); 2 – засорение фильтров;
 3 – неисправность датчиков уровня; 4 – износ; 5 – внешнее механическое повреждение сооружений;
 6 – разгерметизация запорной аппаратуры; 7 – истекший срок службы; 8 – коррозия;
 9 – некачественная сварка; 10 – некачественное производство труб; 11 – внешнее механическое повреждение труб; 12 – несвоевременное техническое обслуживание сооружений и труб;
 13 – землетрясение; 14 – наводнение; 15 – оползень; 16 – пожар; 17 – теракт

Таблица 2 – Вероятность наступления инициирующих событий

№ события	Наименование	Значение вероятности, P_i
1	неисправность манометра	0,0025
2	засорение фильтра	0,0036
3	неисправность датчика уровня	0,0074
4	износ	0,0003
5	внешнее повреждение	0,0006
6	разгерметизация запорной арматуры	0,0012
7	истечение срока службы	0,0009
8	коррозия	0,0011
9	некачественная сварка	0,0013
10	некачественное изготовление труб	0,008
11	внешнее повреждение труб	0,007
12	несвоевременное техническое обслуживание сооружений и труб	0,0017
13	землетрясение	0,0003
14	наводнение	0,0005
15	оползень	0,0002
16	пожар	0,0006
17	теракт	0,0008

Для снижения риска возникновения аварийной ситуации были установлены наиболее значимые инициирующие события. Для них были разработаны мероприятия, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Мероприятия по снижению риска возникновения аварийных ситуаций

Инициирующее событие	Мероприятие
Неисправность средств контроля давления (манометра)	– подбор манометра, рассчитанного на диапазон давления, в два раза превышающий предполагаемое рабочее давление в системе; – внедрение предохранительного устройства (перепускной клапан) перед манометром
Неисправность датчика уровня	– замена датчиков поплавкового типа на гидростатические датчики уровня
Некачественная сварка	– проведение дефектоскопии сварных соединений; – замена трубопровода в случае обнаружения дефектов
Несвоевременное техническое обслуживание оборудования	– внедрение карты технического обслуживания оборудования; – назначение лиц, ответственных за контроль соблюдения своевременного техобслуживания; – регулярный осмотр оборудования

Для очистки производственных сточных вод в работе был проведен анализ литературных источников и была разработана компактная схема очистных сооружений (рис. 2), которая позволяет эффективно очистить воду до требований на сброс водные объекты, а также позволяет ее использовать в обороте, что соответствует технологическим мероприятиям, направленным на разработку и внедрение технологий, которые бы свели к минимуму или полностью устранили возможность образования и сброса в водные объекты сточных вод.

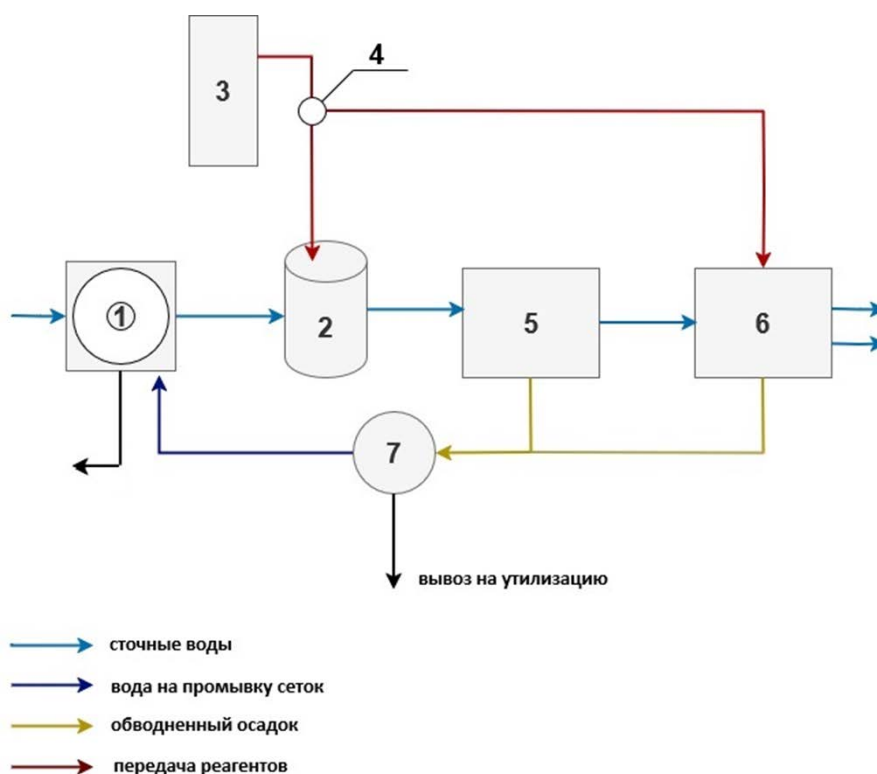


Рисунок 2 – Схема сооружений очистки производственных сточных вод:

1 – барабанная сетка; 2 – вихревой смеситель; 3 – реакгентное хозяйство для коагулянтов/флокулянтов и подачи биогенных элементов; 4 – насос-дозатор; 5 – напорный флотатор; 6 – мембранный биореактор; 7 – центрифуга

В результате проведенной работы были предложены следующие мероприятия:

- В качестве *организационных мероприятий* проведен анализ и расчет риска разлива сточных вод. Выделены наиболее значимые иницирующие факторы, такие как неисправность средств контроля давления (манометра), неисправность датчика уровня, некачественная сварка трубопровода и несвоевременное техническое обслуживание оборудования. Предложены технологические мероприятия по снижению риска.
- В качестве *санитарно-технических мероприятий* было подобрано и рассчитано оборудование для очистки сточных вод и составлена схема очистки, включающая механическую, физико-химическую и биологическую стадии.
- Предложенная схема очистки позволяет вернуть часть очищенной воды в оборот, тем самым уменьшив количество сбрасываемых сточных вод, что относится *технологическим водоохранным мероприятиям*.

Библиографический список

1. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса / А. В. Вураско, Б. Н. Дрикер, Л. А. Земнухова, А. Р. Галимова // Химия растительного сырья. – 2007. – № 2. – С. 21–25.
2. Беленая натронная целлюлоза из однолетних растений / Ф. В. Шпаков, В. Г. Ермолинский, А. В. Аввакумова [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2010. – № 3. – С. 46–49.
3. Долгодуш, А. И. Классификация и пути снижения рисков инвестиционной деятельности предприятия / А. И. Долгодуш // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Экономические науки. – 2014. – С. 204–209.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЛАВКИ ФИЛАМЕНТА ДЛЯ 3D-ПРИНТЕРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Тарасова Д., Порохненко К. А., Киселевич М. А.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург

e-mail: danikniss@mail.ru, kaporokhnenko@etu.ru, marina.just_2019@mail.ru

DEVELOPMENT OF FILAMENT MELTING TECHNOLOGY FOR 3D PRINTERS BASED ON RECYCLED POLYMER

Tarasova D., Porokhnenko K. A., Kiselevich M. A.

Saint Petersburg State Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg

В работе исследован процесс переработки вторичных полимеров и разработан прототип устройства для переработки пластиковых бутылок в филамент для последующего использования и изготовления различных изделий.

Ключевые слова: переработка отходов, 3D-печать, автоматизированное устройство, филамент, аддитивные технологии.

Проблема утилизации пластиковых отходов с каждым годом становится все более актуальной. Большинство изделий из пластика не подлежат переработке, а процесс разложения этого вида отходов занимает до нескольких сотен лет [1–2].

С увеличением производства пластиковых бутылок во всем мире возникает необходимость в поиске новых способов их переработки. Одним из технических решений является проектирование автоматизированного устройства для переработки пластиковых бутылок в филамент – материал, используемый для печати 3D-моделей.

Для разработки модели устройства были проанализированы существующие аналоги и учтены недостатки конструкций [3–4].

Принцип работы устройства по переработке бутылок в филамент состоит из нескольких этапов. Первый этап включает в себя подготовку сырья: сбор ПЭТ-бутылок, сортировку по типу и цвету, очистку от не ПЭТ-материалов, остатков содержимого, загрязнений, а также просушку.

Далее с помощью резака для пластика из бутылок изготавливается лента с контролируемой шириной для разного типа пластика.

После лента протягивается через нагревательный элемент, на выходе которого получается тонкий ПЭТ-пруток нужного диаметра. Благодаря двигателю, встроенному в стойку с бобиной, нить наматывается затем на катушку.

Для обеспечения работы устройства в соответствии с поставленной задачей необходимо осуществить правильный подбор компонентов (см. рис. 1).

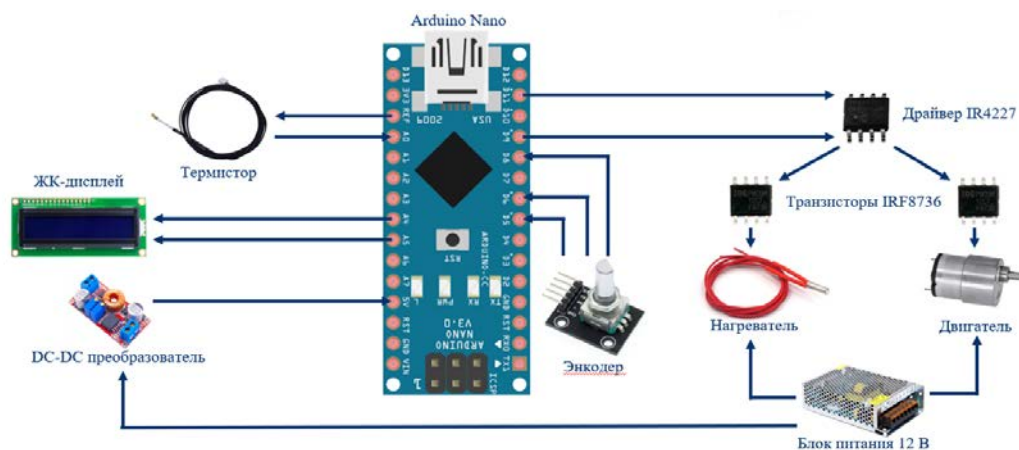


Рисунок 1 – Компоненты устройства

Процесс подготовки и сборки включает в себя распечатку деталей механической части станка на 3D-принтере, монтаж электронных компонентов на плату, а затем полную сборку всех частей проекта на подставке (см. рис. 2).



Рисунок 2 – Проверка работоспособности системы

После проведения ряда тестирований был сделан вывод о правильности подбора комплектующих, что обеспечило работу прототипа в соответствии с заданными требованиями.

Библиографический список

1. Майер, К. Справочник по деградации материалов в окружающей среде / К. Майер. – 2 изд. – Elsevier Science, 2012. – 288 с.
2. Коробкин, В. И. Экология и охрана окружающей среды / В. И. Коробкин, Л. В. Передельский. – М. : КноРус, 2012. – 336 с.
3. Скарпино, М. Двигатели для моделистов. Руководство по шаговым двигателям, сервоприводам и другим типам электродвигателей / М. Скарпино. – М. : Вильямс, 2018. – 432 с.
4. Монк, С. Электроника. Теория и практика / С. Монк, П. Шульц. – СПб. : БХВ-Петербург, 2017. – 1168 с.

ОБОРУДОВАНИЕ ХРАНЕНИЯ ЖИДКОГО АММИАКА И МЕТОДЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ЕГО РАЗЛИВА

Хазова М. С.

*Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, Санкт-Петербург
e-mail: khazovarita2001@mail.ru*

LIQUID AMMONIA STORAGE EQUIPMENT AND METHODS FOR PREVENTING ITS SPILLAGE

Khazova M. S.

*Higher School of Technology and Energy Saint Petersburg State University of Industrial
Technologies and Design, Saint Petersburg*

Статья посвящена технике безопасности эксплуатации изотермических резервуаров (ИР) для хранения жидкого аммиака. Рассмотрены проблемы, связанные с теплоизоляционными материалами, и предложено использование пеностекла в качестве эффективного решения. Представлены методы предотвращения разливов аммиака, включая барьерные стенки и системы пенного покрытия. Указана важность системы управления, а также приборов для контроля давления, температуры и уровня концентрации аммиака в воздухе.

Ключевые слова: изотермический резервуар, теплоизоляционный материал, предотвращение разливов аммиака.

Наибольшая опасность аварии возникает при значительном повышении в изотермическом резервуаре внутреннего давления, что приводит к его разрушению. Поэтому наиболее безопасными считаются двустенные ИР закрытого типа, состоящие из открытой внутренней емкости, содержащей хранимый продукт, и внешней емкости, не проницаемой для жидкости и пара (рис.).

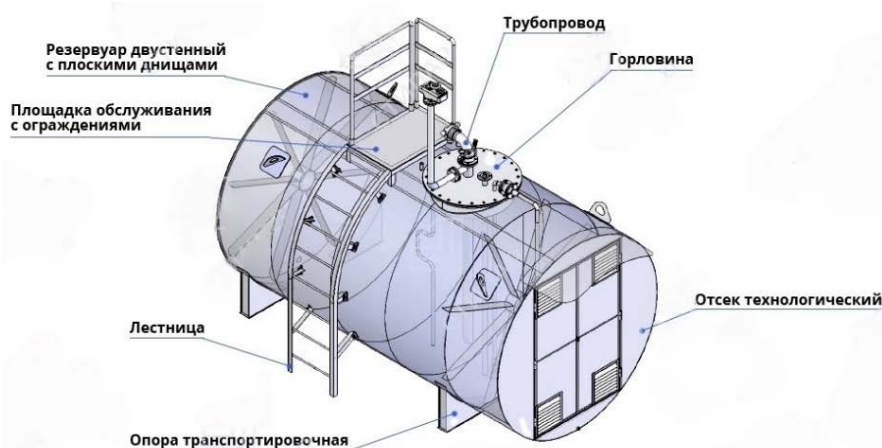


Рисунок – Двустенный резервуар

Наиболее ответственная часть всего сооружения – внутренний резервуар. Такой фактор, как низкая эксплуатационная температура, в сочетании с неизбежными конструктивно-технологическими несовершенствами может привести к хрупкому разрушению. При выборе материалов для внутренних конструкций изотермических резервуаров определяющим показателем является температура хранимого продукта. В качестве таких материалов применяют хладостойкие стали или алюминиевые сплавы.

В качестве теплоизоляции ИР применяют засыпную изоляцию. Для нее характерно оседание и уплотнение, возникающие в результате деформации стенок при изменении температуры. Перемещение теплоизоляции может быть вызвано также случайной вибрацией грунта и действием ее собственного веса. Оседание и уплотнение изоляции потенциально может привести к потере устойчивости внутренней стенки при повторном цикле нагрева-охлаждения [1].

Одним из решений проблем, связанных с изменением традиционно применяемых материалов своих свойств, является использование в качестве изоляции пеностекла – теплоизоляционного материала, обладающего уникальным комплексом свойств, срок службы которого в то же время значительно превышает аналогичные параметры традиционно применяемых утеплителей [2].

По теплотехническим свойствам пеностекло находится на уровне качественных минеральных ват и иных традиционных теплоизоляционных материалов, а его температурный диапазон применения позволяет использовать его при изоляции как криогенного и низкотемпературного, так и высокотемпературного оборудования.

Пеностекло не подвержено воздействию влаги и не снижает своих теплотехнических характеристик в процессе эксплуатации, совместимо с углеродистыми и нержавеющей стали, не разрушается и не теряет своих физических свойств под воздействием основных кислот, щелочей, горюче-смазочных материалов и морской воды. Не деформируется (не усыхает и не вспучивается) даже в самых неблагоприятных условиях. Является абсолютно паро- и влагонепроницаемым материалом. Таким образом, помимо решения задачи тепловой изоляции, обеспечивается и защита поверхности изолируемого резервуара от поверхностной коррозии.

Резервуары хранения жидкого аммиака располагаются на бетонном фундаменте с установкой барьерных стенок, что предотвращает разлив аммиака за пределы этих зон, ограничивая его распространение внутри склада и за его пределы. Также гарантирует соблюдение экологических стандартов, минимизацию риска загрязнения окружающей среды и защиту персонала и инфраструктуры.

Основным оборудованием, необходимым для надежной и безопасной эксплуатации, являются приборы и датчики, контролирующие безопасное для процесса состояние значений таких параметров, как давление, температура и уровень наполнения емкости веществом. Система противоаварийной защиты реагирует на превышение уровня наполнения резервуара аммиаком.

Важным аспектом надежной и безопасной эксплуатации резервуаров является их снабжение автоматизированной системой управления безопасностью, которая связывает между собой датчики (главным образом, датчики давления и температуры), сигнализаторы и исполнительные устройства (компрессоры, задвижки и т.п.). Данная система должна осуществлять безопасное для процесса состояние параметров, предотвращая следующие ситуации [3, 4].

Для подавления испарений жидкого аммиака в случае аварийных проливов следует предусматривать систему пенного покрытия. Это один из методов минимизации опасностей, связанных с разливом аммиака и возможными опасными последствиями для сотрудников, ближайшего населения и окружающей среды. Пенная система работает как барьер, который уменьшает вероятность образования аммиачного первичного и вторичного облака, нейтрализует его вредное воздействие и предотвращает последующее возникновение пожара или взрыва.

Для установки над поддонами и обвалованиями рекомендуются пеногенераторы марки EI-SME-I-4, марка бака – дозатора – EI-SME-I-4. Для оперативной подачи пены необходимо сооружение стационарной системы трубопроводов с верхней разводкой, а также монтаж трубопроводов слива и отсоса жидкого аммиака из каждого поддона. Аварийный ресивер необходимо устанавливать на открытой площадке в непосредственной близости от пункта заправки аммиаком.

Немаловажным аспектом, влияющим на эффективную работу установки, является грамотный выбор пенообразователя, отвечающего всем поставленным задачам. Это связано с физико-химическими свойствами аммиака, который является полярной (водорастворимой) жидкостью. В данном случае найти выход из положения позволит применение спиртоустойчивого пеноконцентрата типа AR [5]. В его состав входят водный раствор синтетических поверхностно-активных веществ (в том числе фторсодержащих ПАВ), стабилизирующие добавки и полимерные субстанции.

Система локализации и рассеивания газообразного аммиака работает параллельно с аварийной и общеобменной вентиляцией. Для контроля за содержанием аммиака в воздухе по периметру ограждения хранилищ необходимо предусматривать газоанализаторы с сигнализацией при определенном содержании аммиака в атмосфере воздуха [6].

Важнейшими условиями безопасного проведения технологического процесса в отделениях жидкого аммиака являются соблюдение технологического режима; тщательная герметизация технологического оборудования и коммуникаций; постоянный контроль герметичности газопроводов, паропроводов и арматуры, установленной на них; постоянный лабораторный контроль состояния воздушной среды в производственных помещениях.

Библиографический список

1. Конструкционные методы снижения риска при эксплуатации изотермических резервуаров для хранения СПГ / Х. М. Ханухов, А. В. Алипов, Н. В. Четвертухин [и др.] // Вести газовой науки. – 2020. – № 1. – С. 249–258. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/konstruktsionnye-metody-snizheniya-riska-pri-ekspluatatsii-izotermicheskikh-rezervuarov-dlya-hraneniya-spg/viewer> (дата обращения: 05.02.2025).
2. Применение наилучших доступных теплоизоляционных материалов для повышения эффективности изотермических резервуаров сжиженных газов / Н. В. Четвертухин, М. В. Ларионов, А. Р. Чернобров [и др.] // Теория и практика современной науки. – 2016. – № 3. – С. 572–576. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-nailuchshih-dostupnyh-teploizolyatsionnyh-materialov-dlya-povysheniya-effektivnosti-izotermicheskikh-rezervuarov/viewer> (дата обращения: 05.02.2025).
3. Васильев, Г. Г. Особенности обеспечения безопасной эксплуатации крупногабаритных изотермических резервуаров для хранения сжиженного природного газа / Г. Г. Васильев, С. Г. Иванцова, А. И. Рахманин // Газовая промышленность. – 2013. – № 11. – С. 57–61.
4. Воронов, В. А. Обеспечение экологической и пожарной безопасности хранения сжиженного природного газа в криогенных резервуарах / В. А. Воронов, Е. А. Любин, Е. Ю. Загороднева // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 7. – С. 759–767.
5. Эффективный метод нейтрализации испарений аммиака // Промо-Консалтин : [сайт]. – 2025. – URL: https://p-con.ru/mediabiblioteka/novosti-i-stati/effektivny_metod_neytralizacii_i_spareniiy_ammiaka/ (дата обращения: 05.02.2025).
6. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот : информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям (ИТС 2). – М. : Росстандарт, 2022. – 838 с. – URL: https://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1848&etkstructure_id=1872 (дата обращения: 05.02.2025).

СЕКЦИЯ 5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

УДК 504.06

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ НА ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Казаков Е. С., Пашкевич М. А.

*Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург
e-mail: mpash1963@yandex.ru, ekakazakov33@gmail.com*

METHODS OF DISPOSAL OF HIGHLY MINERALIZED BRINES AT MINING ENTERPRISES

Kazakov E. S., Pashkevich M. A.

Saint Petersburg Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg

В публикации представлено краткое описание различных методов утилизации избыточных рассолов, образующихся при добыче и переработке полезного ископаемого на горнодобывающих предприятиях нефтегазовой, алмазодобывающей и соледобывающей отраслей. Применимость каждой из перечисленных в работе методик обосновывается с точки зрения экономической выгоды и экологической безопасности, а также уникальных природных особенностей регионов, где расположено предприятие.

Ключевые слова: отведение рассолов, утилизация, шахта, выпаривание, закачка, закладка.

При разработке месторождений минеральных ресурсов одна из ключевых задач состоит в отведении подземных вод, поступающих из водоносных горизонтов. В ряде случаев экономически целесообразно включать эти воды в замкнутый водооборот. Однако высокая минерализация и сложный химический состав растворенных компонентов часто затрудняют или делают невозможной эффективную очистку дренажных вод, что в свою очередь приводит к необходимости их утилизации. Помимо этого, в процессе переработки минерального сырья также образуются высокоминерализованные рассолы. В первую очередь с данной проблемой сталкиваются предприятия нефтегазовой, алмазодобывающей и соледобывающей отраслей. Наиболее простым вариантом является глубоководный выпуск рассолов в море. Однако географическое расположение большинства горнодобывающих предприятий не позволяет реализовать этот метод.

На примере карьеров АК «АЛРОСА», расположенных в Якутии, можно наблюдать разработку глубоких горизонтов кимберлитовых трубок, которые характеризуются значительной обводненностью хлоридными натриевыми и кальциевыми рассолами. Водоприток в таких условиях может достигать 1000 м³/ч, что создает серьезные ограничения для сброса этих вод в поверхностные источники. Это связано с высоким риском существенного изменения гидрохимического состава природных вод, что может привести к нарушению экологического баланса. Со схожей проблемой сталкиваются ПАО «Уралкалий» при разработке Верхнекамского месторождения калийных солей, где помимо естественного поступления минерализованных вод, в ходе обогащения руды на каждую тонну перерабатываемого материала расходуется примерно 3 м³ воды с образованием техногенных рассолов [1].

Высокоминерализованные рассолы могут привести к выходу из строя оборудования и остановке работы предприятия, а в наиболее тяжелых случаях – к техногенным катастрофам. Поиск подходящего способа утилизации высокоминерализованных рассолов является важной экологической и инженерной задачей для каждого конкретного региона с учетом множества природных факторов.

Техногенные аварии, связанные с разливом рассолов, могут представлять серьезную угрозу для окружающей среды. Наглядно это продемонстрировано на примере происшествия

на Стебническом месторождении калийных солей. Так, 14 сентября 1983 года после обильных осадков произошел прорыв дамбы хвостохранилища, в результате чего хвостовые высокоминерализованные воды попали в реку Днестр и Новоднестровское водохранилище. Вследствие этого на дне и в придонных слоях накопилось около 1 350 000 тонн солей, а средняя минерализация достигла 20–25 г/л. В ходе длительного процесса восстановления гидрохимического состава водоемов значительно сократилась численность зообентоса [2].

В первую очередь при выборе метода утилизации высокоминерализованных рассолов необходимо обеспечить не только высокую экологическую эффективность в рамках особенностей природных условий конкретного региона, но и экономическую целесообразность. Особое внимание должно уделяться полной изоляции подземных выработок от поступающих рассолов. Наиболее актуально это для калийных рудников, где высок риск образования карстовых воронок.

Для АК «АЛРОСА» в настоящее время основным методом утилизации природных рассолов на алмазодобывающих предприятиях в России является обратная закачка в недра. Этот процесс осуществляется через специально подготовленные полигоны закачки, оборудованные системой скважин, где резервуаром для сбора дренажных вод служат локальные участки внутри толщи многолетнемерзлых пород и водоносные горизонты. Наиболее распространенным полигоном является последний. При выборе площадок для закачки учитывается множество критериев, среди которых ключевыми являются наличие высокопроницаемых зон с грабенообразной структурой, подходящие геофизические условия, а также достаточная мощность пластов, способных вместить значительные объемы рассолов и обеспечить высокодебитную закачку в безнапорном режиме [3]. Подобный подход позволяет изолировать воздействие рассолов на окружающую среду. Однако для предотвращения потенциального негативного влияния на подземные воды требуется регулярный мониторинг с использованием разведывательных скважин. Кроме того, ограниченный объем доступных резервуаров для хранения рассолов создает необходимость постоянного поиска новых территорий, пригодных для закачки.

Закачка избыточных рассолов в соляные толщи в условиях сложной горно-геологической обстановки сопряжена с повышенными рисками, включая возможность затопления рудников и последующей разгрузки рассолов в поверхностные водные объекты. Ситуация дополнительно осложняется тем, что полигоны закачки могут находиться в непосредственной близости от месторождений других полезных ископаемых, таких как нефть. Поэтому на ПАО «Уралкалий» основным методом утилизации рассолов в настоящее время является их сброс в реку Каму, что приводит к значительным изменениям гидрохимического состава водного объекта.

На подземных соляных шахтах частично загрязненные воды используются для закладки выработанного пространства. После флотационного обогащения калийной руды образуются хвосты, состоящие из сернокислых соединений калия и магния, хлористых солей натрия, калия и магния, а также нерастворимых глинистых частиц. Эти отходы направляются в смесительные бункеры, где смешиваются с рассолами, после чего полученная пульпа транспортируется по системе подземных трубопроводов в закладываемые камеры. После осветления рассолы поступают в поверхностные отстойники и возвращаются в технологический цикл [4]. Хотя данный метод позволяет эффективно заполнять отработанные участки горных выработок, он не решает проблему избыточной минерализации рассолов.

Перспективным направлением утилизации высокоминерализованных вод на калийных производствах является использование вакуум-выпаривания на установках, оснащенных механической рекомпрессией пара [5]. Данная технология реализуется в однокорпусных выпарительных установках, работающих по принципу цикла Карно теплового насоса, где вторичный пар частично или полностью сжимается до уровня давления греющего пара и затем используется вновь для нагрева. Такой подход позволяет значительно снизить расход топлива, необходимого для нагрева выпарительного оборудования, что, в свою очередь, сокращает выбросы углекислого газа и повышает экологическую эффективность производства.

При добыче нефти широко применяются комбинированные методы утилизации попутных природных вод, проводимых в несколько этапов. На начальной стадии осуществляется предварительная очистка поступающей воды от взвешенных частиц и нефтепродуктов, после чего очищенная вода закачивается в выработанное пространство для

поддержания внутрипластового давления. При этом важно учитывать, что в составе попутных вод могут содержаться ценные компоненты, что открывает возможности для их извлечения и дальнейшего использования. Конечным продуктом утилизации природных рассолов по предлагаемой технологии будут являться соединения лития, рубидия, магния, йода и брома [6]. Процесс начинается с механической очистки воды, после чего проводится декарбонизация путем введения католитного раствора гидроксида натрия до достижения уровня pH 9, что приводит к образованию карбоната кальция, который затем удаляется фильтрацией. На следующем этапе с использованием селективных сорбентов извлекаются литий и рубидий. Очищенная вода направляется на осаждение магния в виде гидроксида магния, где в качестве осадителя также применяется католитный раствор гидроксида натрия. После извлечения магния вода поступает на завершающую стадию, где выделяются йод и бром.

Данный метод позволяет значительно повысить степень извлечения полезных неорганических компонентов из природных рассолов. Однако его внедрение требует тщательного экономического и правового обоснования, так как целесообразность применения технологии напрямую зависит от баланса затрат и потенциальной выгоды.

Выбор способа утилизации должен основываться на принципе минимизации финансовых затрат, при этом в ходе его реализации должен быть решен ряд технических и технологических задач. Ключевыми из них являются обеспечение геомеханической стабильности обрабатываемого шахтного поля, соблюдение экологических требований и рациональное использование недр. На практике предприятия часто применяют несколько технологий очистки высокоминерализованных вод одновременно. В первую очередь это обусловлено необходимостью поиска наиболее оптимального и эффективного метода, который обеспечит экологически безопасную утилизацию и будет соответствовать как экономическим, так и техническим требованиям.

Библиографический список

1. К проблеме отведения избыточных рассолов в водные объекты предприятиями калийной промышленности / А. П. Лепихин, Т. П. Любимова, Я. Н. Паршакова, А. А. Тщнов // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2010. – № 3. – С. 57–74.
2. Влияние сброса калийных солей Стебникского комбината на экологическое состояние р. Днестр / М. З. Владимиров, Л. Ф. Романов, В. И. Руссу, И. П. Капитальчук // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2005. – № 15. – С. 265–268.
3. Янников, А. М. Способы утилизации дренажных рассолов, реализуемые на предприятиях АК «АЛРОСА» в зависимости от криогидрогеологических условий кимберлитового поля / А. М. Янников // Современная гидрогеология: актуальные вопросы науки, практики и образования. – Сочи, 2023. – С. 530–535.
4. Каримов, Е. Л. Гидравлическая закладка выработанного пространства при подземной добыче калийных руд / Е. Л. Каримов, А. М. Хужакулов, З. Е. Латипов // Journal of Advances in Engineering Technology. – 2020. – № 1. – С. 25–28.
5. Моделирование процесса вакуумного выпаривания на установке с механической рекомпрессией водяного пара / И. А. Ширкин, Т. А. Трифонова, О. Г. Селиванов [и др.] // FUNDAMENTAL RESEARCH. – 2018. – № 7. – С. 34–43.
6. Патент № 2724779 Российская Федерация, МПК МПК C02F 9/00 (2006.01). Способ комплексной переработки попутных вод нефтяных месторождений : заявл. 14.01.2020 : опубл. 25.06.2020, / Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин, Л. В. Кудряшова, Р. М. Гарифуллин, Е. Ю. Звездин, Е. С. Буслаев ; заявитель и патентообладатель ПАО «Татнефть» имени В. Д. Шашина.

ЭКОЛОГИЯ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА КАК ПРОБЛЕМА

Карпович А. М.

Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

e-mail: Ka_andrei2002@mail.ru

CLOSED-LOOP ECOLOGY AS A PROBLEM

Karpovich A. M.

Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Republic of Belarus

В данной статье рассмотрена проблема формирования предприятий замкнутого цикла с точки зрения глобальной экологии. В границах некоторого региона формирование замкнутого цикла на предприятии является сложным вопросом, так как на данный момент не существует совокупности технологий, позволяющих его создать.

Ключевые слова: экология, замкнутый цикл, глобальные проблемы.

Экология производства в современном мире является одной из тех, которые контролируются многими организациями. Выпуск одним из конкурентов более экологически чистого вида продукции приводит к значительным потерям предприятия. Современные стандарты продукции учитывают экологический вред. Отдельные виды продукции, наносящие значительный вред, подвергаются запрету или наложению значительных санкций, которые в свою очередь приводят к разработке менее опасных видов.

Одним из решений, которое предлагается научной средой, ставшее перспективной целью, является формирование предприятий замкнутого цикла. Предприятие замкнутого цикла предполагает особую организацию производства, при котором все его отходы используются повторно. Также все загрязненные очищаются и идут на повторный цикл [1–3].

Большинство современных производств, которые, как утверждается, работают по замкнутому циклу, не являются такими.

Главной проблемой этих предприятий является то, что поступающие ресурсы даже при высокой степени очистки являются смесью некоторых веществ. Одни из них имеют высокую концентрацию и используются в производстве. Тогда как вторые с меньшей концентрацией идут в отходы. Выплавка металла может использовать руду с высоким содержанием металла, но от образования шлака никто не застрахован. В результате этого рядом с предприятием образуются отвалы неиспользуемого шлака [4–6].

Бесспорно, современные технологии позволяют выделить из поступающих ресурсов большинство соединений и их использовать. Однако затраты финансов на разделение всех ресурсов могут значительно превышать все то, что можно получить от их продажи. Проблемой в этом является и то, что часто для получения конкретного вещества необходимо использовать сложные химические соединения, которые нельзя произвести на самом предприятии или восстановить после его использования.

Многие современные производства очень сильно зависят от кооперации с различными предприятиями, разбросанными по всей планете. Производство, например, древесностружечной плиты может требовать опилок из Бразилии, смол, производимых в Китае и т. д. Следовательно, доставка продукции осуществляется в различных видах транспортной тары, которая либо используется повторно, либо должна быть утилизирована. Идеалом является доставка сырья, которая не имеет транспортировочной тары или эта тара используется на этом же производстве.

Создание предприятия с замкнутым циклом производства превращается в итерационный цикл с постоянным ростом используемых технологий и территорий. Осуществление попытки создать замкнутый контур очистки какого-либо ресурса требует использования специфических технологий и средств. Химические соединения новых технологий в свою очередь требуют новых технологий, которые позволят использовать их повторно.

Нельзя не сказать, что возможно построение предприятий частично замкнутого цикла. Когда значительная часть ресурсов действительно обращается по замкнутому циклу, тогда как некоторые ресурсы, вовлекаемые в этот цикл, с течением времени выходят из него и аккумулируются некоторым способом. Сложные химические соединения, используемые во многих отраслях промышленности, восстанавливаются к первоначальному состоянию с очень большими затратами, делающими это финансово бессмысленным.

Исключение может представлять собой промышленное предприятие-гигант, которое использует огромную номенклатуру изделий, выполняет работы в самых различных отраслях производства. В этом случае возможна ситуация, когда отходы одного производства используются на других технологических цепочках. Возможно, что данный гигант будет полностью удовлетворять свои потребности в различных соединениях. При этом лишь очень незначительная часть ресурсов будет покидать его территорию в виде отходов.

Следовательно, для функционирования предприятия замкнутого цикла необходимо выполнять следующие требования [7–8]:

- абсолютно чистые ресурсы, поступающие на предприятие;
- использование химических соединений, необходимых при производстве, которые производятся на самом предприятии и повторно вовлекаются в производство или восстанавливаются;
- отсутствие различных видов транспортной тары, которую невозможно утилизировать на предприятии;
- формирование разнопланового производства, вовлекающего множество ресурсов в свою сферу деятельности.

Необходимо отметить, что в связи с глобализацией промышленных цепочек поставок экологический эффект снижения загрязнения при работе предприятия с замкнутым циклом может быть нивелирован процессами, происходящими в местах добычи необходимых ресурсов. Поступающее на предприятие вещество, приводя к снижению экологического вреда в месте работы предприятия, может приводить к многократному росту этого загрязнения в точке добычи ресурсов. В этом случае происходит лишь перераспределение экологического вреда с одной территории на другую.

Библиографический список

1. Пугач, С. Л. Организация развития знаний и навыков – важный фактор устойчивого развития АПК региона / С. Л. Пугач // Кадровый форум Черноземья. – 2016. – С. 93–95.
2. Дорохина, Е. Ю. Экономика замкнутых циклов: проблемы и пути развития / Дорохина Е. Ю., Харченко С. Г. // Экология и промышленность России. – 2017. – Т. 21, № 3. – С. 50–55.
3. Карпович, А. М. Будущее зеленой энергетики / А. М. Карпович // Современные технологии сельскохозяйственного производства. К 70-летию образования университета : сборник научных статей по материалам XXIV Международной научно-практической конференции, Гродно, 21 мая, 30 апреля, 14 мая 2021 г. : Экономика. Бухгалтерский учет. Социально-гуманитарные науки. – Гродно : ГГАУ, 2021. – С. 78–80.
4. Машукова, Б. С. Основные принципы цикличной экономики (экономика замкнутого цикла) / Б. С. Машукова // European Science. – 2016. – № 7 (17). – С. 14–16.
5. Ушачев, И. Г. Основные направления стратегии устойчивого социально-экономического развития АПК России / И. Г. Ушачев // АПК: Экономика, управление. – 2017. – № 6. – С. 4–24.
6. Руководство по химической безопасности и отходам / Е. Лобанов, Д. Чумакова, В. Степурко, [и др.]. – Мн.: Центр экологических решений, 2013. – 145 с.
7. Карпович, А. М. Использование биомассы как источника сырья / А. М. Карпович // Модернизация аграрного образования : сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно-практической конференции, Томск, 16 декабря 2022 г. – Томск-Новосибирск : Золотой колос, 2022. – С. 235–238.
8. Титов, В. А. Теоретические и практические аспекты реализации принципов экономики замкнутого цикла / В. А. Титов, О. Л. Морозов // На страже экономики. – 2019. – № 3 (10). – С. 38–44.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. Химия и химическая технология

Абурова В. А. О влиянии энергетического воздействия на прочностные характеристики минерального сырья.....	3
Алексеев Д. А., Вахрушева Е. Д., Низамов И. Д., Тришин Ю. Г. Реакция О,О-дитерпенилдитиофосфорных кислот с 30-бром-3,28-О,О-бисацетатом бетулина как способ получения новых биологически активных веществ	6
Анисимова О. С., Демьянцева Е. Ю., Смит Р. А. Изменение свойств целлюлозного материала при ферментно-щелочной обработке.....	9
Астапкович А. В., Николаева А. Д. Адсорбция трибутилфосфата из водных растворов на рисовой шелухе и продуктах ее пиролиза и газификации	11
Буранбаева М. М. Разработка носителей для катализаторов пиролиза углеводородного сырья.....	13
Девизорова М. А., Лоренцсон А. В. Взаимодействие компонентов бумажной массы вблизи изоэлектрической точки карбоната кальция.....	16
Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Войтов И. В., Мохорт М. С. Перспективы использования отечественной сырьевой базы для получения фосфорсодержащих минеральных удобрений	20
Дюняшева Э. Э., Евдокимова А. И., Давытов Н. А., Анисимова Н. А. Изучение процесса алкилирования С-алкилзамещенного 1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена	23
Жагорина М. О., Кучумов И. В., Китимбо Д., Шафеева М. В., Тришин Ю. Г. Синтез ментиламида бетулоновой кислоты	26
Ивашкин В. А., Сухбатуллоева М. И., Иванова М. Е., Анисимова Н. А. N-функционализация 1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диена активированными алкенами.....	29
Исмагилова Д. Э., Логинов С. В. Определение состава полигонного фильтрата современными методами анализа	32
Коробко А. И., Липовский А. Д. Исследование характеристик железных катализаторов синтеза аммиака.....	36
Кузнецов В. В., Шлыков Н. А., Александрова Т. Н. Физико-химические критерии оценки эффективности технологий флотационной очистки бумаги	39
Кузьмина А. В., Алексеев А. А., Бразовская Е. Ю. Разработка геополимерных матриц с клиноптилолитом для безопасного хранения радиоактивных отходов	42
Левицкий И. А., Дяденко М. В., Струнец С. В. Лантаносодержащие биоцидные глазури для керамогранита	45
Лысенков А. Е., Шафеева М. В., Тришин Ю. Г. Получение солей бетулиновой кислоты.....	48

Люблянова В. А. Современные направления исследований в области извлечения меди из хвостов обогащения и техногенного сырья	51
Мазурик Д. И., Дягилева А. Б. Сточные воды как сырье для получения целевых композиций	54
Мазухина С. И., Максимова В. В., Дрогобужская С. В. Влияние параметров азотнокислого выщелачивания и снижения вязкости на извлечение РЗЭ из хвостов обогащения	56
Михайлов В. В., Мелькова Д. А., Анисимова Н. А. Взаимодействие С-алкилзамещенных тетраазациклотетрадека-(октадека-, докоза-) диенов с галогенангидридами карбоновых кислот как метод синтеза ацилпроизводных дiazеина, diaзонина, diaзациклоундекана.....	60
Моргунова О. В., Павлова У. Н., Павлова Е. Ю., Белаев А. П. Изменение порогов коагуляции и размеров частиц золя иодида серебра под действием переменного электромагнитного поля с частотой 1 МГц	63
Мохорт М. С. , Трибуш Н. А., Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н. Очистка экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом с получением кормовых фосфатов аммония.....	66
Назимова В. В., Симонова Е. И., Дубовый В. К. Влияние технологических параметров низкотемпературной щелочной обработки на свойства волокнистых полуфабрикатов	69
Парих К. А., Аликина Ю. А. Получение многофункционального сорбента для удаления различных загрязняющих веществ.....	72
Плянина В. Е., Рыбаков М. В. Разработка способов утилизации «тяжелых жидкостей» с получением технических солей цинка	74
Прохорова Е. О. Направленное регулирование поверхностных свойств угольных шламов для повышения эффективности их флотации	76
Рудаков А. С., Александрова Е. А., Кудрявцева Е. И., Литвинов И. А., Тришин Ю. Г. Молекулярная структура бис- α -гидроксифосфорильных соединений, полученных на платформе салицилового альдегида	79
Соков А. Е., Петрова Ю. А., Деркачева О. Ю., Липин В. А. Свойства полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты, алифатических диаминов и аллилбромидов	82
Соколов А. А., Плянина В. Е., Тараторина К. Д., Севастьянова А. Д. Перспективный способ разделения смесей растворимых солей натрия и калия	85
Сутайкин А. С., Ермошина В. С., Демьянцева Е. Ю. Карбоксиметилцеллюлоза из различных древесных волокнистых полуфабрикатов	88
Трофимов Д. С. Обзор и анализ исследований в области перспективной технологии компрессионного размола	90
Фадин А. Ф., Липин В. А. Получение электропроводящей адгезивной пленки.....	93

Черкасова А. В., Голубев Е. К., Глебова А. А., Анисимова Н. А. Особенности взаимодействия 1-бром-1-нитро-3,3,3-трифтор(хлор)пропенов с нингидрином и пролином	95
Шидловский Т. Д., Конев Н. В. Применение методов глубокого обучения для прогнозирования эффективности систем доставки лекарств на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	99
Ширин О. И., Петрова М. Г., Григорьева П. А., Тараченкова М. Н., Петрова Ю. А., Липин В. А. Лабораторные исследования отбелки сульфатной целлюлозы с использованием генератора диоксида хлора EMEC LOTUS EASY	103
Яковлев А. В., Севастьянова А. Д. Исследование фазового состава бемитного сырья для приготовления сферических катализаторов риформинга.....	105

Секция 2. Промышленная экология

Балданов Н. В., Антонов И. В. Оценка целесообразности внедрения способа утилизации отходов на рыбоперерабатывающем предприятии	107
Блинов С. А., Левитский А. М., Волокитина Е. В., Голубков Н. А. Перспективы применения защитных покрытий для повышения экологичности металлургических производств	113
Карпович А. М. Предприятия агропромышленного комплекса как источник загрязнения биосферы	116
Левицкий А. Д., Шанова О. А. Мероприятия по обращению с отходами судов, вышедших из эксплуатации.....	119
Наумова С. Ю., Рыжиков В. А. Исследование влияния сжигания твердого биотоплива на величину образования парниковых газов	122
Тарасова Е. Д. Анализ существующих методов обращения с отходами нефтесодержащих шламов.....	125
Третьякович А. С. Сравнение эффективности очистки поверхностных сточных вод от формальдегида методом сорбции	128

Секция 3. Экологическая безопасность

Артамонов И. С., Александрова Т. Н. Критерий оценки качества топливных брикетов	130
Гаптрахманова З. А., Романова С. М., Мадякина А. М. Подход к получению из осадков сточных вод органического удобрения для культивирования декоративных культур.....	133
Еременко Д. К. Исследование синоптических факторов, влияющих на пожарную опасность в лесах Иркутской области	136
Колобухова М. Д., Антонов И. В. Мониторинг экологического состояния системы Суздальских озер по гидрохимическим и гидробиологическим показателям.....	139

Пилецкая А. С., Ленивец П. И., Дягилева А. Б., Смирнова А. И. Исследование ионообменных свойств листового опада по отношению к ионам железа (III).....	143
Сазонова Е. В. Оценка токсичности строительных отходов при сносе многоквартирных домов.....	146
Слуцкая А. П., Дягилева А. Б. Биотестирование локальных сточных вод как инструмент регулирования нагрузки на СБО	149
Терентьев Д. А., Дягилева А. Б. Оценка эмиссии загрязняющих веществ в процессе нанесения никелированного покрытия	152
Шадрина С. С., Езвенкова П. Г. Исследование химического состава отходов, образующихся после химической полировки хрусталя	155
Шокурова Г. П., Романова С. М., Мадякина А. М. Лабораторный опыт выращивания декоративных культур в почвосмеси на основе компоста из осадков сточных вод с использованием фосфорного удобрения.....	157
Щербакова В. А., Сибирцев В. С., Глебов С. Н., Синиченко Е. К., Евгенова К. И., Радин М. А. Система потенциометрического биотестирования в применении к оценке влияния ионов щелочноземельных металлов на жизнедеятельность микроорганизмов	160

Секция 4. Техносферная безопасность

Авраменко М. Ю., Сибирцев В. С., Глебов С. Н., Уткина Ю. И., Анистратенко В. Е. Система кондуктометрического биотестирования в применении к оценке влияния ионов переходных металлов на жизнедеятельность микроорганизмов.....	163
Лаврик В. В. О необходимости создания метрологической службы в составе Ростехнадзора	166
Лаптева Н. А., Шанова О. А. Ликвидация последствий аварийных выбросов хлорида водорода	171
Меркула Л. Н., Блатцева К. Д., Морева Ю. Л. Исследование оптимальных условий доочистки питьевой воды после углевания.....	181
Моисеев С. А., Морева Ю. Л. Разработка мероприятий по защите водных объектов при производстве целлюлозы из соломы злаковых	184
Тарасова Д., Порохненко К. А., Киселевич М. А. Разработка технологии плавки филамента для 3D-принтеров на основе вторичных полимеров	182
Хазова М. С. Оборудование хранения жидкого аммиака и методы предотвращения его разлива	184

Секция 5. Экологические проблемы замкнутого цикла

Казаков Е. С., Пашкевич М. А. Способы утилизации высокоминерализованных рассолов на горнодобывающих предприятиях.....	187
Карпович А. М. Экология замкнутого цикла как проблема.....	190

МАТЕРИАЛЫ
VI Всероссийской научно-практической конференции
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ
И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ»

2025

Редактор и корректор Д. А. Романова
Технический редактор М. Д. Баранова

Научное электронное издание сетевого распространения

Системные требования:
электронное устройство с программным обеспечением
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 30.12.2025 г. Рег. № 5031/25

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.