

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

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

**Том XXXVII**

**№ 3**

Москва  
2023

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

Рецензент:  
Российский химико-технологический университет  
имени Д. И. Менделеева

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVII,  
У78 № 3 (263). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 65с.

В сборнике "Успехи в химии и химической технологии" опубликованы статьи по актуальным вопросам в области теории и практики устойчивого развития в рамках МКХТ-2023.

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на научно-практической конференции «Образование и наука для устойчивого развития».

Сборник находится в открытом доступе, научные статьи включены в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ) на платформе Elibrary.ru.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## Секция «Окружающая среда и устойчивое развитие»

Гордова А.Ф., Манаева А.Р., Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р. Необходимые действия при ликвидации аварий с утечками и разливами ациклических хлорсодержащих органических соединений .....	6
Завьялова А.Д., Кузнецов В.А. Локальные зоны с повышенным содержанием примесей в воздухе городов .....	9
Похвалитова А.А., Гайдукова А.М. Очистка водных растворов от фторид-ионов с помощью электрохимически модифицированного углеродного сорбента .....	13
Харитонов А.Э., Пищаева К.В., Мурадян С.А. Анализ производства и использования гидропонных растворов с применением микроэлементов в хелатирующей форме .....	16

## Зелёная химия для устойчивого развития – от фундаментальных принципов к новым материалам

Абрамова Е.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И. Особенности влияния добавок аргинина и аргинина гидрохлорида на свойства образующихся криогелей поливинилового спирта .....	20
Егорова А.Н., Жегучева Ю.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе «ионная жидкость (диметилфосфат <sup>-1</sup> – три- <i>n</i> -бутилметилфосфония <sup>+1</sup> ) – элементная сера» .....	23
Калашникова В.М., Элинсон М.Н. Синтез замещенных 2-амино-4 <i>H</i> -хроменов .....	26
Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г. Идентификация структуры серосодержащих полимеров, полученных методом обратной вулканизации методом MALDI-TOF .....	29
Поспелов Е.В., Сухоруков А.Ю. Каталитическая восстановительная циклизация оксимов 1,5-дионов в пиперидины .....	33
Савина Ю.В., Рыжова А.С., Колосова О.Ю., Лозинский В.И. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных с добавками гидроксипролина .....	36
Тарасова Н.П., Костин Е.М., Занин А.А., Кривобородов Е.Г. Полимеризация элементного фосфора под действием пучка ускоренных электронов .....	39

Татосян Г.К., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.

О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  .....43

Татосян Г.К., Мокрушин И.А., Плотко И.И., Бушуев Н.Н.

О возможности абсорбции РЗЭ матрицей  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  .....46

### **«Социально-экономические аспекты устойчивого развития»**

Малкова Е.П., Хачатуров-Тавризян А.Е.

Совершенствование системы управления отходами потребления для обеспечения устойчивого развития .....50

Малькевич А.В., Молчанова Я.П.

Анализ внедрения российскими угледобывающими компаниями наилучших доступных технологий в целях минимизации негативного воздействия на окружающую среду.....53

Николаева М.А., Гоманова С.О.

Стратегии утилизации одежды (на примере практик обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева).....56

### **Materials for Energy Production, Conversion and Storage**

Абанина А.В., Стюф Э.А., Абакумов А.М.

Синтез  $\text{LiFePO}_4$  методом распылительной сушки с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента: достижения в технологиях устойчивого хранения энергии .....60

**«Окружающая среда и устойчивое развитие»**

УДК 504.054

Гордова А.Ф., Манаева А.Р., Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.

Необходимые действия при ликвидации аварий с утечками и разливами ациклических хлорсодержащих органических соединений

Гордова Анна Фирсовна, к.х.н., доцент, доцент кафедры химии и материаловедения, a.gordova@amchs.ru

Манаева Алина Рамзиловна, к.т.н., доцент кафедры химии и материаловедения.

Булкин Сергей Александрович, преподаватель кафедры химии и материаловедения.

Шарифуллина Лилия Ринатовна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и материаловедения

ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России»,

Россия, 141435, Московская область, г. Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, стр.1А

*В статье рассмотрены необходимые действия при аварийных ситуациях, связанных с разливами, утечками, ациклических хлорсодержащих органических соединений: хлорэтена (винилхлорида), тетрахлорэтилена, 3-хлорпроп-1-ена (хлористого аллила). Эти соединения относятся к разным классам и подклассам транспортной опасности, поэтому необходимые действия при авариях отличаются. Продукты горения этих соединений характеризуются низкими гигиеническими показателями. Поэтому решение о ликвидации масштабных разливов сжиганием должно учитывать возможность быстрой эвакуации населения.*

*Ключевые слова: ациклические хлорорганические соединения (ХОС); разливы ХОС; продукты горения ХОС, транспортная опасность ХОС.*

**Necessary actions in the elimination of accidents with leaks and spills of acyclic chlorine-containing organic compounds**

Gordova A.F., Manaeva A.R., Bulkin S.A., Sharifullina L.R.

Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki, Russian Federation

*The article discusses the necessary actions in emergency situations associated with spills, leaks, acyclic chlorine-containing organic compounds: chloroethene (vinyl chloride), tetrachloroethylene, 3-chloroprop-1-ene (allyl chloride). These compounds belong to different classes and subclasses of transport hazard, so the necessary actions in case of accidents are different. The products of these compounds burning are characterized by low hygienic indicators. Therefore, the decision to eliminate large-scale spills by incineration should take into account the possibility of rapid evacuation of the population.*

*Key words: acyclic organochlorine compounds (OCCs); spills of OCCs; products of burning, transport hazard of OCCs.*

### Введение

Ответственное потребление и производство – цель 12 из 17 целей, принятых всеми государствами-членами ООН в составе Повестки дня в области устойчивого развития на период до 2030 года [1]. Очевидно, что между производством и потреблением есть еще транспортировка грузов различными способами и хранение. Эффективным обеспечением организации движения материальных ресурсов занимается логистика. Ответственная логистика (как и ответственные производство и потребление) должна отвечать интересам устойчивого развития.

Необходимость в транспортировке многих органических соединений может приводить к авариям или чрезвычайным ситуациям, сопровождающимся их выбросом или разливом.

Цель работы сравнить необходимые действия при ликвидации аварий, связанных с разливом ациклических хлорсодержащих органических соединений (ХОС) при транспортировке по железной дороге.

### Экспериментальная часть

Наиболее масштабные производства ациклических ХОС – производства хлористого аллила (3-хлорпроп-1-ена), тетрахлорэтилена и винилхлорида (хлорэтена) [2]. Эти вещества по классификации ООН относятся к опасным грузам.

ООН разработаны Рекомендации по перевозке опасных грузов [3].

В Российской Федерации для перевозок опасных грузов по железной дороге разработаны Аварийные карточки [4]. В аварийной карточке указываются наименование груза, номер, присвоенный ООН для осуществления международных перевозок, классификационный шифр, основные свойства и виды опасности, средства индивидуальной защиты, необходимые действия (общего характера, при утечке, разливе и россыпи, при пожаре), нейтрализация, меры первой помощи. Аварийные карточки могут быть групповыми и индивидуальными. В групповые карточки вносятся опасные грузы с близкими показателями транспортной опасности и со схожим характером необходимых действий при ликвидации последствий аварийных ситуаций.

Для действий в чрезвычайных ситуациях разработаны «Наставление по организации управления и оперативного (экстренного) реагирования при ликвидации чрезвычайных ситуаций» [5].

В Таблице 1 собраны основные показатели классификации винилхлорида, тетрахлорэтилена и хлористого аллила и одного из продуктов их горения (фосгена) для перевозок опасных грузов. Эти вещества относятся к разным классам опасных грузов.

Таблица 1. Основные показатели классификации опасных грузов

№	Наименование	№ ООН [3,4]	Класс, подкласс [3]	№ Аварийной карточки [4]	Классификационный шифр [4]
1	Винилхлорид стабилизированный	1086	2.1 Воспламеняющиеся газы	205	2112
2	Хлористый аллил	1100	3 Легко воспламеняющиеся жидкости	312	3021
3	Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	1897	6.1 Токсичные вещества	605	6113
4	Фосген	1076	2.3 Токсичные газы	203	2342

Классификационный шифр – численный код, характеризующий транспортную опасность груза.

Сопоставление необходимых действий при утечке, разливе и россыпи, при пожаре и для нейтрализации веществ, занесенных в Аварийные карточки (Таблица 1), показывает, что сжигание возможно

- при ликвидации интенсивных утечек воспламеняющихся газов (Аварийная карточка №205, винилхлорид), когда возможно поджечь выходящий газ и позволить выгореть под контролем водяных струй по согласованию со специалистами пожарной охраны и (или) специалистами МЧС; при этом должны быть обеспечена эвакуация населения с учетом направления движения токсичных продуктов;
- для нейтрализации легко воспламеняющихся жидкостей (Аварийная карточка №312, хлористый аллил) и предотвращения попадания вещества в грунтовые воды (предлагается выжигание

территории (отдельных очагов) с последующим перепаживанием).

В других случаях для рассматриваемых веществ поджигание не предусмотрено. Удаление сжиганием токсичных веществ (карточка 605, тетрачлорэтилен) не обсуждается. Во всех случаях необходимо избегать попадание загрязняющих веществ в водоемы, канализацию, грунтовые воды, загрязненный грунт должен быть удален.

В Таблице 2 приведены значения гигиенических нормативов для рассматриваемых веществ и продуктов их горения. Горение ХОС в стандартных условиях приводит к образованию диоксинов, что снижает значение среднесуточного ПДК (ПДК<sub>сс</sub>) в атмосферном воздухе городских и сельских поселений на 9 порядков.

Таблица 2. Значения гигиенических нормативов для некоторых хлорорганических соединений

Вещество	Гигиенический норматив (наименование) в атмосферном воздухе	Гигиенический норматив (значение)	Источник
Хлористый аллил	ПДК <sub>сс</sub> , мг/м <sup>3</sup>	0,01	[6]
Тетрахлорэтилен	ПДК <sub>сс</sub> , мг/м <sup>3</sup>	0,06	[6]
Винилхлорид	ПДК <sub>сс</sub> , мг/м <sup>3</sup>	0,04	[6]
Диоксины/в пересчете на 2,3,7,8-тетрахлордибензо-1,4-диоксин/ (2,3,7,8-ТХДД)	ПДК <sub>сс</sub> , пг/м <sup>3</sup>	0,5	[6]
Карбонилхлорид (фосген)	ОБУВ, мг/м <sup>3</sup>	0,003	[6]

Существующие технологии и рекомендации по ликвидации аварий с разливом органических веществ включают возможность применения сорбционного процесса [4,5] – процесса, посредством которого органические соединения (в том числе ХОС) физически или химически притягиваются к поверхности твердого материала, называемого сорбентом. Этот процесс включает переход загрязняющих веществ из жидкой фазы в твердую, где они адсорбируются и удерживаются сорбентом. Сорбент может быть природным или синтетическим материалом, таким как активированный уголь, цеолиты, глинистые минералы и силикагели, среди прочего. Удаление органических веществ путем сорбции стало популярным методом очистки сточных вод, очистки питьевой воды и восстановления окружающей среды [7-9]. Достоинства этого метода: простота, дешевизна и высокая эффективность при удалении широкого спектра органических загрязнителей. Однако эффективность сорбции зависит от различных факторов, таких как

свойства сорбента, концентрация и природа загрязнителя, pH раствора.

Сорбенты представляют собой материалы, способные избирательно сорбировать и удерживать в структуре сетей пор вещество за счет физических и химических взаимодействий. Многоплановые исследования по сорбции органических соединений проведены на углеродных материалах и силикагелях [10]. Свойства углеродных сорбентов как материалов можно комбинировать. Это позволяет получать материалы с требуемыми параметрическими характеристиками [11].

В действующих методических рекомендациях по ликвидации разливов аварийно химически опасных веществ указано, что сорбенты целесообразно использовать в количестве, в 4 раза превышающем массу сорбируемого вещества [12]. Анализ литературных источников и экспериментальные исследования показали, что максимальное отношение массы сорбента к массе сорбируемого вещества без

потери сорбционной способности составляет около 2:1 [12]. Данное соотношение связано с максимальной поглощающей способностью материала, определяемой из условий эксперимента. Фактически возможность снижения рекомендуемого соотношения позволит повысить экономическую эффективность применяемых сорбентов в ликвидации разливов без потерь снижения до минимально возможного уровня воздействия поражающих факторов.

Вагон грузовой емкостью 120 м<sup>3</sup> (при заполнении на 90%) вмещает около 60 т сорбента. Такого количества сорбента достаточно для ликвидации разлива 30 т органического соединения. Такого количества сорбента не достаточно для ликвидации крупномасштабного разлива, когда с рельсов сходит несколько цистерн с органическими веществами, но для ликвидации разлива объемом около 1 цистерны такого количества сорбента достаточно.

### Заключение

Итак, при аварийных утечке и разливах хлорсодержащих органических соединений применяется сжигание выходящих газов под контролем водяных струй и выжигание территории с целью предотвращения попадания ХОС в грунтовые воды при условии обеспечения безопасности населения. При масштабном разливе хлорорганических соединений необходимо помнить об образовании продуктов горения с чрезвычайно низкими гигиеническими нормативами и решать вопрос сжигания в каждом конкретном случае в зависимости от возможности быстрой эвакуации населения из зоны чрезвычайной ситуации. В железнодорожный состав с вагонами и цистернами для перевозки хлорсодержащих органических соединений рекомендуется добавлять вагон с сорбентом. В случае возникновения аварийной ситуации это позволит быстро ликвидировать разлив.

### Список литературы

1. 17 целей для преобразования нашего мира [Электронный ресурс] // Цели в области устойчивого развития. – URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/> (дата обращения: 25.05.2023)
2. Демина, Т. Я. К проблеме утилизации отходов химических технологий на примере производства хлорорганических соединений / Т. Я. Демина, Л. Р. Шаяхметова // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – № 10-2(48). – С. 10-13. – EDN JVGKSZ.
3. Рекомендации по перевозки опасных грузов. Типовые правила [Электронный ресурс] // URL: [https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/unrec/rev21/ST-SG-AC10-1r21r\\_Vol1\\_WEB.pdf](https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/unrec/rev21/ST-SG-AC10-1r21r_Vol1_WEB.pdf) (дата обращения: 25.05.2023)
4. Аварийные карточки на опасные грузы, перевозимые по железным дорогам СНГ, Латвийской Республики, Литовской Республики, Эстонской Республики (утв. СЖТ СНГ, протокол от 30.05.2008 N 48) (ред. от 22.11.2021) [Электронный ресурс] // Законы, кодексы и нормативно-правовые акты Российской Федерации. – URL: <https://legalacts.ru/doc/avariinye-kartochki-na-opasnye-gruzy-perevozimye-po/> (дата обращения: 25.05.2023)
5. Наставление по организации управления и оперативного (экстренного) реагирования при ликвидации чрезвычайных ситуаций // Законы, кодексы и нормативно-правовые акты Российской Федерации [Электронный ресурс] // Законы, кодексы и нормативно-правовые акты Российской Федерации. – URL: <https://legalacts.ru/doc/nastavlenie-po-organizatsii-upravleniya-i-operativnogo-ekstrennogo-reagirovaniya-pri-likvidatsii-chrezvychajnykh-situatsiy/> (дата обращения: 25.05.2023)
6. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» / URL: <https://fsvps.gov.ru/sites/default/files/npa-files/2021/01/28/sanpin1.2.3685-21.pdf> (дата обращения: 3.04.2023)
7. Myrzaliev, S. K. Study of the possibility of using zeolite and diatomite in the treatment of oil - contaminated wastewater / S. K. Myrzaliev, Zh. T. Bagasharova, Sh. K. Akilbekova // Комплексное использование минерального сырья. – 2022. – No. 3(322). – P. 33-42. – DOI 10.31643/2022/6445.26. – EDN THCTSU.
8. Беляева О.В., Тимошук И.В., Горелкина А.К., Гора Н.В., Костянов В.А. Об адсорбции азотсодержащих органических веществ модифицированными углеродными сорбентами // В сборнике: Перспективы интеграционных процессов и поиск инновационных решений. сборник статей международной научной конференции. Санкт-Петербург, 2023. С. 11-12.
9. Адсорбция хлор- и кислородсодержащих загрязняющих веществ из сточных вод активными углями / А. К. Горелкина, И. В. Тимошук, Н. С. Голубева [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 4. – С. 28-37. – DOI 10.25750/1995-4301-2022-4-028-037.
10. Сузовикин Ю.В. Применение новых углерод-углеродных сорбентов для очистки технологических растворов от органических примесей в гидрометаллургии кобальта / Ю. В. Сузовикин, В. А. Лихолобов, В. В. Сергеев, И. В. Макаров // Химия твердого топлива. – 2014. – № 6. – С. 47. – DOI 10.7868/S0023117714060085.
11. В. М. Мухин, Н. В. Королев. Получение и исследование активных углей с высокой объемной микропористостью // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина, Москва, 18–22 октября 2021 года. – Москва: ФГБУ науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2021. – С. 74-75.
12. Булкин С.А. Зависимость скорости сорбции от характеристик углеродных сорбентов, применяемых при ликвидации разливов хлорсодержащих веществ // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2022. Т. 11. № 2 (58). С. 98-102.



УДК 504.3.054:504.064.36+546.174

Завьялова А.Д., Кузнецов В.А.

Локальные зоны с повышенным содержанием примесей в воздухе городов

Завьялова Анна Денисовна – студент; [anutikumka@gmail.com](mailto:anutikumka@gmail.com).

Кузнецов Владимир Алексеевич – д.т.н., профессор кафедры;

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

*В статье представлена информация о возможности образования локальных зон с повышенной концентрацией примесей и способе их обнаружения на территории города с помощью метода пассивной дозиметрии. Разрабатываемый в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева метод контроля состояния воздуха основан на процессе молекулярной диффузии примесей через ламинарный слой воздуха вблизи поверхности сорбента. Этот метод позволяет определить значение средней за период экспозиции пробоотборника концентрации примеси в точке контроля. Использование данного метода при оценке загрязнения атмосферного воздуха в районе общежития Российского химико-технологического университета в Тушино позволило установить, что в воздухе городов происходит образование устойчивых локальных зон с повышенной концентрацией диоксида азота.*

*Ключевые слова: воздух в городах, распределение примесей, неравномерность изменений, локальные зоны, метод контроля.*

### **Local areas with a high concentration of impurities in the air of cities**

Zavyalova A.D., Kuznetsov V.A.

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

*The article presents information about the possibility of formation of local zones with an increased concentration of impurities and the technique for their detection in the city using the method of passive dosimetry. The technique developed at Mendeleev University of Chemical Technology of Russia is based on the process of molecular diffusion of impurities through a laminar air layer near the sorbent surface. This method can be used to determine the value of the average concentration of impurity in the control point during the sampler exposure period. The use of this method in the assessment of atmospheric air pollution in the vicinity of the dormitory of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia in Tushino has allowed to establish that in the air there are stable local zones with an increased concentration of nitrogen dioxide.*

*Key words: urban air, distribution of impurities, irregularity of changes, local zones, control method.*

### **Введение**

Чистый воздух — одно из главных условий здоровья человека. В то же время, по данным отчёта Всемирной организации здравоохранения "О качестве воздуха" на 2022 год, 99% городского населения мира дышит загрязненным воздухом [1].

С заботой о здоровье людей, численность которых в городах продолжает увеличиваться, связана и одна из задач одиннадцатой цели устойчивого развития Организации Объединённых Наций "Обеспечение открытости, безопасности, жизнестойкости и экологической устойчивости городов и населенных пунктов" [2]. Достижение этой цели невозможно без надёжного контроля за состоянием атмосферного воздуха в городах. Такой контроль принято осуществлять на стационарных станциях мониторинга, расположенных на различных участках городов. Однако количество таких станций ограничено. В то же время характерные особенности городской застройки, такие как изменение рельефа местности, неоднородность физико-химических свойств поверхности, наличие стационарных и подвижных источников тепла и загрязнения воздуха приводят, как известно, к появлению в городах локальных участков, незначительно отличающихся

друг от друга по климатическим параметрам [3, 4]. Наблюдаемые при этом локальные изменения направления и скорости движения воздушных масс могут привести к неравномерному вертикальному и горизонтальному распределению поступающих в воздух примесей. В городах может происходить образование локальных зон с повышенным содержанием примесей. Выявлению возможности образования таких зон и посвящена данная работа.

### **Методика исследований**

Для определения возможности присутствия на территории города локальных зон с повышенной концентрацией примесей использовался метод пассивной дозиметрии, разрабатываемый в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева [5].

В основе действия метода лежит молекулярная диффузия определяемого вещества к поверхности сорбента. Процессы молекулярной диффузии описываются законом Фика, согласно которому масса вещества, переносимого в процессе молекулярной диффузии в единицу времени через единицу поверхности, пропорциональна градиенту концентраций этого вещества [5].

Одной из особенностей предлагаемого метода определения загрязнения воздуха является то, что поглощающая поверхность сверху защищена водо- и воздухонепроницаемым материалом. Поэтому газообразные примеси и мелкодисперсные аэрозоли, подверженные броуновскому движению, достигают поглощающей поверхности только с одной стороны, проходя через тонкий слой воздуха в процессе молекулярной диффузии (рис. 1) и полностью поглощаются сорбентом.

Поток примеси, осаждающейся на поверхность сорбента, в процессе сухого осаждения зависит от конструкции пробоотборника, метеорологических условий, концентрации примеси, а также от природы сорбирующего материала и примеси. Для определения концентрации примесей в воздухе в данной работе использовались поглотители типа бейджа (рис. 1).

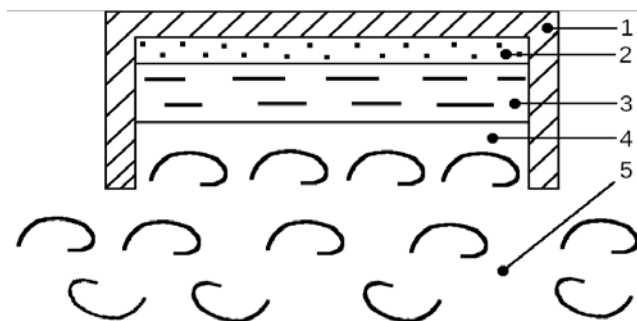


Рис. 1. Профиль пробоотборника и структура воздушных потоков: 1 — корпус пробоотборника, 2 — поглотитель, 3 — диффузионный слой, 4 — турбулентный пограничный слой, 5 — наружный турбулентный слой.

Разработанные нами пробоотборники отличаются простотой конструкции и обслуживания, компактностью, а также небольшой стоимостью. Пробоотбор можно проводить в различные времена года. Наличие граничных стенок пробоотборников препятствует попаданию атмосферной влаги на сорбционную поверхность. Непроницаемый купол и стенки защищают поглотитель от попадания влаги и пыли, а газообразные примеси и мелкодисперсные аэрозоли в процессе молекулярной диффузии достигают поглощающей поверхности только с нижней части поглотителя и поглощаются сорбентом.

В качестве сорбента в наших экспериментах использовалась фильтровальная бумага, пропитанная соответствующим раствором. Пропитка фильтровальной бумаги раствором на щелочной основе (0,5 н раствор NaOH в 50% растворе этанола и 0,5% глицерина) позволяет одновременно определять интенсивность поглощения таких примесей, как соединения серы, азота, фтора, хлора.

После экспозиции сорбированные примеси в лаборатории переводятся в водный раствор. Определяется концентрация соответствующей примеси в полученном растворе, и рассчитывается

масса сорбированного соединения. Отношение массы поглощенной примеси к времени экспозиции позволяет определить интенсивность процесса сухого осаждения для данного поглотителя (1).

$$Q_{i,j} = M_{i,j} / S * \tau, \quad (1)$$

где,  $Q_{i,j}$  – интенсивность поглощения примеси в единицах массы  $i$ -го вещества, связанного с сорбентом, за единицу времени в  $j$ -той контрольной точке,  $\text{мкг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ ,

$M_{i,j}$  – масса поглощенной  $i$  примеси в  $j$  контрольной точке,  $\text{мкг}$ ,

$S$  – площадь сорбента,  $\text{м}^2$ ,

$\tau$  – время экспозиции,  $\text{час}$ .

Полученные значения интенсивности поглощения пропорциональны средней за период экспозиции концентрации примесей в атмосферном воздухе, а их связь с контрольными точками, в которых проводилось измерение, позволяют определить участки с повышенным содержанием примесей в воздухе. При необходимости именно на этих участках следует организовывать специальные наблюдения за состоянием биотических и абиотических компонентов окружающей среды.

Для перехода от интенсивности поглощения примесей к средней за период экспозиции концентрации примеси в данной точке контроля предлагается использовать пересчетный коэффициент (2).

$$C_{i,j} = Q_{i,j} / K, \quad (2)$$

где  $C_{i,j}$  – значение средней за период экспозиции концентрации  $i$ -той примеси в  $j$ -той точке контроля,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ,

$K$  – пересчетный коэффициент,

$Q_{i,j}$  – интенсивность поглощения  $i$ -той примеси в  $j$ -той точке контроля,  $\text{мкг}/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ .

Значение этого коэффициента определяется конструктивными особенностями пробоотборника, влияющими на толщину слоя молекулярной диффузии, образующегося вблизи поверхности сорбента, и метеорологическими условиями в период экспозиции пробоотборника. Для однотипных по конструкции пробоотборников, расположенных на территории с близкими значениями температуры и давления, этот коэффициент для всех точек контроля в конкретный период экспозиции можно считать постоянным. Поэтому достаточно в одной из контрольных точек в данный период экспозиции, одновременно с определением интенсивности поглощения примеси, провести определение средней за период экспозиции концентрации примеси динамическим методом и рассчитать пересчетный коэффициент для данного вещества. Это позволит оценить значение концентрации примесей во всех контрольных точках за данный период экспозиции.

Одной из основных примесей, поступающих в воздух, с учётом массы выбросов и их токсичности, как известно, являются соединения азота, в частности, диоксид азота. По этой причине в данной работе для определения возможности накопления примесей в локальных зонах в качестве определяемой примеси был выбран диоксид азота. Эксперименты

проводились в городе Москва в районе Северное Тушино на территориях, расположенных рядом с общежитием Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в осенний, зимний и весенний периоды 2022 — 2023 годов. Основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха данного микрорайона вносят выбросы автомобильного транспорта, а также выбросы двух районных тепловых станций. Содержание примесей, сорбированных в процессе экспозиции пробоотборников, определялось методом ионной хроматографии в Центре коллективного пользования Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

### Результаты и их обсуждение

Для изучения вертикального распределения диоксида азота в жилой зоне было выбрано здание общежития Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева по адресу ул. Вилиса Лациса, 23 к. 1. Пробоотборники размещались на высоте 1, 4, 8, 12, 16 и 20 этажей.

Как видно из результатов, представленных на рисунке 2, концентрация диоксида азота вблизи высотных зданий может изменяться крайне неравномерно. С увеличением высоты над уровнем земли содержание диоксида азота уменьшалось до определенной высоты, а при дальнейшем подъеме — увеличивалось вплоть до высоты 20 этажа (рис. 2).

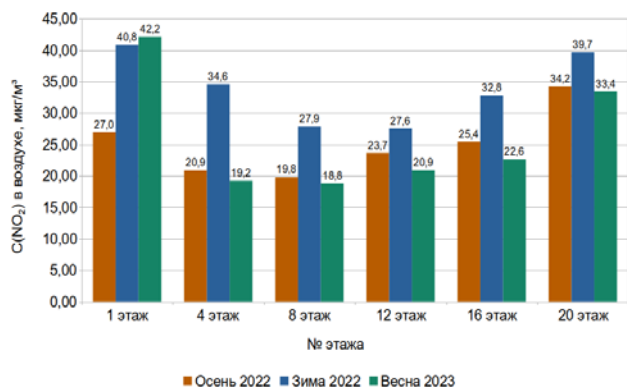


Рис. 2. Среднее содержание  $\text{NO}_2$  в воздухе вблизи здания общежития Российского химико-технологического университета на различной высоте в различные периоды года.

Для изучения горизонтального распределения диоксида азота в жилой зоне пробоотборники во все периоды наблюдения размещались вдоль Туристской улицы. Контрольные точки были расположены на расстоянии 200, 300, 400, 500 м по мере удаления от общежития Российского химико-технологического университета.

Как видно из представленных данных (рис. 3), содержание диоксида азота в приземном слое воздуха во все периоды экспозиции менялось крайне неравномерно. Наибольшее значение концентрации диоксида азота во все 3 периода было зафиксировано в 1 точке наблюдения. При удалении от этой

контрольной точки всего на 100 метров концентрация диоксида азота в воздухе резко снижалась, а затем возрастала.

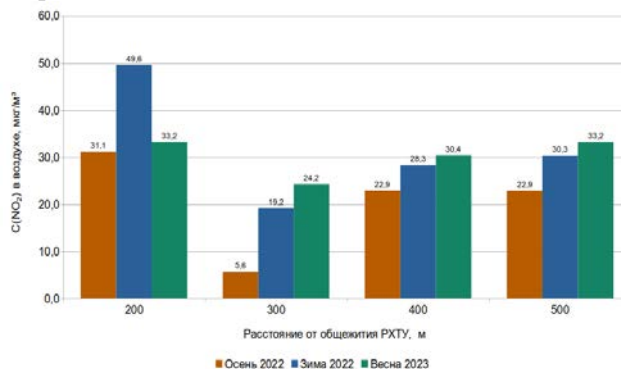


Рис. 3. Среднее содержание  $\text{NO}_2$  в приземном слое воздуха при удалении от общежития Российского химико-технологического университета по Туристской улице в различные периоды года.

Для контроля загрязнения атмосферного воздуха на озеленённых участках городской территории был выбран Алешкинский лес, в котором поглотители вывешивались на расстоянии 100, 250, 400, 550, 700, 850 м по мере удаления от Московской кольцевой автомобильной дороги.

Во все периоды наблюдения вновь зафиксировано крайне неравномерное изменение содержания диоксида азота в воздухе (рис. 4). Так, при удалении от Московской кольцевой автомобильной дороги от 100 до 250 м, происходило увеличение содержания диоксида азота в воздухе, причем в осенний период содержание  $\text{NO}_2$  возрастало более, чем в два раза. При дальнейшем удалении от автомобильной магистрали содержание диоксида азота снижалось до контрольной точки, расположенной на расстоянии 550 м от Московской кольцевой автомобильной дороги, а затем вновь увеличивалось и достигало максимальных значений на границе лесного массива.

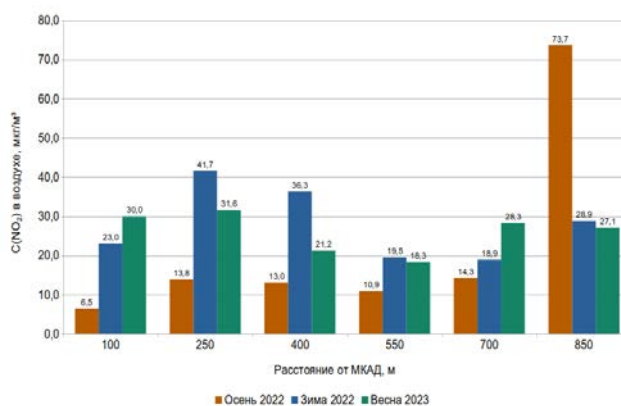


Рис. 4. Среднее содержание  $\text{NO}_2$  в приземном слое воздуха Алешкинского леса при удалении от Московской кольцевой автомобильной дороги в различные периоды года.

### Заключение

Исследование вертикального и горизонтального распространения примесей в городском воздухе

показало возможность образования на территории городов локальных зон с повышенной концентрацией примесей. Необходимо отметить, что средняя концентрация диоксида азота в отдельных зонах в некоторые периоды наблюдения была выше значения предельно допустимой среднесуточной концентрации, поэтому для перехода к устойчивому развитию городов поиск таких зон представляется весьма важным.

Для обнаружения на территории городов точек с высокой концентрацией примесей и, в дальнейшем, определения границ локальных зон с повышенной концентрацией примесей хорошо зарекомендовал себя разрабатываемый в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева метод контроля состояния атмосферного воздуха, основанный на процессах сухого осаждения примесей.

#### Список литературы

1. Report - WHO Air Quality // World Health Organization: сайт. Режим доступа:

<https://www.who.int/data/gho/data/themes/air-pollution/who-air-quality-database> (дата обращения: 20.04.2023).

2. Цели в области устойчивого развития [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/cities/> (дата обращения 20.04.23).

3. Байтелова А.И. Экологические особенности городской среды [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://bio.wikireading.ru/29139> (дата обращения 20.04.2023).

4. Хомич В.А. Экология городской среды [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://studfile.net/preview/8830143/page/:15/> (дата обращения 20.04.2023).

5. Тарасова Н.П., Кузнецов В.А. Интегральный метод оценки загрязнения атмосферного воздуха и его использование для повышения эффективности управления на городских природных территориях. Безопасность в техносфере, 2008.. № 6. С. 22-25.

УДК 661.183.2

Похвалитова А.А., Гайдукова А.М.

## Очистка водных растворов от фторид-ионов с помощью электрохимически модифицированного углеродного сорбента

Похвалитова Анастасия Александровна - магистр 2-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов; [pokhvalitova\\_anastasia@mail.ru](mailto:pokhvalitova_anastasia@mail.ru)

Гайдукова Анастасия Михайловна - кандидат технических наук, доцент кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

*Исследовано влияние анодной поляризации на  $\zeta$ -потенциал порошкообразного углеродного сорбента «ОУ-А». Проведены экспериментальные исследования электрохимической модификации угля в растворах различных электролитов при плотности тока 1 А/г. Исследован эффект увеличения массы сорбента по отношению к водному раствору. Показана эффективность электрохимической обработки активированного угля для последующей адсорбционной очистки сточных вод от фторид-ионов.*

*Ключевые слова: электрохимическая обработка, анодная обработка, сорбционная очистка, активированный уголь, фторид-ионы.*

### Purification of aqueous solutions from fluoride ions using an electrochemically modified carbon sorbent

Pokhvalitova A.A.<sup>1</sup>, Gaydukova A.M.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The effect of anodic polarization on the  $\zeta$ -potential of powdered carbon sorbent «OU-A» is investigated. Experimental studies of the electrochemical modification of coal in solutions of various electrolytes at a current density of 1 A/g have been carried out. The effect of increasing the mass of the sorbent in relation to the aqueous solution is investigated. The effectiveness of electrochemical treatment of activated carbon for subsequent adsorption treatment of wastewater from fluoride ions is shown. Keywords: electrochemical treatment, anodic polarization, sorption purification, activated carbon, fluoride ions.*

#### Введение

Фторид-ионы, содержащиеся в больших концентрациях в питьевых водах вредны для живых организмов и могут вызвать флюороз. ПДК фторидов для воды водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 0,75 мг/дм<sup>3</sup> [1]. Поиск метода, позволяющего эффективно и быстро очистить сточные воды от фторид-ионов – сложная и актуальная задача.

В настоящее время сточные воды, содержащие фторид-ионы, очищают мембранными методами, такими как электродиализ, обратный осмос, нанофильтрация, методом осаждения-коагуляции, электрокоагуляцией, ионным обменом [2]. Способ осаждения-коагуляции образует большое количество осадка [3]. Ионный обмен – дорогостоящий метод, в котором очищенная вода содержит высокую концентрацию хлорид ионов, которые заменяют ионы фтора. В случае электрокоагуляции расходуется большое количество электроэнергии [4]. Мембранные и ионообменные методы являются дорогостоящими, а загрязнение и постоянная замена мембран - большая проблема [5].

Среди всех перечисленных методов, используемых для дефторирования воды, широко используется адсорбционный метод, который отличается своей эффективностью, экономичностью и простотой. Часто используются такие адсорбенты, как силикагели, цеолиты, сажа, природные минералы [6]. Однако наиболее популярным адсорбентом для

удаления загрязняющих веществ является активированный уголь [2].

Достаточно часто для наиболее эффективной очистки воды от фторид-ионов используют комбинацию различных методов [7].

Для улучшения адсорбционных свойств активированных углей проводят их модификацию, которая может увеличивать количество функциональных групп, пористость и удельную площадь поверхности углеродного сорбента [8-13]. Существует много способов модификации поверхности, однако электрохимическая модификация отличается своей быстротой, точным воспроизведением условий модификации, а также возможностью проведения при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Из литературных источников [14] также известно, что наложением анодной поляризации можно сместить  $\zeta$ -потенциал углеродного сорбента в положительную область, что предпочтительнее для адсорбции анионов, а катодная поляризация смещает поверхностный заряд в более отрицательную область, в результате чего может увеличиваться сорбционная способность угля к катионам.

#### Методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран уголь марки «ОУ-А», который изготовлен на основе древесного березового угля. Анодную электрохимическую обработку поверхности

углеродного сорбента осуществляли в двухкамерной ячейке, разделенной анионообменной мембраной. Суспензию угля помещали в анодную камеру. При проведении электрохимической обработки использовали нерастворимые электроды – ОРТА (титан с нанесенным слоем оксидов рутения и титана). Электрохимическую обработку проводили при плотности тока  $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  в течение 15 минут. После уголь тщательно промывали в дистиллированной воде и сушили до постоянной массы.

Сорбционные испытания проводили в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора, содержащего ионы фтора с углеродным сорбентом в течении определенного времени. Далее сорбент отделяли отстаиванием и фильтрованием.

Измерения  $\zeta$ -потенциала и среднего размера частиц активных углей проводили на приборе Photocor Compact-Z.

Концентрацию ионов  $\text{F}^-$  определяли с помощью ионселективного электрода с использованием иономера лабораторного ИТАН.

Степень очистки водного раствора от ионов фтора из водного раствора оценивали по формуле (1):

$$\alpha = \frac{c_0 - c_{\text{кон}}}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где,  $c_0$  – исходная концентрация, мг/л;  $c_{\text{кон}}$  – остаточная концентрация угля в растворе, мг/л.

### Результаты и обсуждения

Было установлено, что при проведении сорбционных испытаний в статическом режиме при постоянном перемешивании раствора, содержащего 50 мг/л NaF концентрация фторид-ионов после двухчасовой сорбции не меняется. С целью увеличения сорбционной способности углеродного сорбента «ОУ-А» к  $\text{F}^-$  проводилась его анодная электрохимическая обработка.

В ходе экспериментальных исследований был измерен  $\zeta$ -потенциал углеродного сорбента без обработки и после анодной поляризации (таблица 1).

Таблица 1. Влияние анодной электрохимической обработки углеродного сорбента на его поверхностный заряд

Условия	$\zeta$ -потенциал, мВ
<b>Уголь без обработки</b>	
Уголь без обработки	-21,5
<b>Анодная обработка сорбента</b>	
Сразу после обработки	+3
Промывка угля водой	+2,8
Уголь через 1 сутки	+3,4
Уголь через 1 неделю	+3,2

Условия эксперимента: электролит – 5% NaCl;  $i = 1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $S_{\text{катода}} = 16 \text{ см}^2$ ;  $\tau_{\text{эл. обработки}} = 15$  мин;  $\tau_{\text{сорбции}} = 30$  минут;

Из данных, представленных в таблице, видно, что анодная электрохимическая модификация сорбента смещает его  $\zeta$ -потенциал в положительную область, что делает возможным адсорбцию анионов на поверхности «ОУ-А». Следует отметить, что  $\zeta$ -потенциал угля сохраняется в течение длительного

времени.

Для эффективной адсорбции фторид-ионов был проведен подбор электролита анодной обработки «ОУ-А» (таблица 2).

Таблица 2. Влияние электролита для электрохимической обработки на эффективность адсорбции ионов  $\text{F}^-$

Электролит	$c_{\text{кон}}(\text{F}^-)$ , мг/л
<b>Без обработки</b>	<b>50</b>
5% $\text{HNO}_3$	18,73
5% $\text{H}_2\text{SO}_4$	35,57
5% NaOH	49,98
5% NaCl	15,33
5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$	15,29
5% $\text{NaNO}_3$	29,86

Условия эксперимента:  $c_0(\text{F}^-) = 50 \text{ мг/л}$ ;  $\tau_{\text{эл. обработки}} = 15$  мин;  $S_{\text{анода}} = 27,5 \text{ см}^2$ ;  $i = 1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ ;  $\tau_{\text{высушивания}} = 40$  мин;  $\tau_{\text{сорбции}} = 120$  минут; соотношение  $T:Ж = 1:62,5$

Анализируя данные, представленные в таблице, можно сделать вывод об эффективности электролита 5% NaCl и 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для анодной электрохимической обработки. В результате использования этих электролитов удается извлечь фторид-ионы из водных растворов на 70%.

В ходе экспериментальных исследований было исследовано увеличение массы углеродного сорбента относительно водного раствора, содержащего  $\text{F}^-$  (рисунок 1).

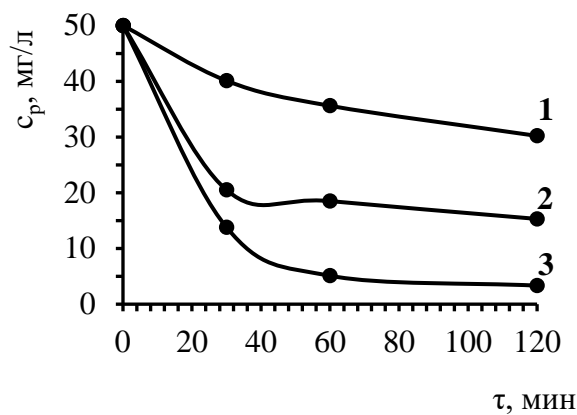


Рис. 1. Зависимость равновесной (конечной) концентрации  $\text{F}^-$  от продолжительности адсорбции на «ОУ-А» при соотношении  $T:Ж = 1:125$  (1);  $1:62,5$  (2);  $1:30$  (3),  $c_0(\text{F}^-) = 50 \text{ мг/л}$

Из данных, представленных на рисунке 1 можно увидеть, что при соотношении твердое:жидкость = 1:30 конечная концентрация фторид-ионов в водном растворе снижается с 50 до 3,33 мг/л. Очистки водного раствора от  $\text{F}^-$  до норм ПДК питьевой воды следует ожидать при комбинации методов.

### Заключение

В результате выполненных экспериментальных исследований было установлено, что анодная электрохимическая обработка «ОУ-А» смещает его поверхностный заряд в положительную область, что

способствует увеличению сорбционной способности угля к анионам. Показана возможность очистки водных растворов сорбционным методом от фторид-ионов на предварительно модифицированном углеродном материале. Установлено, что степень извлечения ионов фтора из водного раствора, содержащего 50 мг/л F<sup>-</sup> составляет 94%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» № ВИГ\_2022\_002.*

#### Список литературы

1. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания".

2. González, P. G. Hazardous Metallic Ions Removal from Water Using Activated Carbons. Encyclopedia of Water. – 2019. – P. 1–11.

3. Савицкий Д. П., Димитрюк Т. Н., Макаров А. С. Седиментация частиц угля в низших алифатических спиртах и устойчивость спиртоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 2016. – № 1. – С. 41-41.

4. Филатова Е.Г., Соболева А.А., Дударев В.И., Помазкина О.И. Электрокоагуляционная очистка сточных вод гальванического производства от ионов никеля. Современные проблемы науки и образования. 2012. – № 1(2). – С. 149–157.

5. Гришина Е.С., Крупнов Е.И. Мембранные методы очистки воды. Молодые учёные - развитию текстильно-промышленного кластера. 2016. – № 1. – С. 501–502.

6. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M.. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – № 28(8). – P. 9050–9066.

7. Шабарин А.А., Водяков В.Н., Котин А.В., Кувшинова О.А., Матюшкина Ю.И. Очистка питьевой воды от фторидов методом обратного осмоса // Вестник МГУ. – 2018. – №1. – с.36-47.

8. Варенцов В.К., Варенцова В. И. Электрохимическая модификация нетканого углеродного волокнистого материала в растворе серной кислоты. Журнал прикладной химии. 2015. – Т. 88 – №10. – С. 1466–1472.

9. Berenguer R, Marco-Lozar JP, Quijada C, Cazorla-Amorós D, Morallón E. A comparison between oxidation of activated carbon by electrochemical and chemical treatments. Carbon. 2012. – V.50 –№3. – P. 1123–1134.

10. Тихомиров А.С., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. Модифицирование поверхности углеродного волокна растворами азотной кислоты // Неорганические материалы. 2011. – Т. 47. – № 6. – С.684–688.

11. Jannakoudakis, A.D., Jannakoudakis, P.D., Theodoridou, E. et al. Electrochemical oxidation of carbon fibres in aqueous solutions and analysis of the surface oxides. J Appl Electrochem. – 1990. – V.20 – P. 619–624.

12. Gulyás, J., Földes, E., Lázár, A., & Pukánszky, B. Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. –2001. – V.32 –№3-4. – P. 353–360.

13. Almeida, D.A.L., Couto, A.B., Oishi, S.S. et al. Chemical and electrochemical treatment effects on the morphology, structure, and electrochemical performance of carbon fiber with different graphitization indexes. J Solid State Electrochem. – 2018. – V.22. – P. 3493–3505.

14. Zhao Wei, Yang Zhiyuan, Li Zhen, Zhou Anning. Research on the influence of electrochemical treatment on the surface structure and floatability of the microscopic components of Shenmu Coal. Fuel chemistry. 2017. – № 4. – P. 400–407.

УДК 631.589

Харитонов А.Э., Пищаева К.В., Мурадян С.А.

Анализ производства и использования гидропонных растворов с применением микроэлементов в хелатирующей форме

Харитонов Александр Эдуардович – аспирант; [serdiner2016@yandex.ru](mailto:serdiner2016@yandex.ru).

Пищаева Ксения Витальевна – ассистент;

Мурадян Самсон Артушевич – ассистент;

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

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

*В статье рассмотрен синтез гидропонного раствора, включающего в себя комбинирование различных питательных веществ для создания сбалансированной смеси, способной поддерживать рост растений. Также для разработки питательного состава рассмотрено использование хелатных комплексов, которые являются одним из важных элементов гидропонного раствора – разновидности микроэлементов, используемых в гидропонике для улучшения доступности микроэлементов для растений. Использование отечественного аналога гидропонных растворов позволит снизить стоимость этого метода выращивания растений, который будет иметь большой потенциал в России, особенно в условиях сурового климата и ограниченных земельных ресурсов.*

*Ключевые слова: гидропоника, гидропонный раствор, микроэлементы в хелатирующей форме, хелат железа.*

### **Analysis of the production and use of hydroponic solutions with the use of trace elements in chelating form.**

Kharitonov A.E., Pishchaeva K.V., Muradyan S.A.

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

*The article considers the synthesis of a hydroponic solution, which includes the combination of various nutrients in the right quantities to create a balanced mixture capable of supporting plant growth. Also, the use of chelate complexes, which are one of the important elements of the hydroponic solution - a variety of trace elements used in hydroponics to improve the availability of trace elements for plants, is considered for the development of the nutritional composition. The use of a domestic analogue of hydroponic solutions will reduce the cost of this method of growing plants, which will have great potential in Russia, especially in a harsh climate and limited land resources.*

*Keywords: hydroponics, hydroponic solution, trace elements in chelating form, iron chelate.*

#### **Введение**

Использование гидропоники вносит весомый вклад в устойчивое развитие, обеспечивая продовольственную безопасность, экономическую эффективность и охрану окружающей среды.

Преимуществами гидропонного метода выращивания растений считаются:

- Экономия воды - вода в гидропонной системе циркулирует и повторно используется;
- Экономия земельных ресурсов;
- Уменьшение использования пестицидов;
- Снижение транспортных расходов – выращивание вблизи от места продажи.

Гидропонный раствор - питательная среда для роста растений, состоящий из макро- и микроэлементов, необходимых для нормального развития растений, такие как азот, фосфор, калий, кальций, магний, железо, марганец, цинк, медь, бор и молибден. Также особенно важно следить за правильностью смешивания компонентов и контролем pH раствора для обеспечения оптимальных условий для роста и развития растений.

Хелатные комплексы - форма микроэлементов, используемая в гидропонике для улучшения доступности микроэлементов для растений. Создается путем связывания микроэлементов с хелатирующим агентом, таким как

этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА). Хелат железа участвует в синтезе хлорофилла, кислородно-несущих белках и других важных компонентах растения. Без достаточного количества железа, растения становятся более слабыми, перестают расти и порой могут умереть [1].

Одним из ведущих производителей гидропонных растворов и систем являются компании: General Hydroponics, GHE, Canna, Advanced Nutrients. Отечественные растворы производятся такими компаниями, как «Сады России», «Зеленый Мир», «Hydrobiolab». Отличия между отечественными и импортными растворами заключаются в технологиях производства, используемых компаниями-производителями, и в используемых ингредиентах. В связи с наложенными санкциями импортные растворы обходятся дороже, чем отечественные растворы, из-за стоимости ингредиентов и транспортировки. Однако, импортные растворы имеют более высокое качество и обеспечивают лучшие результаты. Значительным затруднением в разработке нового состава является засекреченная формула и состав готовых импортных растворов у крупных компаний-производителей (Рис. 2).

#### **Основная часть**

При разработке отечественного аналога гидропонного раствора следует изучить имеющуюся литературу по гидропонике и выявить наиболее



важные элементы, необходимые для роста растений. Затем, необходимо создать специальную гидропонную ферму (Рис. 1), где будут проводиться исследования и эксперименты с различными растениями и составами растворов. Здесь можно будет определить оптимальные пропорции элементов в растворе, а также выявить эффективность российского гидропонного раствора.

После того, как состав элементов питания был определен, можно начать оптимизировать их концентрацию в растворе. Это может быть выполнено путем проведения опытов на выращивании различных растений в разных концентрациях растворов, и выбора тех, которые дали наилучшие результаты. Для сравнения нового экспериментального состава использовали аналоги гидропонных растворов, которые в связи с санкциями значительно подорожали (GHE, General Hydroponics, Advanced Nutrients, Botanicare и др.). А также необходимо учитывать различные факторы, такие как pH раствора, температура, освещение, влажность.



Рис. 1 «Гидропонные установки»

МИНИМАЛЬНЫЙ ГАРАНТИРОВАННЫЙ СОСТАВ:	
Азот нитратный (N).....	3,5%
Азот аммиачный (N).....	1,5%
Калий растворимый (K <sub>2</sub> O).....	1,3%
Бор (В).....	0,01%
Кальций растворимый (СаО).....	1,4%
Медь (Cu) в виде хелата EDTA.....	0,01%
Железо (Fe).....	0,12%
Марганец (Mn) в виде хелата EDTA.....	0,07%
Молибден (Mo).....	0,002%

Рис. 2 «Состав импортных гидропонных растворов засекречен»



Рис. 3 «Проведение замеров роста растений»

### Экспериментальная часть

Эксперимент проводится с 23.03.2023 по настоящее время.

На данный момент на этапе разработки экспериментального раствора выполнено следующее:

- синтезирован питательный состав;
- закуплена аппаратура и растворы для запуска гидропонной фермы;
- запущена гидропонная ферма, подготовлено освещение, изолировано помещение для чистоты проводимого опыта (Рис. 1);
- рассажены экспериментальные растения (дайкон, томат, салат, кориандр, укроп, базилик);
- проводятся наблюдения, замеры роста (Рис. 3) и поддержание pH раствора,

Эксперимент начался с подготовки питательного раствора. Емкость для раствора заполнили водой, пропущенной через угольный фильтр и далее мы начали последовательно добавлять концентраты из каждой бутылки GHE согласно инструкции, тщательно перемешивая после каждой порции. Далее мы подготовили наш экспериментальный раствор для сравнения. Смешали все исходные компоненты, предварительно проводив расчет компонентов. Экспериментальный питательный состав для выращивания сельскохозяйственных растений

Важно отметить, что разработка нового состава гидропонного раствора может быть достаточно трудоемкой и необходимо проводить регулярное тестирование и оптимизацию раствора, чтобы гарантировать максимальную эффективность и качество выращиваемых растений.

По окончании исследований и экспериментов для получения российского гидропонного раствора необходимо провести сертификацию, чтобы убедиться в его безопасности и качестве. В результате будет создан российский аналог гидропонного раствора, который станет основой для выращивания здоровых и питательных растений без почвы, который будет порядком дешевле импортных аналогов, ничем не уступая по качеству и доступности.

Стоимость разработки нового гидропонного раствора может значительно варьироваться в зависимости от многих факторов, таких как состав, объем партии, необходимость исследований и тестирования.

содержит на 1.8 % больше азота, на 4.7 % больше фосфора, на 0.76 % больше калия, на 0.27 % больше бора, на 0.056 % больше молибдена по сравнению с GHE.

После приготовления раствора мы запускаем циркуляцию, и с этого момента насос функционирует непрерывно в течение всего периода проведения эксперимента. Блоки из минеральной ваты необходимо закреплять на емкости для выращивания, а трубки для капельного орошения вставлять в минеральную вату сверху. После включения насоса раствор должен подаваться со скоростью примерно одна капля в секунду. Это необходимо периодически проверять (каждые несколько дней), вытаскивая капельницу наружу. После проверки его можно снова вставить на то же место. Изначально использовалось реле времени для переключения фитоламп. Кроме того, необходимо частично менять питательный раствор каждые три-четыре недели, поскольку растения потребляют питательные вещества неравномерно, в связи со сменой вегетационного цикла растений.

На рисунках 4-9 представлена зависимость роста растений на экспериментальном составе, относительно эталонного питательного раствора GHE.

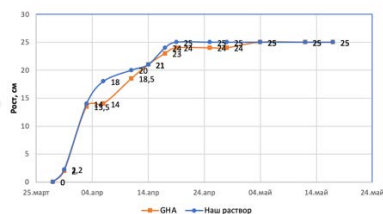


Рис. 4 «График роста дайкона»

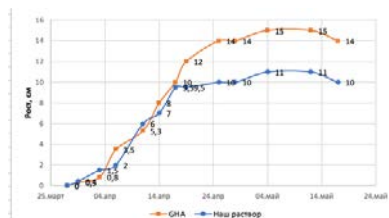


Рис. 5 «График роста салата»

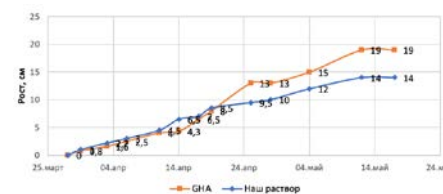


Рис. 6 «График роста томатов»

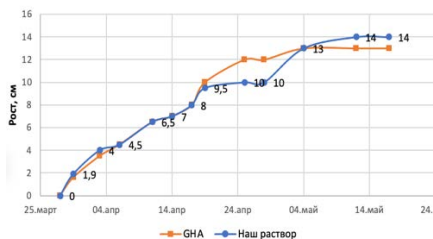


Рис. 7 «График роста укропа»

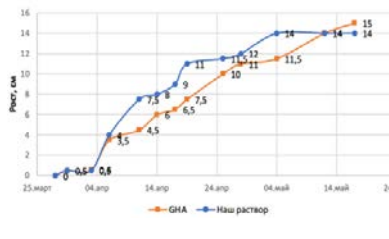


Рис. 8 «График роста кориандра»

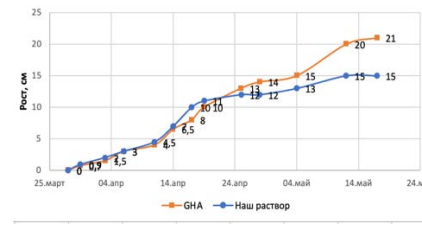


Рис. 9 «График роста базилика»

В качестве субстрата в эксперименте используется минеральная вата. При выращивании растений в гидропонике важно поддерживать высокий уровень влажности воздуха, не менее 60-70%, в идеале она должна составлять от 80 до 85%. Низкий уровень влажности приведет к быстрому высыханию верхнего слоя ваты, что приведет к

увеличению электропроводности (ЕС). Температура внутри помещения не должна опускаться ниже 16°C и превышать 26°C (на рисунке 11 показаны показатели температуры и влажности в помещении для эксперимента). Вода для полива должна проходить через фильтр.

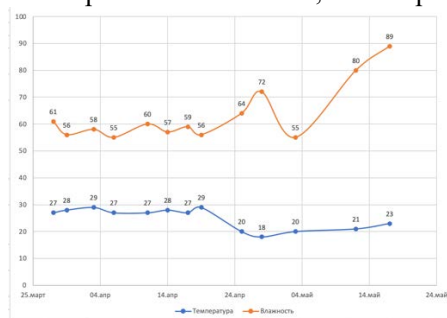


Рис. 11 «Показатели температуры и роста»

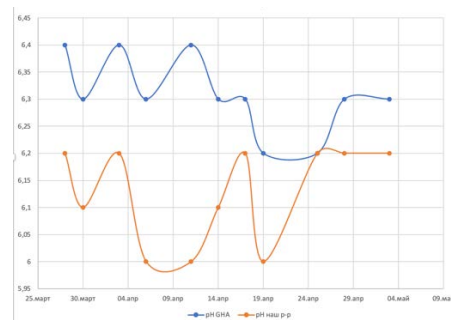


Рис. 12 «Показатели pH растворов»

Если pH чрезмерно высок, всасывание питательных микроэлементов будет подавлено. Когда pH превышает 6,5, возникает проблема дефицита марганца, а когда pH превышает 7, железо выпадает в осадок и становится недоступным для растений. Гистерезис pH для гидропонных растворов должен находиться в пределе 5,8-6,4. Показатели pH растворов во время проведения эксперимента отражены на рисунке 12.

Преимуществом разработанного композиция питательного состава является устойчивость при pH выше 7 по сравнению с известным аналогом GHE.

### Вывод

Исследование направлено на достижение целей устойчивого развития:

Цель 2 - Ликвидация голода;

Цели 15 - Рациональное использование экосистем суши.

Использование гидропонике вносит весомый вклад в устойчивое развитие, обеспечивая продовольственную безопасность, экономическую

эффективность и охрану окружающей среды. Этот метод выращивания позволяет продавать растения без посредников и сокращает расходы на транспортировку. Сокращение затрат на транспортировку также снижает выбросы вредных веществ (парниковых газов) в атмосферу, что влечет за собой снижение добычи углеродсодержащих ископаемых. Это может уменьшить зависимость нашей экономики от нефти и газа, что снизит риски экономических и политических конфликтов.

*Научная работа выполняется при финансовой поддержке РХТУ имени Д.И. Менделеева в рамках внутреннего инициативного гранта № ВИГ-2022-037.*

### Список литературы:

- Jacobson L. Maintenance of iron supply in nutrient solutions by a single addition of ferric potassium ethylenediamine tetraacetate // Plant Physiol. 1951. V. 26. No. 2. P. 411–413. doi: 10.1104/pp.26.2.411

**Зелёная химия для устойчивого развития – от  
фундаментальных принципов к новым материалам**

УДК 544.777

Абрамова Е.О., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Особенности влияния добавок аргинина и аргинина гидрохлорида на свойства образующихся криогелей поливинилового спирта

Абрамова Екатерина Олеговна – студентка 4 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов; старший лаборант Института элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова; ae0111@mail.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Колосова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, к.х.н.

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии биополимеров Института элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова, Россия 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28.

*Известно, что на криотропное гелеобразование, а также на свойства получаемых криогелей поливинилового спирта оказывают различные низкомолекулярные добавки, вводимые в раствор полимера до его криогенной обработки. В данной работе были изучены криогели поливинилового спирта, сформированные методом «замораживания-оттаивания» растворов поливинилового спирта с добавками аргинина и аргинина гидрохлорида. Изучено влияние аминокислоты на физико-химические и термические характеристики полученных материалов. Также исследованы особенности высвобождения аминокислот из гелевой матрицы.*

*Ключевые слова: криогели ПВС, криотропное гелеобразование, аргинин, косметология, кинетика высвобождения лекарственного средства*

## FEATURES OF INFLUENCE OF ARGININE AND ARGININE HYDROCHLORIDE ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF THE OBTAINED POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS

Abramova E.O.<sup>1,2</sup>, Kolosova O.Yu.<sup>2</sup>, Lozinsky V.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*It is known that cryotropic gelation, as well as the properties of the resulting cryogels of poly(vinyl alcohol), is affected by various low molecular weight additives introduced into the polymer solution before its cryogenic treatment. In this work, cryogels of poly(vinyl alcohol), formed by the method of "freezing-thawing" solutions of poly(vinyl alcohol) with the addition of arginine and arginine hydrochloride, were studied. The effect of amino acid on the physicochemical and thermal characteristics of the obtained materials has been studied. The features of the release of amino acids from the gel matrix were also studied.*

*Keywords: cryogels PVA, cryotropic gelation, arginine, cosmetology, drug release*

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) – гетерофазные макропористые полимерные гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенной обработки (т.е. замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания) концентрированных растворов данного полимера [1]. Полимерные криогели и криоструктураты были широко исследованы и используются во многих практических областях. Среди них – биоматериалы медицинского назначения, материалы для методов разделения и очистки, пищевые технологии. Можно упомянуть такие интересные области применения криогелей ПВС, как материалы для очистки и реставрации старых и современных произведений искусства [2]. Одним из перспективных направлений применения криогелей поливинилового спирта является косметология. Благодаря таким свойствам криогелей ПВС как нетоксичность, гипоаллергенность и пористая структура, криогели ПВС могут применяться в качестве косметических патчей.

Образование криогелей происходит в замороженной системе, и при последующем оттаивании системы формируется трехмерная полимерная сетка. В свою очередь, узлы трехмерной полимерной сетки таких криогелей стабилизированы водородными связями [1].

### Формирование криогелей

Неглубокое замораживание систем растворитель – низкомолекулярное соединение и растворитель – высокомолекулярное соединение приводит к фазово-неоднородным системам, включающим незамершую жидкую микрофазу (НЖМФ). Если исходный препарат содержит гелеобразователи, то полимерный каркас соответствующего криогеля формируется как раз в таких незамерших микрообластях замороженного образца (рис. 1).

Характерной особенностью различных полимерных криогелей является их гетерофазная и гетеропористая морфология. Кроме того, в получающемся криогеле макропоры обычно сообщающиеся, поскольку при замерзании каждый кристалл растворителя растет до соприкосновения с гранью другого кристалла [1].

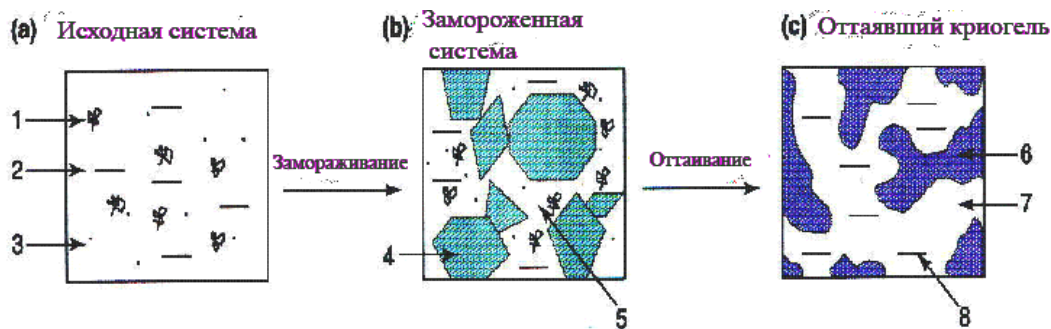


Рис. 1. 1- Полимерный предшественник, 2- растворитель, 3- низкомолекулярные вещества, 4- поликристаллы замершего растворителя, 5 – НЖМФ, 6 – полимерная сетка гелевой фазы гетерофазного криогеля, 7- макропоры, 8- растворитель.

Научный и прикладной интерес представляют физические криогели поливинилового спирта, приготовленные на основе водных растворов этого полимера и содержащие различные растворимые низкомолекулярные добавки, способные изменять реологические свойства полученных криогелей ПВС.

В данной работе криогели поливинилового спирта были получены в присутствии аргинина и аргинина гидрохлорида, были оценены физико-механические и теплофизические свойства образующихся криогелей ПВС, была изучена кинетика высвобождения аминокислоты из гелевой матрицы.

Аргинин — аминокислота, которая непосредственно участвует в синтезе белков для всех тканей организма (рис. 2). Она положительно влияет на кожу, стимулируя обновление клеток и нормализуя кровообращение, благодаря чему находит применение в составах уходовых средств для лица и тела, шампунях, а также тканевых масках и патчах [3].

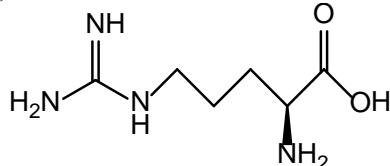


Рис. 2. Формула аргинина

Также основная функция аргинина — участие в синтезе оксида азота, ускорение заживления ран и повреждений, обеспечение стойкого противовоспалительного эффекта. Благодаря этим свойствам компонент применяют во многих фармацевтических препаратах, используемых в качестве иммуномодуляторов после операций, заживления обширных ожогов. Аминокислота аргинин в косметике влияет на микроциркуляцию крови, снабжение клеток питанием и кислородом, а также нормализует защитно-барьерные функции кожи. Продукты с компонентом стимулируют синтез коллагена и эластина, укрепляют кожный каркас, заметно улучшают цвет лица.

Из водного раствора поливинилового спирта с концентрацией полимера 100 г/л были сформированы образцы как с добавками аргинина и аргинина гидрохлорида в варьируемых концентрациях, так и без добавок. Образцы для измерения модулей упругости готовили в разъемных дюралюминиевых контейнерах,

а для измерения температуры плавления в пластиковых пробирках. Образцы замораживали и инкубировали при  $-20^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч, а затем оттаивали со скоростью  $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , которая задавалась микропроцессором криостата.

### Влияние добавок аминокислоты на физико-механические и теплофизические свойства криогелей ПВС

Так, значение модуля Юнга исходного образца, сформированного без добавок, составляло  $9.96 \pm 0.6$  кПа, а значение модуля Юнга образца, сформированного с добавками аргинина 0.1 моль/л, составляло  $-5.32 \pm 0.44$  кПа, тогда как для образца с добавками гидрохлорида аргинина с этой же концентрацией (0.1 моль/л), значение модуля Юнга было значительно ниже  $-3.8 \pm 0.3$  кПа (рис. 3)

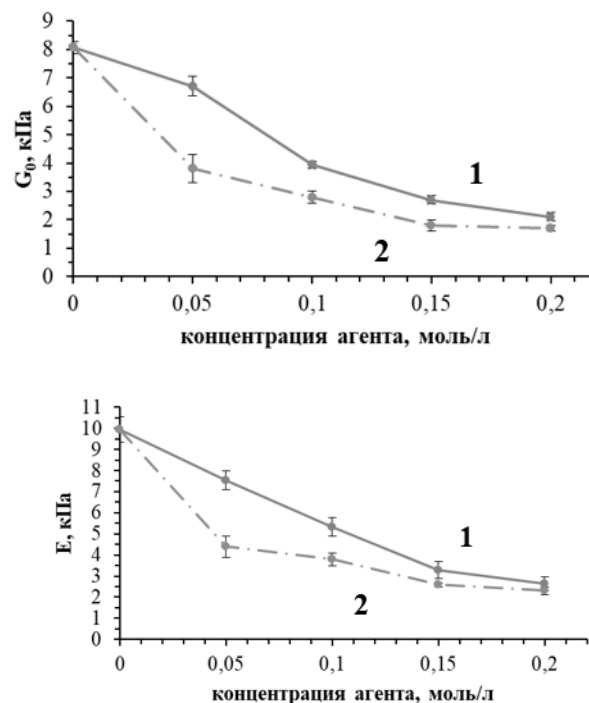


Рис.3. Зависимости модулей упругости E и G<sub>0</sub> криогелей ПВС от концентрации аминокислот в исходном растворе полимера (1 – аргинин, 2 – аргинин гидрохлорид)

То есть с увеличением концентрации добавок аргинина и аргинина гидрохлорида в образцах – значения модулей упругости монотонно падали. Причем, в случае добавок аргинина гидрохлорида, значения модулей упругости оказывались заметно ниже значений модулей упругости для образцов с добавками аргинина-основания при равных мольных концентрациях добавок. Таким образом, аргинин и аргинин гидрохлорид проявляют себя как хаотропный агент и, подобно мочеvine [4], препятствуют образованию узлов трехмерной сетки в гелях. Очевидно, что влияние ионной силы в аргинин гидрохлориде приводит к еще меньшему образованию водородных связей.

Значения температуры плавления криогелей ПВС также монотонно снижаются с увеличением концентрации добавок. Так, температура плавления криогеля ПВС без добавок была  $73 \pm 0.2^\circ\text{C}$ , а температура плавления КГПВС с добавками аргинина (концентрация 0.2 моль/л)  $71.2 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , что подтверждает хаотропную природу аргинина (рис.4).

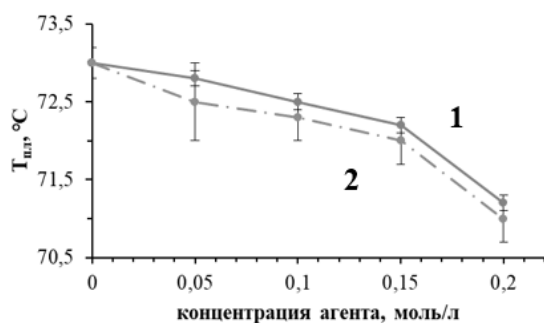


Рис.4. Зависимость температуры плавления криогелей ПВС от концентрации аминокислот в исходном растворе полимера (1 – аргинин, 2 – аргинин гидрохлорид)

#### Изучение кинетики высвобождения аминокислот из матрицы криогелей ПВС

Следующим этапом работы было изучение кинетики высвобождения аминокислот из матрицы криогеля ПВС. Высвобождение проводили в водное окружение, через определенные интервалы времени отбирали аликвоты. Далее проводили нингидриновую реакцию и записывали оптическое поглощение на длине волны 400 нм. Концентрацию веществ в растворе (рис. 5) находили по предварительно построенным калибровочным кривым.

Полученные экспериментальные данные были обработаны по формуле Вейбулла [5]. Разный характер кривых высвобождения, также как и разница в рассчитанных коэффициентах  $b$  ( $b=0.684$  для аргинина и  $b=1.229$  для аргинина гидрохлорида) говорит о влиянии различных параметров на высвобождение вещества.

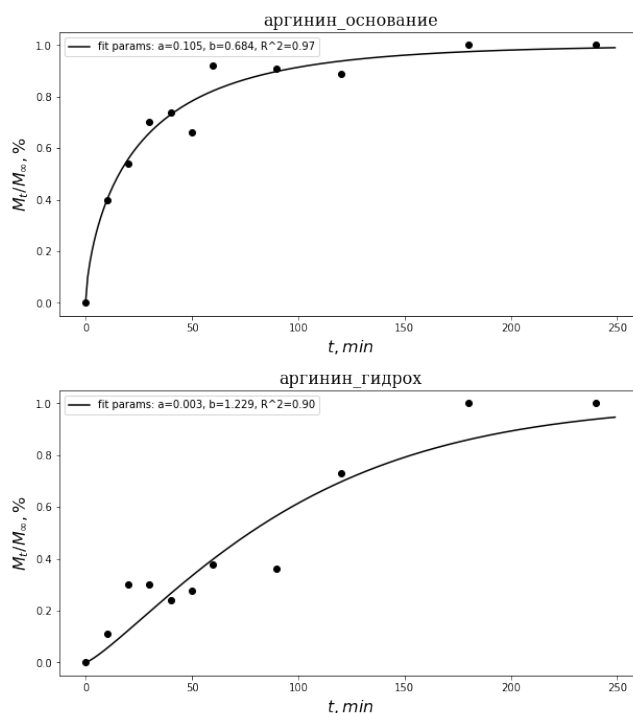


Рис.5. Кинетика высвобождения аминокислот из матрицы криогеля ПВС

Таким образом, принимая во внимание, полученные значения модулей упругости и температур плавления образцов, а также данные по кинетике высвобождения аргинина, эти криогели поливинилового спирта могут найти применение в косметологии.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – №7. – С. 641-655.
2. Hassan С.М., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/ thawing methods // Adv. Polym. Sci. – 2000. –V. 153 – P.37-52.
3. <https://cosmabase.ru/handbook/show/ARGININE>
4. Kolosova O.Yu., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018 – V. 102 – P. 169–177.
5. W. Weibull. A statistical distribution function of wide applicability // J. Appl. Mech. – 1951. – P.293-297.

УДК 544.18

Егорова А.Н., Жегучева Ю.В.

Квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе «ионная жидкость (диметилфосфат<sup>-1</sup> – три-*n*-бутилметилфосфония<sup>+1</sup>) – элементарная сера»

Егорова Анна Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры квантовой химии; anegor@muctr.ru.

Жегучева Юлия Владимировна – студентка; zhegucheva.iuliia@gmail.com.

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

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

Показано, что в системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> происходит раскрытие серного кольца и охарактеризованы внутримолекулярные взаимодействия в образовавшемся комплексе.

Ключевые слова: ионные жидкости, диметилфосфат-анион, молекула S<sub>8</sub>, метод Кона-Шэма, электронная плотность, катион три-*n*-бутилметилфосфония<sup>+1</sup>.

Quantum chemical modeling of interactions in the system "ionic liquid (dimethylphosphate<sup>-1</sup> – tri-*n*-butylmethylphosphonium<sup>+1</sup>) – elemental sulfur"

Egorova A.N., Zhegucheva Y.V.

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

It is shown that the sulfur ring opens in the DMF<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> system and intramolecular interactions in the resulting complex are characterized.

Key words: ionic liquids, dimethylphosphate anion, S<sub>8</sub> molecule, Kohn-Sham method, electronic density, tri-*n*-butylmethylphosphonium<sup>+1</sup> cation.

На перевод элементарной серы в активную форму через раскрытие серного кольца при взаимодействии с ионными жидкостями, имеющими в своем составе нуклеофил диметилфосфат-анион (ДМФ<sup>-1</sup>), указывают результаты экспериментальных исследований [1].

Ранее нами проведено квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>, модельной системе ДМФ<sup>-1</sup>–NH<sub>4</sub><sup>+1</sup>–S<sub>8</sub> (где ДМФ<sup>-1</sup>–NH<sub>4</sub><sup>+1</sup> – модель ионной жидкости) и системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>9</sub><sup>+1</sup> (где ДМФ<sup>-1</sup>–C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>9</sub><sup>+1</sup> – реальная ионная жидкость). Было показано, что только при добавлении катиона к системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub> наблюдается устойчивое раскрытие серного кольца и образование соответствующих комплексов [1, 2].

Целью данной работы является квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup>, где (ДМФ<sup>-1</sup>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup>) – реальная ионная жидкость, включающая катион три-*n*-бутилметилфосфония<sup>+1</sup>.

Квантово-химическое моделирование взаимодействий в системе ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> включало два этапа: на первом этапе методом РМЗ были получены четыре модельные системы, отличающиеся взаимным расположением компонентов (серное кольцо в них выглядело закрытым). На втором этапе геометрия этих моделей оптимизировалась методом Кона-Шэма на уровне ВЗLYP/STO-3G. В результате во всех четырех моделях (А, В, С, D) взаимодействие реальной ионной жидкости диметилфосфат<sup>-1</sup>–три-*n*-бутилметилфосфония<sup>+1</sup> с элементарной серой привело к устойчивому раскрытию серного кольца и образованию связанных систем (рис. 1). Все расчеты проводили для синглетного состояния. Полученные многоэлектронные волновые функции ВЗLYP/6-311G\*\* использовали для расчета теоретической электронной плотности (ЭП) и ее характеристик.

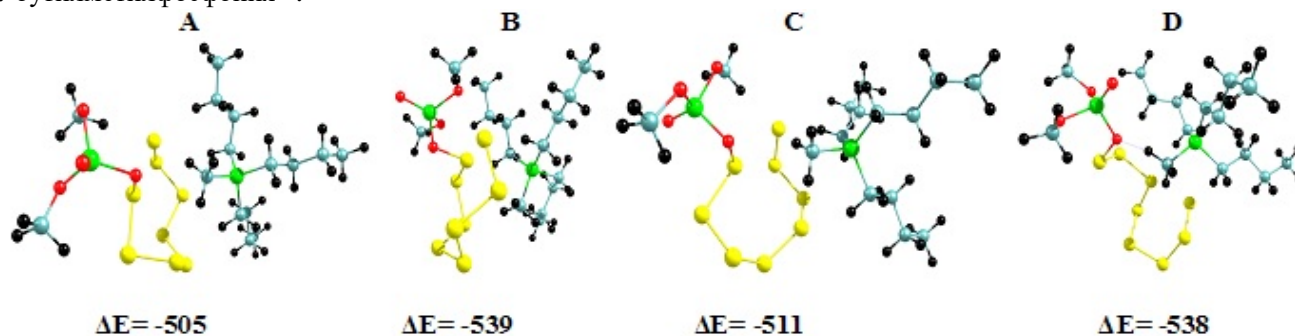


Рис. 1. Результаты оптимизации геометрии моделей системы ДМФ<sup>-1</sup>–S<sub>8</sub>–PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> на уровне расчета ВЗLYP/STO-3G. ΔE – устойчивость комплекса по отношению к изолированным молекулам, кДж/моль.

Наиболее устойчивыми по отношению к изолированным молекулам являются модели **B** и **D**. Различие в устойчивости этих моделей составляет ~ 1 кДж/моль, что указывает на их конкурентоспособность при формировании связанной системы. Для анализа межатомного связывания нами проведен квантово-топологический анализ распределения электронной плотности (ЭП) в этих моделях.

В обеих моделях наблюдается большое количество критических точек связи (КТ) и проходящих через них связевых путей между атомами, что указывает на сформированность комплекса ДМФ<sup>-1</sup>-S<sub>8</sub>-PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> (рис. 2). Классификация внутримолекулярных взаимодействий в комплексе проведена на основе расчета топологических характеристик критических точек связи (таблица 1).

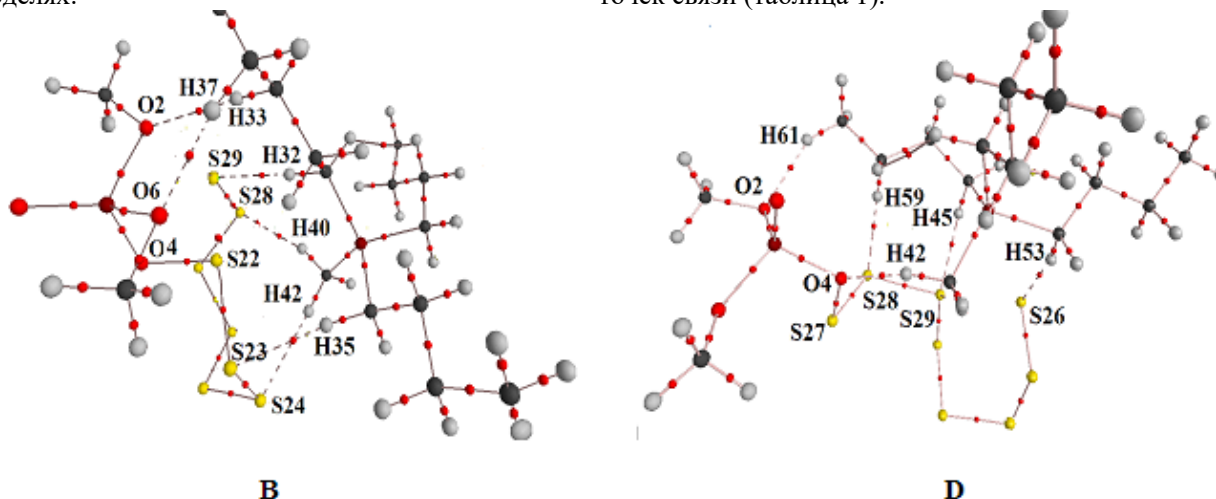


Рис.2 Молекулярные графы комплекса ДМФ<sup>-1</sup>-S<sub>8</sub>-PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup>: модель **B** и модель **D**. Расчет методом V3LYP/STO-G. Показаны взаимодействия: сплошные линии – ковалентные, пунктир – нековалентные. Красные точки – критические точки связи (3, -1).

Таблица 1. Межатомные расстояния R в комплексе ДМФ<sup>-1</sup>-S<sub>8</sub>-PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> и топологические характеристики критических точек внутримолекулярных взаимодействий (V3LYP/ST)-3G

Атомы	R, Å	Топологические характеристики ЭП			
		$\rho_b$ , а.е.	$\nabla^2 \rho_b$ , а.е.	$g(r_b)$ , а.е.	$v(r_b)$ , а.е.
ДМФ <sup>-1</sup> -S <sub>8</sub> -PC <sub>13</sub> H <sub>30</sub> <sup>+1</sup> ( <b>B</b> ) $\Delta E = -539$ кДж/моль					
O4-S22	1,787	0.1382	-0.0724	0.1028	0.1209
S22...S29 кольцо раскр.	2,494	0.0620	0.1084	0.0368	0.0096
O6...H33	2,110	0.0157	0.0824	0.0173	-0.0034
O2...H37	2,062	0.0181	0.0904	0.0193	-0.0032
S29...H32	2,341	0.0226	0.0692	0.0167	-0.0006
S28...H40	2,532	0.0142	0.0536	0.0114	-0.0019
S24...H42	2,450	0.0173	0.0612	0.0136	-0.0016
S23...H35	2,362	0.0212	0.0672	0.0160	-0.0008
ДМФ <sup>-1</sup> -S <sub>8</sub> -PC <sub>13</sub> H <sub>30</sub> <sup>+1</sup> ( <b>D</b> ) $\Delta E = -538$ кДж/моль					
O4-S27	1,816	0.1128	-0.1188	0.1136	0.0838
S27...S26 кольцо раскр.	5,858	нет КТ(3,-1)			
O4...H42	1,713	0.0441	0.1596	0.0389	-0.0010
O2...H61	2,080	0.0177	0.0884	0.0190	-0.0032
S26...H53	2,276	0.0263	0.0736	0.0189	0.0005
S28...H59	2,549	0.0140	0.0536	0.0114	-0.0021
S29...H45	2,514	0.0128	0.0508	0.0108	-0.0019

$\rho(r_b)$  и  $\nabla^2 \rho(r_b)$  – электронная плотность и лапласиан ЭП в КТ связи;  $v(r_b)$  и  $g(r_b)$  – локальные плотности потенциальной и кинетической энергии электронов



Структурообразующими в обоих моделях комплекса являются: взаимодействия между атомом кислорода ДМФ<sup>-1</sup> и атомом серы серного кольца (O<sub>4</sub> – S<sub>22</sub> и O<sub>4</sub> – S<sub>27</sub>, модель **B** и **D**, соответственно), между концевым атомом серы и атомом водорода PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> (S<sub>29</sub>...H<sub>32</sub> и S<sub>26</sub>...H<sub>53</sub>, модель **B** и **D**, соответственно), на что указывают параметры критических точек связи. Кроме того, в модели **D** к структурообразующим может быть отнесено взаимодействие O<sub>4</sub>..H<sub>42</sub> между атомом кислорода ДМФ<sup>-1</sup> и атомом водорода группы СН<sub>3</sub>, связанной с атомом фосфора катиона PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup>. Как видно из таблицы 1 и рисунка 2 атомы водорода катиона PC<sub>13</sub>H<sub>30</sub><sup>+1</sup> в обеих моделях образуют межатомные взаимодействия не только с атомами серы серного кольца, но и с атомами кислорода аниона ДМФ<sup>-1</sup>. Некоторые из этих взаимодействий являются структурообразующими, другие играют вторичную роль при образовании системы. В обеих моделях серное кольцо раскрылось, расстояние между концевыми атомами серы, раскрывшегося серного кольца S<sub>22</sub>...S<sub>29</sub> и S<sub>27</sub>...S<sub>26</sub> (в моделях **B** и **D**, соответственно), составляет 2,494 и 5,858 Å.

Таким образом, наибольшее раскрытие серного кольца наблюдается в модели **D**, однако и в модели **B** расстояние между концевыми атомами серы значительно превышает среднее межатомное расстояние в серном кольце S<sub>8</sub> (около 2 Å). Характеристики критических точек связи (см. таблицу 1) позволяют отнести взаимодействия O–S к

полярно-ковалентному типу связывания, а взаимодействия S...H и O...H к нековалентным взаимодействиям с различной степенью ионности.

*Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.*

#### Список литературы

1. Tarasova N., Krivoborodov E., Egorova A., Zanin A., Glukhov L., Toropygin I., Mezhev Y. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry (United States). – 2020. – V. 92. – № 8. – P. 1297-1304.
2. Егорова А.Н., Иванькова Ю.И., Жегучева Ю.В., Цирельсон В.Г. Взаимодействия в системе «модель ионной жидкости (диметилфосфат-анион<sup>-1</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+1</sup>) – элементная сера» // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – №2. – С.33-35.
3. Егорова А.Н., Иванькова Ю.И. Взаимодействия в системе «ионная жидкость (диметил-фосфат<sup>-1</sup> – 1,3-диметилимидазолий<sup>+1</sup>) – элементная сера» // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – №2. – С.54-56.

УДК 547.812

Калашникова В.М., Элинсон М.Н.

## Синтез замещенных 2-амино-4H-хроменов

Калашникова Варвара Михайловна – студент 4 курса ВХК РАН; p.varvara2001@gmail.com  
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Элинсон Михаил Николаевич – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник  
 ФГБУН Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский  
 проспект, 47, строение 1; elinson@ioc.ac.ru

В настоящей работе было проведено исследование электрокаталитической мультикомпонентной трансформации производных салицилальдегидов, койевой кислоты и малоновой кислоты в *n*-пропанол, в присутствии иодида калия в качестве электролита, в бездиафрагменном электролизере. Этот процесс приводит к образованию замещенных 4-(3-гидрокси-6-(гидроксиметил)-4-оксо-4H-пиран-2-ил) 2-амино-4H хроменов с выходами 86-98%.

Ключевые слова: однокомпонентный процесс; бездиафрагменный электролизер; салициловый альдегид; малоновая кислота

## SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 2-AMINO-4H-CHROMENES

Kalashnikova V.M.<sup>1,2</sup>, Elinson M.N.<sup>2</sup><sup>1</sup>Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia<sup>2</sup>N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

Green electrocatalytic multicomponent assembly of salicylaldehydes, kojic acid and malonic acid derivatives in *n*-propanol in the presence of potassium iodide as an electrolyte in an undivided cell results in the formation of 4-(3-hydroxy-6-(hydroxymethyl)-4-oxo-4H-pyran-2-yl) substituted 2-amino-4H-chromenes in 86–98% yields.

Мультикомпонентные реакции (МКР) являются современным экологически безопасным, технологичным и ресурсосберегающим методом органического синтеза. Отличительной чертой таких реакций является то, что в смеси трех и более компонентов происходит строго последовательное взаимодействие между реагентами: первоначально одно вещество реагирует с другим, а затем полученный интермедиат вступает в реакцию с третьим компонентом и т.д. При этом выходы целевых соединений обычно высоки. В ИОХ РАН разработан электрокаталитический метод синтеза в бездиафрагменном электролизере в присутствии электролитов. Этот метод имеет ряд важных синтетических и экологических преимуществ [1].

Койевая кислота (5-гидрокси-2-гидроксиметил-4H-пиран-4-он) является грибковым метаболитом, который широко используется в различных областях. Впервые он был извлечен из нитевидного гриба *Aspergillus oryzae*, используемого в Восточной Азии для осахаривания риса более ста лет назад. В последние десятилетия было обнаружено, что производные койевой кислоты проявляют антибактериальную, противовоспалительную и противосудорожную активности [2].

2-Амино-4H-хромены являются структурным компонентом многих природных соединений. Кроме того, как варфарин и бромациолон, в настоящее время используются в качестве антикоагулянтов. В настоящее время 2-амино-3-циано-4H-хромены

отмечены большим потенциалом в качестве противоопухолевых средств [3].

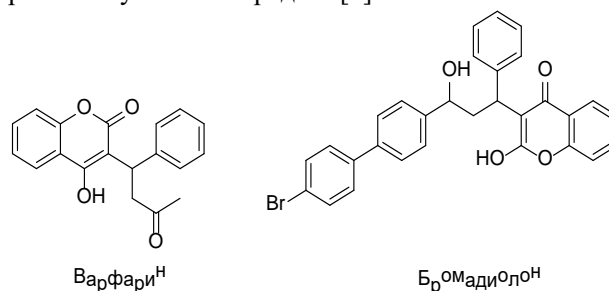


Рис. 1. Биологически активные производные хромена

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагменты 2-амино-4H-хромена и койевой кислоты, представляют особый интерес для фармацевтической химии и являются перспективными в отношении биологических реакций.

В настоящей работе была проведена мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация салициловых альдегидов **1a-i**, койевой кислоты и производных малоновой кислоты **2a-c** в замещенные 4-(3-гидрокси-6-(гидроксиметил)-4-оксо-4H-пиран-2-ил)-2-амино-4H-хромены **3a-k** в *n*-пропанол, в неразделенной ячейке, в присутствии йодида калия в качестве электролита, при пропускания 0.2 F/моль электричества (схема 1).

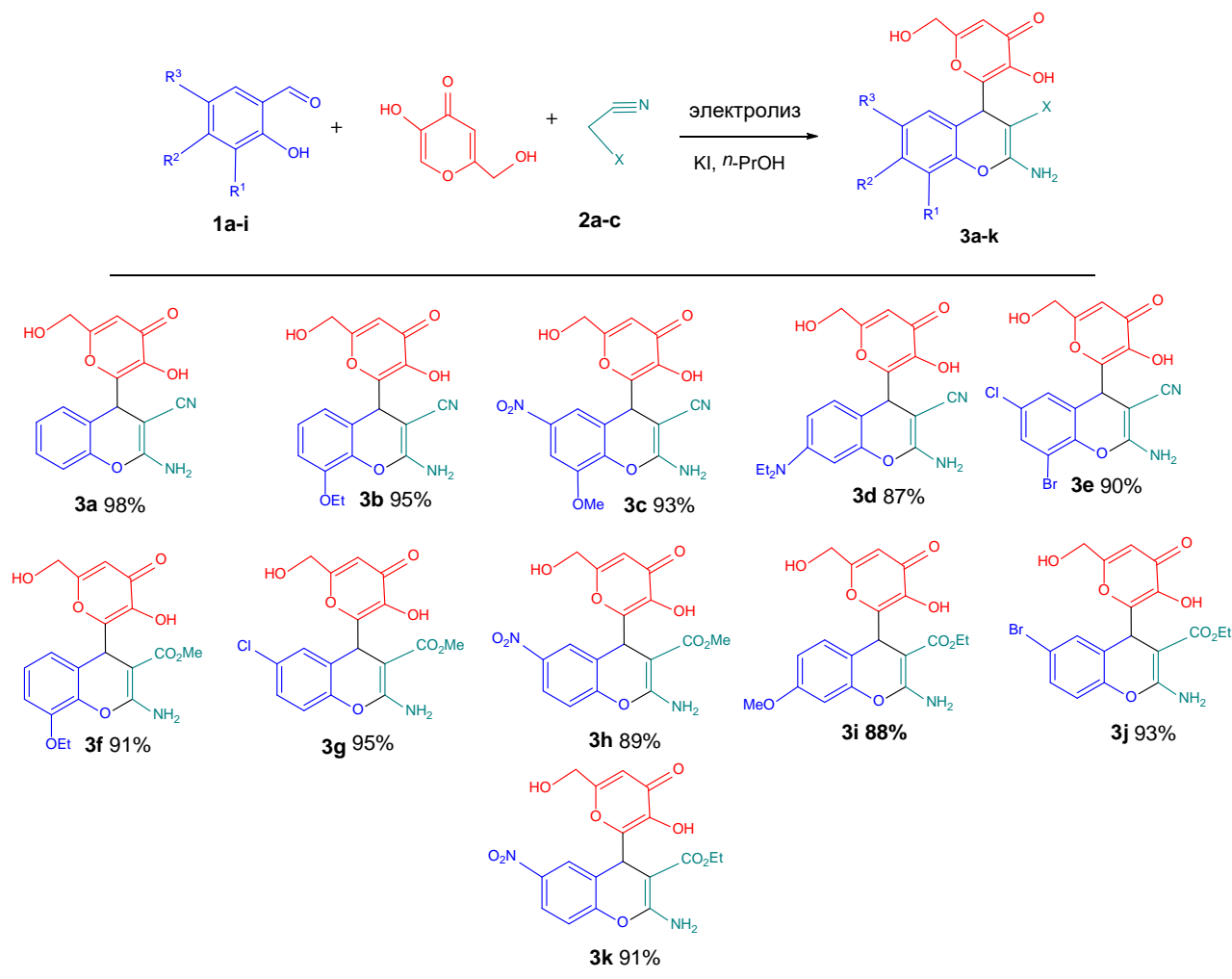


Схема 1. Электрокаталитический мультикомпонентный синтез замещенных 2-амино-4H-хроменов 3a-k

Учитывая все вышеперечисленные данные и наши предыдущие исследования в области электрокаталитических мультикомпонентных реакций, предложена следующая схема электрокаталитической реакции салицилового альдегида (1a), койевой кислоты и малонитрила (2a) (схема 2).

Депротонирование спирта на катоде приводит к образованию алкоксид-аниона с выделением водорода. Последующая реакция в растворе между алкоксид-анионом и малонитрилом приводит к образованию аниона малонитрила А (схема 1). В результате конденсации салицилового альдегида (1a)

с анионом малонитрила (А) по Кневенегелю образуется аддукт (4) с отщеплением гидроксид-иона. Затем этот гидроксид-ион инициирует циклизацию аддукта (4) в имин (5). Добавление коевой кислоты, с последующим превращением ее в анион приводит к аниону (С). На последней стадии анион С вступает в реакцию со спиртом с образованием конечного 2-амино-4H-хромена (3a) и регенерацией алкоксид-аниона. После этого процесс каталитической цепи начинается сначала: происходит взаимодействие алкоксид-аниона со следующей молекулой малонитрила (схема 1).

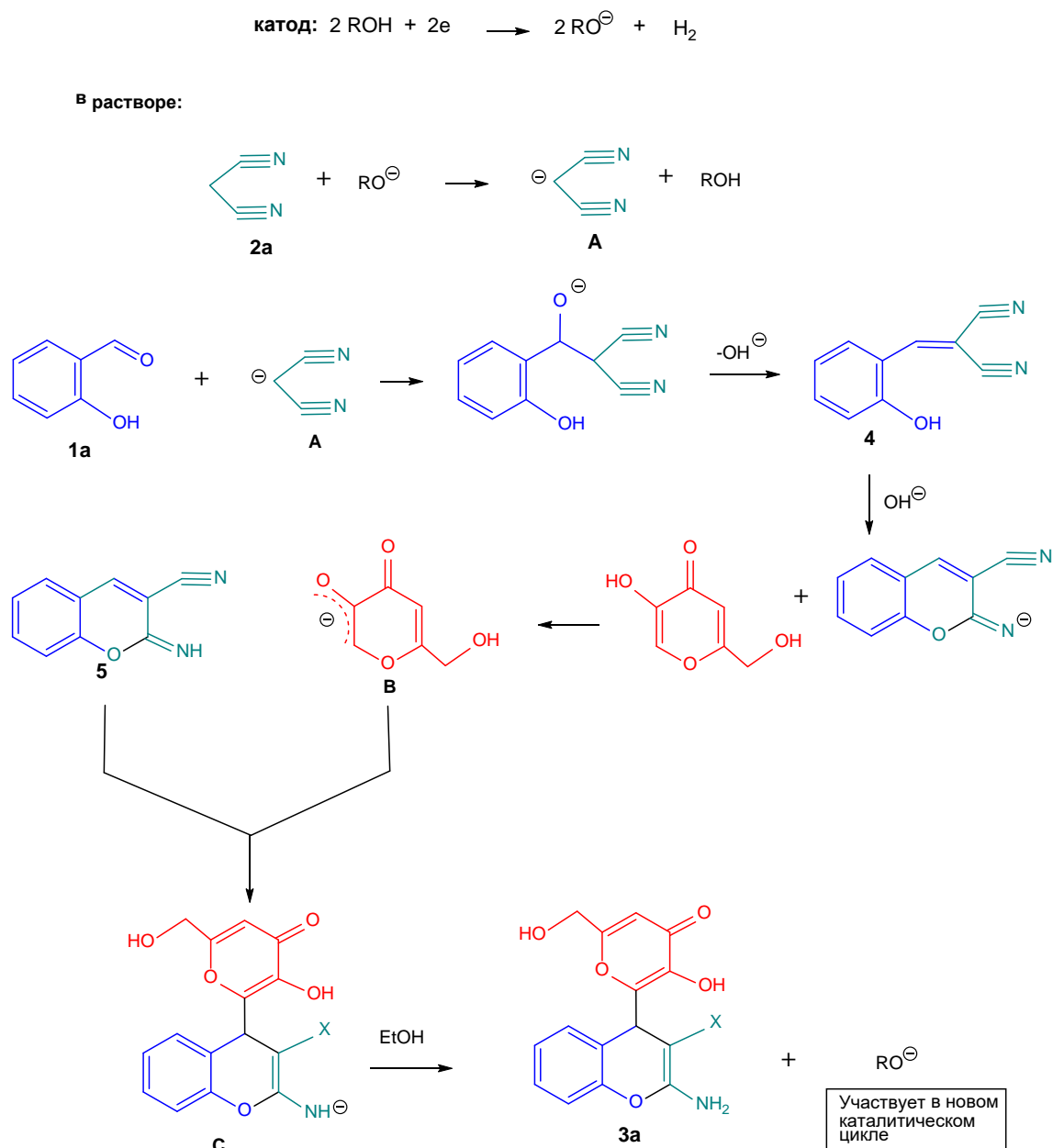


Схема 2. Механизм электрокаталитической реакции салицилового альдегида (1a), койевой кислоты и малононитрила (2a)

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **3a-k** с выходами 87-98%. Этот простой и эффективный метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически активных структур, так как он является экологичным, а также предполагает использование доступного оборудования.

Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 12 Устойчивое потребление и производство.

### Список литературы

1. Hammerich O., Speiser B. (eds). Organic electrochemistry: revised and expanded 5th Edn // Chromatographia – 2016. – Vol. 79. – P. 521.
2. Kasibhatla S., Gourdeau H., Meerovitch K., Drewe J., Reddy S., Qiu L., Zhang H., Bergeron F., Bouffard D., Yang Q. et al. Discovery and mechanism of action of a novel series of apoptosis inducers with potential vascular targeting activity // Mol. Cancer Ther. – 2004. – V.3 – P.1365.
3. Skommer J., Wlodkowic D., Mättö M., Eray M., Pelkonen J. HA14–1, a small molecule Bcl-2. antagonist, induces apoptosis and modulates action of selected anticancer drugs in follicular. lymphoma B cells // Leukemia Res. – 2006. – V.30 – P.322.

УДК 691.175

Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г.

Идентификация структуры серосодержащих полимеров, полученных методом обратной вулканизации методом MALDI-TOF

Киракосян Диана Валерьевна – аспирант, kirakosyan.diana2015@yandex.ru

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

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

В статье рассмотрены результаты анализа структуры серосодержащего полимерного композиционного материала, полученного методом обратной вулканизации серы со стиролом методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией. Показана эффективность данного аналитического подхода, позволяющего определить длину полисульфидных цепей, сшитых органическими компонентами – производными стирола.

Ключевые слова: обратная вулканизация, серосодержащие полимеры, элементная сера, масс-спектрометрия, MALDI-анализ.

### Identification of the structure of sulfur-containing polymers obtained by reverse vulcanization by the MALDI-TOF

Kirakosyan D.V.<sup>1</sup>, Krivoborodov E.G.<sup>1</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the results of the analysis of the structure of a sulfur-containing polymer composite material obtained by the method of inverse vulcanization of sulfur with styrene by mass spectrometry with matrix-assisted laser desorption/ionization. The effectiveness of this analytical approach, which allows to determine the length of polysulfide chains crosslinked with organic components – styrene derivatives, is shown.

Key words: inverse vulcanization, sulfur-containing polymers, elemental sulfur, mass spectrometry, MALDI analysis.

### Введение

В последнее время значительное внимание исследователей в области серосодержащих высокомолекулярных соединений приковывают к себе полимеры, синтезированные методом обратной вулканизации [1]. Эти виды полимеров состоят из цепочек серы, сшитых органическим мономером, и могут содержать различное количество серы – 30-80 мас.%. Наиболее распространенный способ синтеза этих материалов включает нагревание серы до температуры свыше 159°C для полимеризации элементарной серы с раскрытием её кольцевой структуры [2]. Элементарная сера подвергается гомолитическому расщеплению связи S-S, образуя тиильный дирадикал, который способен вступать в реакцию с другой молекулой S<sub>8</sub>, образуя полимерную серу [3]. Дитиил-радикал также может вступать в реакцию с двойными или тройными связями C-C ненасыщенных органических молекул, образуя связь C-S (схема. 1). В отсутствие какого-либо сшивающего агента полимерная сера может деполимеризоваться обратно до S<sub>8</sub> [4]. Термин “обратная вулканизация” был введен Д. Пюном и его коллегами [5] и отражает суть процесса синтеза полимеров, в котором полисульфидные цепи, образованные из элементарной серы в процессе её термической конверсии, сшиваются молекулами ненасыщенных органических мономеров в отличие от классической вулканизации, где короткие олигосульфидные фрагменты служат сшивающими агентами для полимерных органических компонентов материала [6].

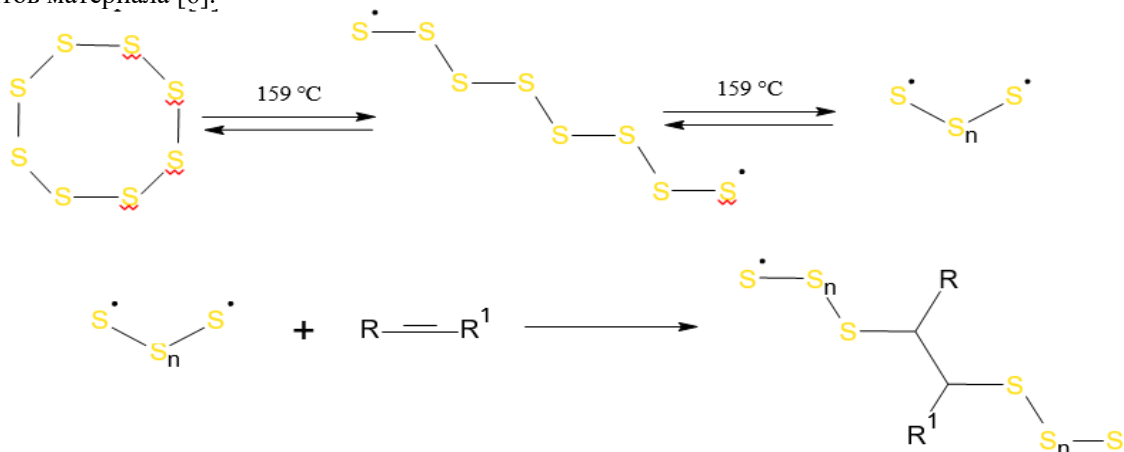


Схема 1. Формирование обратно вулканизованного полимера.



В целях уточнения и дополнения этой информации о характере сшивки, необходимой для интерпретации свойств этого материала было решено провести анализ структуры сополимера серы со стиролом методом MALDI-TOF, масс-спектрометрическим методом анализа, отличающимся мягкими условиями ионизации.

4 г элементной серы (ХЧ, «Реахим») расплавляли на плитке при температуре 130 °С, затем добавляли к расплавленной сере в пропорции 2:1 по массе 2 г стирола (Sigma Aldrich) и перемешивали на магнитной мешалке с подогревом на глицериновой

бане при температуре 165 °С в течении 30 мин. Полученный полимерный материал охлаждали и анализировали методом MALDI-TOF. Спектрометрия методом MALDI-TOF проводилась в Институте биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАН на масс-спектрометре Ultraflex II (Bruker, Германия) в положительных ионах в рефлекторном режиме с ускоряющим напряжением 25 кВ, десорбция осуществлялась Nd:YAG лазером, длина волны 355 нм с использованием матрицы DHB. MALDI-спектр полученного сополимера представлен на рис. 3.

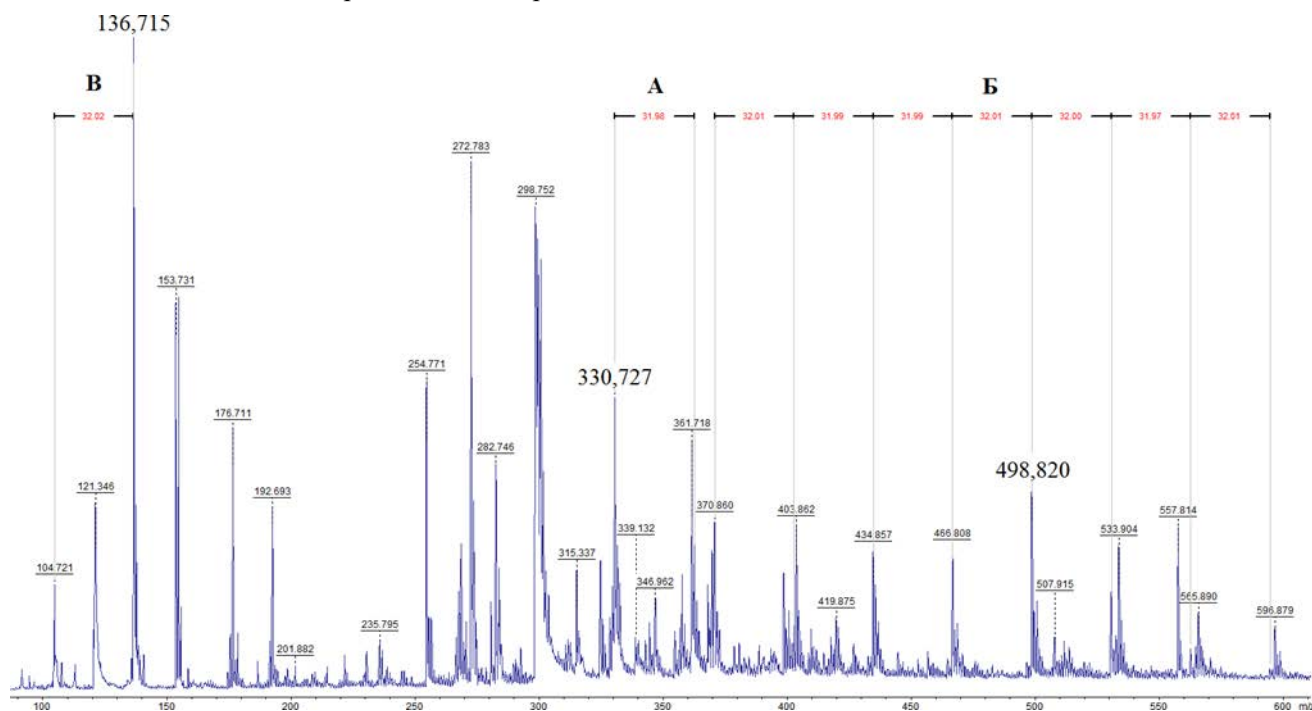


Рис. 3. MALDI-спектр полученного сополимера серы со стиролом.

В спектре присутствуют серии сигналов, отличающиеся на 32 Да, возникшие в результате отщепления атомов серы в процессе лазерной десорбции. Важно подчеркнуть, что макромолекулярные фрагменты, идентифицированные в работе [12] можно наблюдать и в полученном масс-спектре: сигнал с  $m/z=136,715$  соответствует фрагменту концевой группы образованной полимерной цепи с формулой  $C_8H_9S$ . Его конфигурация совпадает со структурой, представленной на рис. 2, В с одним атомом серы; сигнал с  $m/z=330,727$  отвечает линейному фрагменту (рис. 2, А) с 7 атомами серы в составе -  $C_8H_{11}S_7$ ; сигнал с  $m/z=498,820$  относится к фрагменту с сшитой конфигурацией (рис. 2, Б) –  $C_{16}H_{19}S_9$ . Можно заметить, что серия сигналов, различающаяся на 32 Да и соответствующая фрагментам с сшитой конфигурацией обрывается в области 595 Да, из чего можно вынести суждение о количестве атомов серы полисульфидной цепи макромолекулярных фрагментов подобной структуры. В данном случае в фрагменте содержится двенадцать атомов серы, сшитых двумя молекулярными производными стирола.

### Заключение

По результатам анализа структуры сополимера элементной серы и стирола, синтезированного методом обратной вулканизации, можно заключить, что в составе полученного композита содержатся фрагменты с, как минимум, тремя типами структурной конфигурации. В качестве концевой группы выступает образованный этилбензольный фрагмент, а в основной формации материала присутствуют как линейные элементный с двумя полисульфидными цепями, сшитые одной молекулой стирола, так и более разветвленные образования, в которых несколько серосодержащих линейных макромолекул соединяются посредством двух молекул стирола, сшитых между собой. Исходя из значений масс, зарегистрированных сигналов можно констатировать, что длина, образованных полисульфидных цепочек не велика, и на одну молекулу сшивающего агента приходится в среднем 6-7 атомов серы.

Выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00543

### Список литературы

1. Chalker J.M., Worthington M.J.H., Lundquist N.A., Esdaile L.J. Synthesis and Applications of Polymers Made by Inverse Vulcanization // Topics in Current Chemistry, Springer Verlag (Germany). – 2019. – V. 377 – № 3 – P. 1–27.
2. Orme K., Fistrovich A.H., Jenkins C.L. Tailoring Polysulfide Properties through Variations of Inverse Vulcanization // Macromolecules, American Chemical Society (USA). – 2020. – V. 53 – № 21 – P.9353–9361.
3. Müller, F.G., Lisboa, L.S., Chalker, J.M., Inverse Vulcanized Polymers for Sustainable Metal Remediation. Advanced Sustainable Systems, John Wiley & Sons (USA). – 2023. – V. 7 (5) – 2300010.
4. Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T., Yoon H., Simmonds A.G., Ji H.J., Dirlam P.T., Glass R.S., Wie J.J., Nguyen N.A., Guralnick B.W., Park J., Somogyi Á., Theato P., Mackay M.E., Sung Y.-E., Char K., Pyun J., The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // Nature Chemistry, Nature Portfolio (Great Britain). – 2013. – V. 5 (6) – P. 518.
5. Sang H.J., Buyukcakir O., Kim D., Coskun A. Direct Utilization of Elemental Sulfur in the Synthesis of Microporous Polymers for Natural Gas Sweetening // Chem, Cell Press (USA) – 2016. – V. 1 (3). – P. 482-493.
6. Coran A.Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements Journal of Applied Polymer Science, John Wiley & Sons (USA). – 2003. – V. 87. – P. 24-30.
7. Boyd D.A., Nguyen V.Q., McClain C.C., Kung F.H., Baker C.C., Myers J.D., Hunt M.P., Kim W., Sanghera J.S. Optical Properties of a Sulfur-Rich Organically Modified Chalcogenide Polymer Synthesized via Inverse Vulcanization and Containing an Organometallic Comonomer // ACS Macro Letters, American Chemical Society (USA). – 2019. – V. 8 (2). – P. 113-116.
8. Alex A., Singha N.K., Choudhury S. Exploring inverse vulcanization in lithium–sulfur batteries // Current Opinion in Electrochemistry, Elsevier BV (Netherlands). – 2023. – V. 39. – 101271.
9. Chalker J.M., Mann M., Worthington M.J.H., Esdaile L.J. Polymers Made by Inverse Vulcanization for Use as Mercury Sorbents // Organic Material, Georg Thieme Verlag KG (Germany). – 2021. – V. 3 (02). – P. 362-373.
10. Тарасова Н. П., Кривобородов Е. Г., Межуев Я. О. Современные тенденции в синтезе неорганических и элементоорганических фосфор- и серосодержащих полимеров // Доклады Академии наук, Химия, науки о материалах, Pleiades Publishing, Ltd. (Россия). – 2023. (в печати)
11. Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhev Y.O. Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: reaction mechanisms and green prospects // RSC Advances, (Great Britain). – 2021. – V. 11. – P. 9008-9020
12. Pyun J., Carrozza C. F., Silvano S., Boggioni L., Losio S., Angelis A.R., Parker W. Nuclear magnetic resonance structural characterization of sulfur-derived copolymers from inverse vulcanization. Part 1: Styrene // Journal of Polymer Science, John Wiley & Sons (USA). – 2022. – V. 60 (24). – P. 3471-3477.



УДК 547.822.3

Поспелов Е.В., Сухоруков А.Ю.

**Каталитическая восстановительная циклизация оксимов 1,5-дионо в пиперидины**

Поспелов Евгений Викторович – лаборант, лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем №9.

Сухоруков Алексей Юрьевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем №9; sukhorukov@ioc.ac.ru.

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 47.

Показано, что неизвестные до недавнего времени бис(β-оксиминоалкил)малонаты являются удобными платформами для синтеза насыщенных N-гетероциклов. При гетерогенном каталитическом гидрировании эти диоксимы подвергаются восстановительной циклизации с образованием замещенных пиперидин-4,4'-дикарбоксилатов, которые являются ценными полупродуктами в медицинской химии.

Ключевые слова: пиперидины; циклизация; присоединение по Михаэлю; каталитическое гидрирование; оксимы.

**CATALYTIC REDUCTIVE CYCLIZATION OF 1,5-DIONE OXIMES TO PIPERIDINES**

Pospelov E.V., Sukhorukov A.Yu.

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia

Hitherto unknown bis(β-oximinoalkyl)malonates were demonstrated to be convenient platforms for the synthesis of saturated N-heterocycles. Upon heterogeneous catalytic hydrogenation, these dioximes undergo reductive cyclization to give substituted piperidine-4,4'-dicarboxylates, which are valuable building blocks in medicinal chemistry.

Key words: piperidines; cyclization; Michael addition; catalytic hydrogenation; oximes.

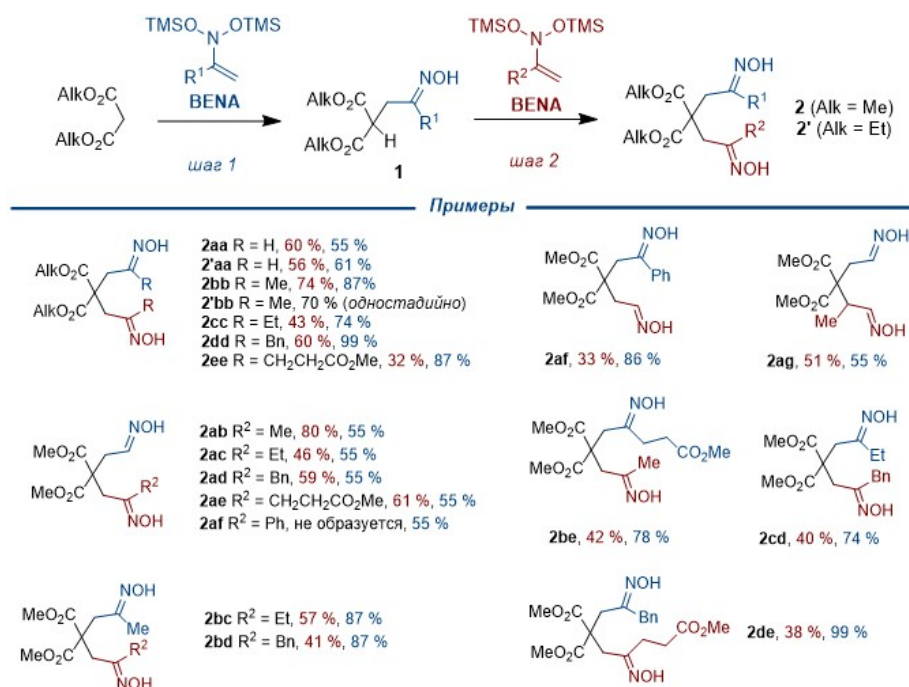
Производные малонового эфира, содержащие две функционализированных боковых цепи широко используются в качестве платформ для синтеза сложных карбоциклических и гетероциклических каркасов[1,2]. Преимущества этих ациклических предшественников заключаются в их доступности за счет возможности присоединения двух электрофилов к малоновому эфиру и предварительной организации реакционных фрагментов к процессу циклизации за счет стерического эффекта двух сложноэфирных групп.

В этой работе разработан метод получения бис(β-оксиминоалкил)малонатов и предложены условия их

каталитической восстановительной циклизации в пиперидины.

Первым шагом работы стала разработка метода синтеза необходимых бис(β-оксиминоалкил)малонатов **2**, ранее в литературе неописанных (см. таблицу 1). Они были получены путем присоединения двух молекул нитрозоалкенов к молекуле диметилмалоната. В качестве эквивалентов необходимых нитрозоалкенов были использованы их стабильные и доступные нитрозоацетали **BENA**, позволяющие генерировать нитрозоалкены в мягких условиях под действием нуклеофилов [3].

Таблица 1. Синтез бис(β-оксиминоалкил)малонатов **2**





Это промежуточное соединение может подвергаться циклизации двумя путями (Путь 1 и 1' на рисунке 1), ведущими к изомерным имидам **I-2** и **I-3**, взаимно-превращающихся друг в друга, что приводит к распределению <sup>15</sup>N-метки. Альтернативный путь включает восстановление иминной группы в **I-1** перед циклизацией с получением промежуточного аминоимина **I-4**. Однако в случае диоксима **2ab** альдиминовая группа (R<sup>1</sup> = H) в **I-1** должна быстрее восстанавливаться до амина, чем кетоимин (R<sup>1</sup> = Me). В этом случае можно было бы ожидать, что гораздо меньше <sup>15</sup>N будет включено в пиперидин **3ab**.

*Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МД-3478.2022.1.3).*

#### Список литературы

1. Yao L., Fang B., Hu Q., Lei Y., Bao L., Hu Y. Phenanthrenes/dihydrophenanthrenes: the selectivity controlled by different benzyne and allenes // Chem. Commun. – 2020. – V. 56. – P.15185.
2. Bhatt D., Singh P. R., Kalamna P., Kumar K., Goswami A. An Atom-Economical Approach to 2-Triazolyl Thio-/Seleno Pyridines via Ruthenium-Catalyzed One-pot [3+2]/[2+2+2] Cycloadditions // Adv. Synth. Catal. – 2019. – V. 361. – P.5483.
3. Ustinov A., Dilman A., Ioffe S., Belyakov P., Strelenko Y. A. Chemistry of N,N-bis(silyloxy)enamines. 4. Study of the reactions of N,N-bis(silyloxy)enamines with 1,3-diones // Russ. Chem. Bull. – 2002. – V. 51. – P.1455.
4. Remuson R. A convenient allylsilane-N-acyliminium route toward indolizidine and quinolizidine alkaloids // Beilstein J. Org. Chem. – 2007. – V. 3. – P.1.
5. Pospelov E., Boyko Y., Ioffe S., Sukhorukov A. Synthesis of Bis(β-Oximinoalkyl)malonates and Their Catalytic Reductive Cyclization to Piperidines // Adv. Synth. Catal. – 2022. – V. 364. – P.2557.

УДК 544.777

Савина Ю.В., Рыжова А.С., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

**Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных с добавками гидроксипролина**

Савина Юлия Витальевна – лаборант;

Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова;

Рыжова Александра Сергеевна – студент 1 курса магистратуры; alex.r@internet.ru.

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

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

Колосова Ольга Юрьевна – старший научный сотрудник, к.х.н.;

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии биополимеров;

Институт элементоорганических соединений Российской Академии Наук им. А. Н. Несмеянова,

Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, дом 28.

*В работе изучены криогели поливинилового спирта, сформированные методом «замораживания-оттаивания» растворов поливинилового спирта с добавками различной концентрации гидроксипролина. Оценено влияние гидроксипролина на физико-химические и термические характеристики полученных материалов. Также исследована кинетика высвобождения гидроксипролина из гелевой матрицы.*

*Ключевые слова: криогели ПВС, криотропное гелеобразование, депо-форма, гидроксипролин*

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS FORMED WITH ADDITIVES OF HYDROXYPROLINE**Savina Yu.V.<sup>2</sup>, Ryzhova A.S.<sup>1</sup>, Kolosova O.Yu.<sup>2</sup>, Lozinsky V.I.<sup>2</sup><sup>1</sup> Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia<sup>2</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*In this work, cryogels of poly(vinyl alcohol), formed by the method of "freezing-thawing" of solutions of polyvinyl alcohol with additives of various concentrations of hydroxyproline, were studied. The influence of hydroxyproline on the physicochemical and thermal characteristics of the obtained materials has been estimated. The kinetics of the release of hydroxyproline from the gel matrix was researched.*

*Keywords: cryogels PVA, cryotropic gelation, depo-form, hydroxyproline*

Криогели поливинилового спирта (КППВС) вызывают большой интерес в различных областях науки и техники. Благодаря сочетанию таких свойств криогелей, как высокая прочность в совокупности с эластичностью, наличие системы взаимосвязанных макропор, биосовместимость и нетоксичность, эти материалы на основе поливинилового спирта применяются для биомедицинских и биотехнологических целей, например, в качестве покрытий на раны, систем доставки лекарств, искусственных хрящей и т. д.

КППВС получают методом «замораживания-оттаивания» – водные растворы полимера замораживают, выдерживают в замороженном состоянии, и оттаивают нагревая, в результате чего образуются гетерофазные макропористые полимерные гели [1].

При этом на физико-химические свойства и макропористую морфологию КППВС влияют различные факторы. Это и характеристики используемого полимера, концентрация полимера в исходном растворе, природа растворителя и условия криогенной обработки – температура замораживания, продолжительность выдерживания в замороженном состоянии, скорость оттаивания, число циклов замораживания-оттаивания. Также влияние оказывают и различные низкомолекулярные добавки, вводимые в исходный раствор поливинилового спирта до криогенной обработки [2].

В этой работе были получены криогели поливинилового спирта (рис.1), содержащие добавки гидроксипролина в разных концентрациях, оценены физико-механические и теплофизические свойства полученных материалов, а также исследована кинетика высвобождения гидроксипролина из матрицы криогеля ПВС.

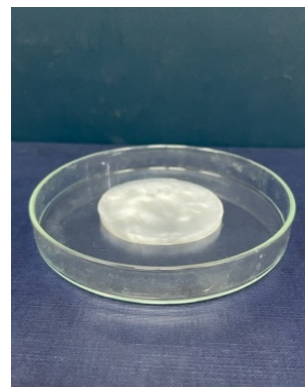


Рис. 1. Фотография образца криогеля ПВС

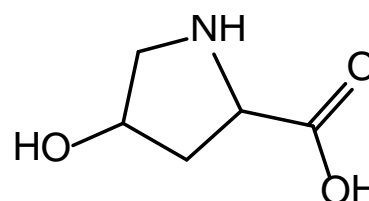


Рис. 2. Формула гидроксипролина

Гидроксипролин – аминокислота, полученная в результате гидролиза протеинов пшеницы (рис.2). Гидроксипролин составляет 25% всех аминокислот, входящих в состав коллагена. Он способствует закручиванию аминокислотных цепочек и удерживает их между собой (склеивает цепочки). Добавление гидроксипролина в косметические средства, позволяет усилить лифтинговый, тонизирующий, увлажняющий и антивозрастной эффекты. Также гидроксипролин способствует блокаде ферментов, разрушающих волокна коллагена и эластина, блокирует образование свободных радикалов – обладает антиоксидантной активностью. Благодаря маленькому размеру молекулы этой аминокислоты способны проникать в кожу глубже, чем белки и пептиды [3]

Криогели поливинилового спирта были сформированы из растворов с концентрацией полимера 100 г/л, непосредственно в раствор вносили добавки гидроксипролина, концентрацию гидроксипролина варьировали от 0.1 до 1.0 моль/л. Контейнеры с растворами полимера с добавками гидроксипролина переносили в камеру прецизионного программируемого криостата Proline RP 1840 (Lauda, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при  $-20^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч, а затем оттаивали, нагревая со скоростью  $0.03^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , которая задавалась микропроцессором криостата. При выборе режима криогенной

обработки мы отталкивались от результатов исследований, полученных ранее в нашей лаборатории, и выбрали наиболее оптимальный режим для формирования криогелей ПВС.

Ранее было показано [1, 2], что для получения прочного и теплостойкого КГПВС необходимо продолжительное пребывание размораживаемого образца в зоне субнулевых температур, оптимальных для такого гелеобразования (от  $-4$  до  $-2^{\circ}\text{C}$ ) в случае системы ПВС-вода. Поэтому при выполнении данного исследования мы с помощью программируемого криостата строго выдерживали режимы охлаждения раствора ПВС при его замораживании, дальнейшего термостатирования замороженных образцов и их нагревания в ходе оттаивания.

Влияние добавок гидроксипролина на физико-механические и теплофизические свойства криогелей ПВС: на рисунке 3 приведены графики зависимости модулей упругости и температуры плавления образцов криогелей от концентрации в них гидроксипролина. Так, видно, что с повышением концентрации гидроксипролина в исходном растворе полимера, жесткость полученных образцов возрастает. В частности, значения модуля Юнга  $E$  вырастает с  $9.2 \pm 0.2$  кПа (для образца сформированного без добавок) до  $20.3 \pm 0.5$  кПа – при концентрации гидроксипролина в исходной системе 1 моль/л, значения условно-мгновенного модуля  $G_0$  изменяются от  $9.13 \pm 0.1$  кПа до  $16.2 \pm 0.4$  кПа.

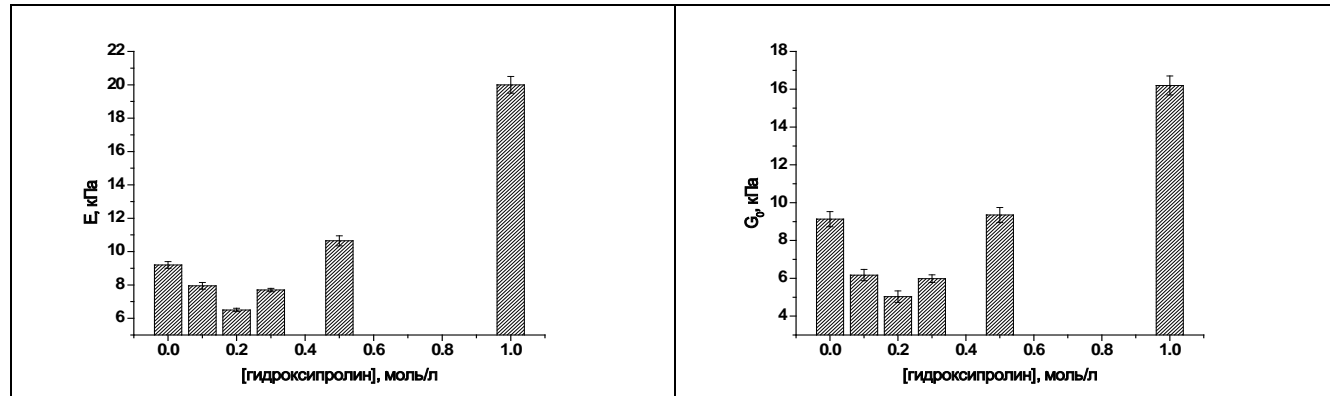


Рис.3. Зависимости модулей упругости  $E$  и  $G_0$ , криогелей ПВС от концентрации гидроксипролина в исходном растворе полимера

Температура плавления криогелей ПВС (рис.4) также возрастает с повышением концентрации гидроксипролина в исходном растворе. Так, для образца, сформированного без добавок, значение температуры плавления составляет  $71.5 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , а для образца, сформированного при концентрации гидроксипролина 1 моль/л, значение температуры плавления было  $79.55 \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ .

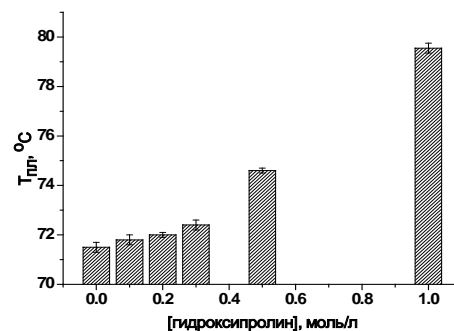


Рис.4. Зависимость температуры плавления криогелей ПВС от концентрации гидроксипролина в исходном растворе полимера

Таким образом, присутствие добавок гидроксипролина повышает жесткость и теплостойкость криогелей ПВС. Очевидно, гидроксипролин проявляет космотропные свойства подобно NaF и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [4]. Таким образом, при увеличении содержания космотропных добавок в исходной системе формирование зон микрокристалличности (образование узлов физической сетки криогеля ПВС) происходит эффективнее, чем в системе без добавок.

Изучение кинетики высвобождения гидроксипролина из матрицы криогелей ПВС:

Поскольку гидроксипролин используется в косметической продукции, то на следующей стадии работы мы исследовали кинетику высвобождения этой аминокислоты из гелевой матрицы. Для этого образец криогеля ПВС, объемом 1.6-1.8 см<sup>3</sup> сформированный при концентрации гидроксипролина 0.1 моль/л помещали в бюкс с 10 мл деионизованной воды. Через определенные промежутки времени из системы отбирали пробы по 100 мкл. К ним добавляли 2.9 мл раствора катионов меди ([10<sup>-3</sup> М]), записывали спектр поглощения на спектрофотометре. Содержание гидроксипролина находили по предварительно построенной калибровочной кривой (рис. 5).

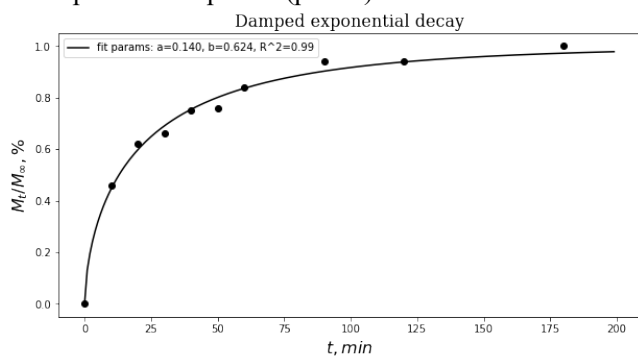


Рис. 5. Кривая высвобождения гидроксипролина из матрицы криогеля ПВС

Полученные экспериментальные данные были обработаны по формуле Вейбулла [5]. Рассчитанный

коэффициент  $b=0.624$  показывает, что высвобождение из матрицы протекает без пространственных затруднений. Высвобождение гидроксипролина из матрицы криогеля ПВС в использованных условиях эксперимента достигает равновесия примерно за 2 часа.

Таким образом, в работе были получены криогели поливинилового спирта, содержащие добавки гидроксипролина, оценены их физико-механические и теплофизические свойства, а также изучена кинетика высвобождения аминокислоты из матрицы криогеля. Основываясь на полученных данных, можно говорить о возможном применении криогелей поливинилового спирта в качестве «депо-форм» для доставки данного лекарственного вещества.

*Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 3 Обеспечение здорового образа жизни и содействие благополучию для всех в любом возрасте.*

*Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.*

#### Список литературы

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта// Успехи химии. – 1998. – Т. 67. №7. – С. 641-655.
2. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/ thawing methods // Adv. Polym. Sci. – 2000. – V. 153 – P.37-52.
3. <https://natacosmetik.ru/articles/2032/>
4. Lozinsky V.I., Domotenko L.V., Zubov A.L., Simenel I.A. Study of cryostructuration of polymer systems. XII. Poly(vinyl alcohol) cryogels: influence of low-molecular electrolytes// JAPS –1996. – V.61. – P.1991-1998.
5. Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability // J. Appl. Mech. – 1951. – P.293-297.

УДК 544.546

Тарасова Н.П., Костин Е.М., Занин А.А., Кривобородов Е.Г.

## Полимеризация элементного фосфора под действием пучка ускоренных электронов

Тарасова Наталия Павловна – д.х.н., зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Костин Евгений Михайлович – студент; zhenya-kostin-01@mail.ru

Занин Алексей Андреевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

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

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

*В статье рассмотрены результаты проведения синтеза полимерного фосфора в водной среде под воздействием излучения электронного ускорителя. Проведен анализ и сравнение структуры полученных высокомолекулярных соединений с образцами коммерчески доступного красного фосфора методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией.*

*Ключевые слова: радиационная химия, фосфор, красный фосфор, радиационная полимеризация, фосфорсодержащие полимеры*

### **Polymerization of elemental phosphorus under the action of an accelerated electron beam**

Tarasova N.P.<sup>1</sup>, Kostin E.M.<sup>1</sup>, Zanin A.A.<sup>1</sup>, Krivoborodov E.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the results of the synthesis of polymer phosphorus under the influence of electron accelerator radiation in an aqueous medium. The structure of the obtained high-molecular compounds was analyzed and compared with the one of samples of commercially available red phosphorus by mass spectrometry with matrix-assisted laser desorption/ionization.*

*Key words: radiation chemistry, phosphorus, red phosphorus, radiation polymerization, phosphorus-containing polymers.*

#### **Введение**

Особенностями современного этапа развития химии неорганических полимеров, к которым относят полимерные формы фосфора, можно считать разработку фундаментальных и прикладных основ управления свойствами целевых продуктов. В первую очередь сюда следует отнести модификацию структуры и состава неорганических полимеров, варьирование методов инициирования химических процессов (вещественное инициирование, термическое и высокоэнергетическое воздействие), а также реакционную среду, способствующую формированию желаемой структуры конечного продукта. За последнее время возрос интерес к модификации красного фосфора, что обусловлено значительным расширением областей применения этого неорганического полимера [1]. Специфические особенности белого фосфора (высокая реакционная способность, пожаро- и взрывоопасность, токсичность) [2] заставляют искать более мягкие условия получения красного фосфора. Использование излучения высоких энергий - один из наиболее интересных методов инициирования реакций синтеза красного фосфора. Его преимущества и недостатки могут быть выявлены в сравнении с традиционными термическими методами, однако очевидно, что только радиационное инициирование дает возможность проведения полимеризации белого фосфора в различных средах с наименьшими рисками в области пожарной безопасности.

На кафедре ЮНЕСКО "Зеленая химия для устойчивого развития" РХТУ им. Д. И. Менделеева уже более 40 лет развивается научное направление, основа которого заключается в поиске альтернативных условий конверсии белого фосфора в полимерную форму, например, под воздействием излучения высоких энергий [3-5]. На основе полученных наработок было решено провести исследование поведения белого фосфора под воздействием излучения электронного пучка, генерируемого с помощью электронного ускорителя.

#### **Экспериментальная часть**

Белый фосфор, предварительно очищенный хромпиком, помещали в пробирки из кварцевого стекла, наполовину наполненные водой, герметично закатывали и облучали пучком ускоренных электронов на радиационнотехнической установке ЗАО «ИНТЕХ» (г. Нововоронеж) – ускорителе электронов «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70 (с магнетроном МИ-470). Характеристики данной установки представлены в таблице 1. Облучение проводилось пучком ускоренных электронов с энергией 7 МэВ.

Для выделения образовавшегося продукта использовали многократную очистку на экстракторе Сокслета, после чего образцы передавали на анализ методом MALDI-TOF в целях идентификации структуры. Характеристики конечного продукта представлены в таблице 2.

Таблица 1. Характеристики ускорителя «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70

параметр	Значения параметра
Энергия пучка	7,0 МэВ
Ток пучка	500±20 мкА
Скорость вращения крайней точки транспортёра	1-2,8 см/сек
Поглощённая доза на расстоянии 600 мм от выходного окна	11,5±1,2 кГр
Поглощённая доза на расстоянии 4300 мм от выходного окна ускорителя	3,0 кГр
Ширина горизонтальной развёртки пучка	До 600 мм
Частота следования импульсов тока пучка	300-400 МГц
Расстояние от выходного окна ускорителя до облучаемой продукции	600 мм
Мощность пучка, подаваемая на вход ускорителя	до 40 кВт
Длительность импульса	7 мкс
Частота сканирования пучка	до 3 Гц

Спектрометрия методом MALDI-TOF проводилась в Институте биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАН на масс-спектрометре Ultraflex II (Bruker, Германия) в положительных ионах в рефлекторном режиме с ускоряющим напряжением 25 кВ, десорбция осуществлялась Nd:YAG лазером, длина волны 355 нм без использования матрицы.

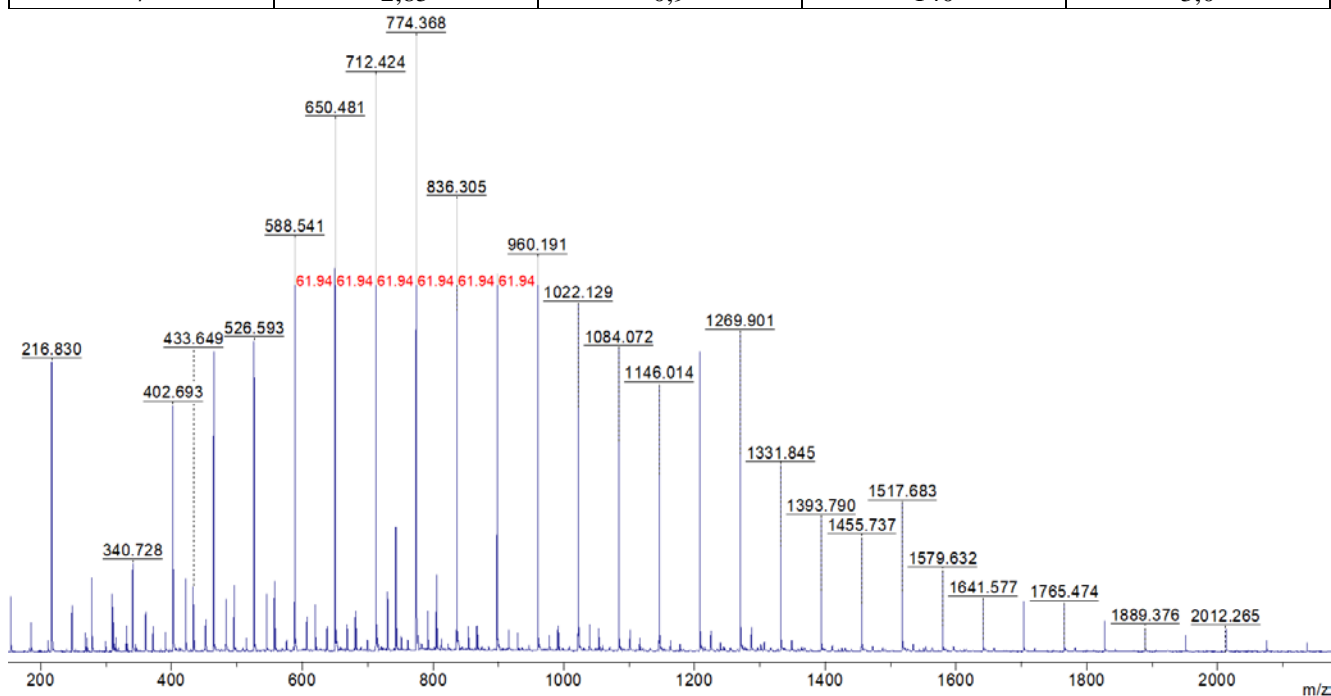
Для идентификации структуры и состава полученных образцов, их MALDI-спектры были сопоставлены с MALDI-спектром коммерчески доступного красного фосфора (хч., «Реахим»), представленным на рис. 1.

Как видно из рис. 1, в спектре присутствует серия интенсивных сигналов, отличающихся на 61,94 Да, что соответствует двум атомам фосфора. Образец не содержит примесей, так как значения сигналов в точности соотносятся с массами фрагментов полимерной цепи, например, самый интенсивный сигнал с  $m/z = 774,368$  соответствует фрагменту цепи  $P_{25}$  с расчётной массой 774.344 Да.

MDLI-спектры фосфорсодержащих полимеров, полученных при разных дозах облучения на электронном ускорителе, во многом сходны. По этой причине обсуждение результатов будет проведено на примере образца 7 (табл. 2), полученного при самой высокой поглощенной дозе облучения (рис. 2).

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов

№ образца	Масса облучения, г	Масса после облучения и промывки, г	Поглощенная доза, кГр	Выход продукта, %
1	2,82	0,2	20	0,7
2	2,76	0,2	40	0,8
3	2,75	0,5	60	1,8
4	2,75	0,5	80	2,0
5	2,41	0,5	100	2,0
6	2,82	0,9	120	3,2
7	2,85	0,9	140	3,0

Рис. 1. MALDI-спектр (200 – 2000  $m/z$ ) красного фосфора, зарегистрированный в положительных ионах.



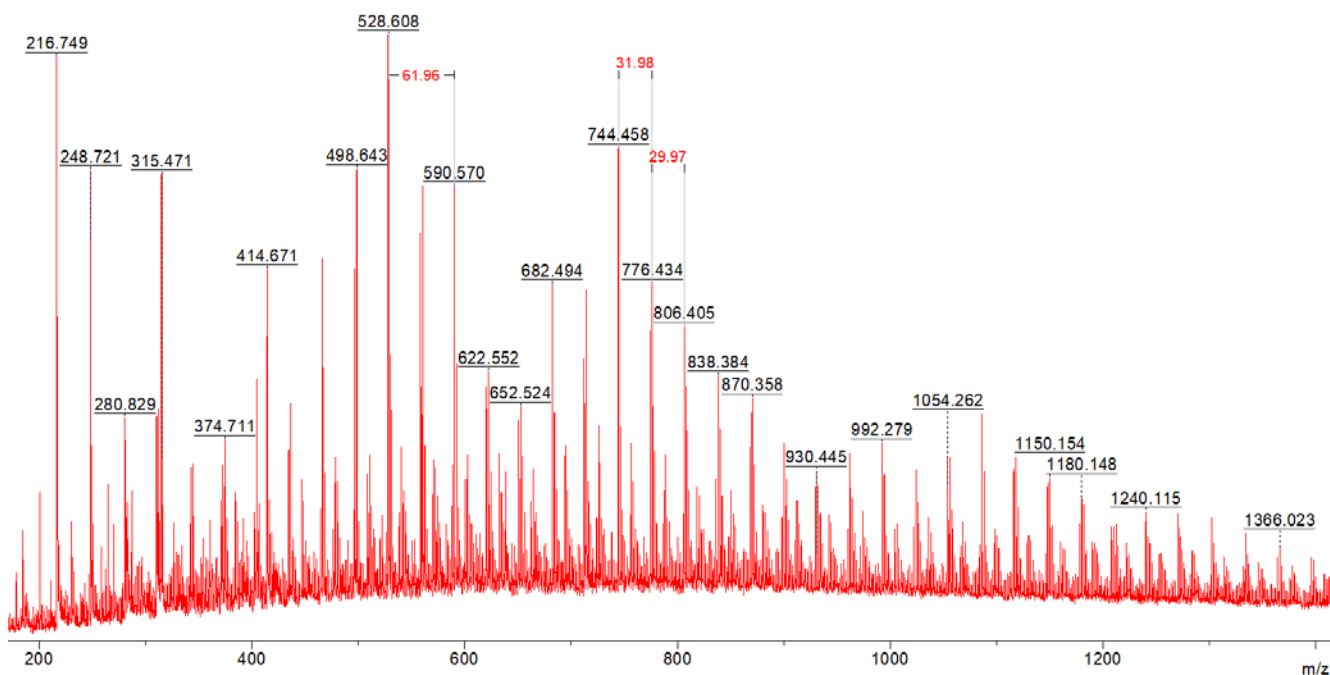


Рис.2. MALDI-спектр (200 – 1400  $m/z$ ) образца № 7, зарегистрированный в положительных ионах.

Для полученных образцов (на примере образца № 7) разница интенсивных сигналов также составляет 61,95 Да, однако, это значение соответствует не двум массам атомов фосфора, а разбивается на 32 и 30 Да, что говорит о присутствии в образце дополнительных элементов. Обратить внимание также стоит на массу самого интенсивного сигнала с  $m/z=528,608$ . Фрагмент полимерный фосфорный цепи  $P_{17}$  имеет расчетную массу 526,55 Да и присутствует в спектре красного фосфора (рис. 1), что отличается на 2 Да от фрагмента с массой 528,608 Да. По совокупности этих двух факторов можно выдвинуть предположение о том, что сигнал с  $m/z=528,608$  соответствует фрагменту цепи с формулой  $P_{15}O_4$ , что подтверждается расчетными данными для такой структуры:  $M(P_{15}O_4)=528,586$  Да (погрешность 0,022 Да). Картину фрагментации полимера отчетливо можно наблюдать при детальном рассмотрении нескольких интенсивных сигналов спектра (рис. 3).

Сигнал 712,467  $m/z$  соответствует фрагменту с формулой  $P_{23}$  полимерной цепи, который на 61,95 Да отличается от фрагмента  $P_{25}$ . Сигналы 714,484  $m/z$  и 716,503  $m/z$  зарегистрированы от фрагментов  $P_{21}O_4$  и  $P_{19}O_8$  соответственно; сигналы 744,458  $m/z$ , 746,466  $m/z$ , 748,460  $m/z$  -  $P_{23}O_2$ ,  $P_{21}O_6$ ,  $P_{19}O_{10}$ , а сигналы 776,434  $m/z$  и 778,449  $m/z$  присутствуют в спектре в результате фрагментации окисленной полимерной цепи с образованием структурных компонентов  $P_{23}O_4$  и  $P_{21}O_8$ . Значения сигналов отличаются на 2, что позволяет с уверенностью рассматривать данные отдельно взятые сигнатуры как совокупность последовательностей фрагментов различных фосфорсодержащих полимерных цепей, а не единые ансамбли сигналов с изотопным распределением, что характерно для образцов с большим содержанием органического материала.

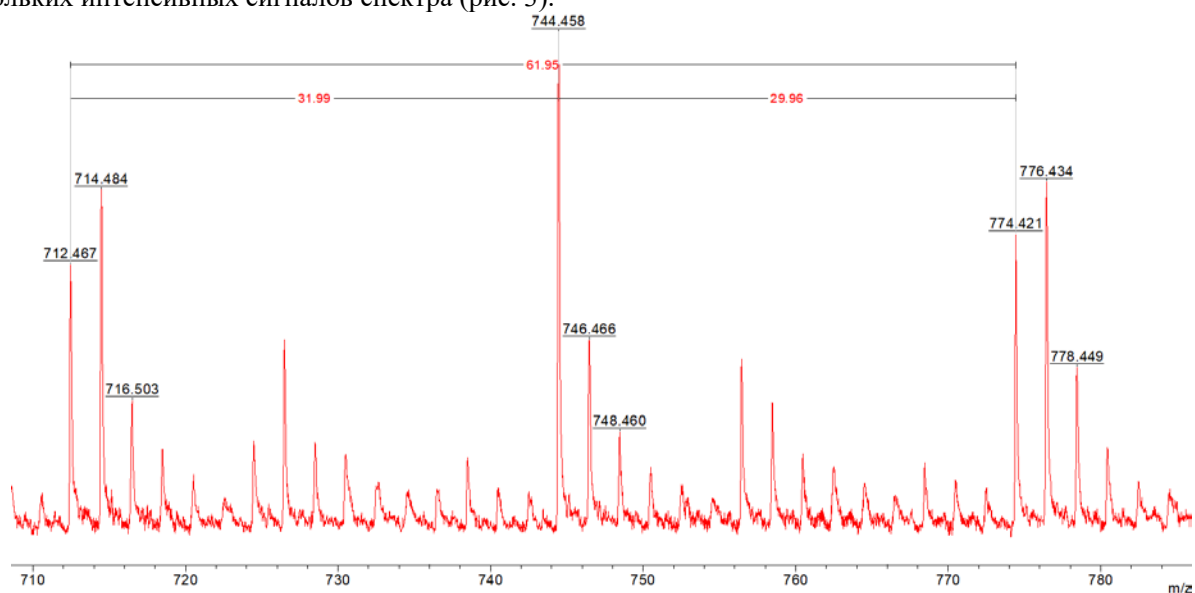


Рис.3. MALDI-спектр (710 – 790  $m/z$ ) образца № 7, зарегистрированный в положительных ионах.

**Заключение**

Результаты MALDI-TOF образцов позволяют говорить о наличии в них длинных полимерных цепей фосфора, а также фрагментов с содержанием кислорода. Предполагаемую структуру полученных высокомолекулярных соединений можно представить следующим образом (рис. 4):

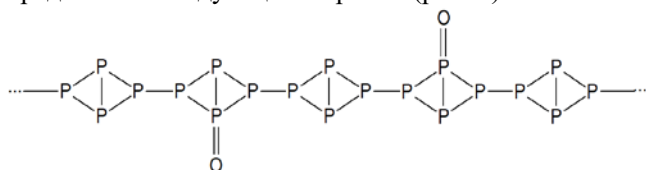


Рис. 4. Предполагаемая структура фосфорсодержащего полимера, синтезированного под действием излучения электронного ускорителя.

Наличие окисленных фрагментов цепи можно объяснить присоединением кислорода из водной среды в процессе облучения на электронном ускорителе, что косвенно подтверждается фактом разгерметизации одной из облученных проб.

Выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00543

**Список литературы**

1. Cheng-May F., Chen-Chen E., Lling-Lling T., Abdul Rahman M., Siang-Piao C. Red Phosphorus: An

Up-and-Coming Photocatalyst on the Horizon for Sustainable Energy Development and Environmental Remediation // Chemical Reviews, ACS (USA). – 2022. – V. 122 – № 3 – P. 3879-3965.

2. Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtyugin V.G., Daminova A.G., Grigoryeva T.V., Romanova Y.D., Romanova V.A., Babaev V. M., Buzyurova D. N., Babynin E. V., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger* // Applied Biochemistry and Microbiology, Springer International Publishing AG (Switzerland). – 2020. – V. 56 – P. 194–201.

3. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Artemkina I.M., Vilesov A.S. Influence of Media on Processes of Radiation-Induced Polymerization of White Phosphorus // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, aylor & Francis Group (Great Britain). – 2008. – V. 183 – № 2-3 – P. 586-593.

4. Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Zanin A.A. Role of reaction media in "green" radiation-induced polymerization of white phosphorus // Pure and Applied Chemistry, IUPAC & De Gruyter (USA). – 2009. – V. 81 – № 11 – P. 2115–2122.

5. Tarasova N.P. Radiation-Induced Synthesis of Polymers on the Basis of Elemental Phosphorus // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Taylor & Francis Group (Great Britain). – 2008. – V. 183 – № 2-3 – P. 300-305.

УДК:543.427.4

Татосян Г.К., Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.

О возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа для исследования системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 

Татосян Генрих Каренович – аспирант кафедры общей и неорганической химии; tatosian.g.k@muctr.ru

Бушуев Николай Николаевич – д.т.н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии; nbushuev@muctr.ru

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

Зинин Дмитрий Сергеевич – к.х.н., старший преподаватель кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии; zininds29@gmail.com

ГОУ ВО МО «Государственный гуманитарно-технологический университет», Россия, Московская область, 142611, г. Орехово-Зуево, ул. Зеленая, дом 22.

*В статье исследована возможность определения состава образцов твердых растворов в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с использованием метода рентгеновского флуоресцентного анализа. Представлены графические зависимости содержания неодима и стронция в образцах, которые доказывают влияние растворимости индивидуальных солей  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{SrSO}_4$  на состав твердых растворов в исследуемой бинарной системе.*

*Ключевые слова: синтез, твердый раствор, двойной сульфат калия-неодима, сульфат стронция, рентгенофлуоресцентный анализ.*

## THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS TO STUDY THE $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ SYSTEM

Tatosyan. G.K.<sup>1</sup>, Bushuev N.N.<sup>1</sup>, Zinin D.S.<sup>2</sup><sup>1</sup>Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup>State University of Humanities and Technology, Orekhovo-Zuyev, Moscow region, Russian Federation

*The possibility of determining the composition of samples of solid solutions in the  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  system using the method of X-ray fluorescence analysis was investigated in this article. Graphic dependences of neodymium and strontium content in the samples were presented, which proved the strong influence of the solubility of individual salts  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{SrSO}_4$  on the composition of solid solutions in the binary system under study.*

*Keywords: synthesis, solid solution, potassium-neodymium double sulfate, strontium sulfate, XRF-analysis.*

**Введение.** Редкоземельные элементы, в том числе неодим, входят в состав фосфогипсовых отходов производства экстракционной фосфорной кислоты. Основную массу отходов представляют фазы дигидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или полугидрат сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Редкоземельные элементы и щелочные металлы Na и K находятся в фосфогипсовых отходах в виде двойных сульфатов  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , образующих твердые растворы с основной массой полугидрата сульфата кальция вследствие близости изоструктурных соединений  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , относящихся к тригональной ячейке  $\text{P}_321$ . Гетеровалентное замещение атомов щелочного металла и РЗЭ протекает по схеме  $\text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+(\text{K}^+) \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ . Представляет определенный интерес использование матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в качестве абсорбента РЗЭ, в связи принадлежности  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к одному структурному типу с тригональной ячейкой  $\text{P}_321$ . В работе [1] установлено существование широкой области твердых растворов в бинарной системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

В работах [2-3] нами исследована бинарная система  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , в которой

установлено образование твердых растворов на основе тригональной структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . При этом объеме «V» элементарных ячеек практически не изменяются в концентрационной области 20-100 мол.%  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и находятся в диапазоне от  $293,0 \text{ \AA}^3$  – для 100 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , до  $294,4 \text{ \AA}^3$  – для 20 мол. %  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Параметры «a» тригональной ячейки закономерно увеличиваются от  $7.139 \text{ \AA}$  до  $7.180 \text{ \AA}$ , а параметры «с» закономерно уменьшается от  $6.638 \text{ \AA}$  до  $6.594 \text{ \AA}$ . Такое изменение параметров элементарных ячеек требует доказательств и изучения химического состава образцов твердых растворов, образующихся в системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

**Экспериментальная часть.** В предлагаемой работе исследована возможность определения химического состава образцов твердых растворов во всем концентрационном интервале системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра EDX-7000 (Япония) и программного обеспечения Ver.2.00. Условия выполнения анализа: Rd-анод, напряжение 50 кВ, воздушная атмосфера, 10 мм коллиматор, диапазон каналов 0-40 кэВ, время экспозиции 180 сек,

пробоподготовка – непосредственный анализ порошков и осадков без прессования.

С целью построения калибровочных графика «Содержания элементов (мас.% ) Nd, K и Sr и содержания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  мол. % » были приготовлены механические смеси из предварительно полученных чистых образцов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4$  по методике [3] с шагом 10 мол.% в рассматриваемой бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментальные сульфатные осадки были получены в результате

сливания расчетных количеств 2 М растворов хлоридов неодима, калия, стронция и 2 М раствора серной кислоты с целью получения осадков твердых растворов  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ожидаемого состава в результате обменной реакции. Составы механических смесей и осадков твердых растворов представлены в таблице 1. В этой же таблице 1 представлены данные рентгенофлуоресцентного анализа о содержании элементов Nd, Sr, K и S.

Таблица 1. Составы и содержание элементов в механических смесях и в полученных осадках

Расчётные данные		Экспериментальные данные	
Состав механической смеси, мол. %	Содержание элементов в механической смеси, масс. %	Состав синтезированных осадков, мол.%	Содержание элементов в синтезированных осадках, масс. %
100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 68.052 %, K 14.894 %, S 17.054 %	100 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 68.129 %, K 15.031 %, S 16.840 %
90 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 62.313 %, Sr 4.456 %, K 14.511 %, S 18.720 %	81.8 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 51.818 %, Sr 15.441 %, K 13.986 %, S 18.755 %
80 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 57.583 %, Sr 9.514 %, K 13.795 %, S 19.109 %	66.6 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 47.729 %, Sr 22.127 %, K 12.542 %, S 17.601 %
70 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 53.271 %, Sr 14.801 %, K 13.036 %, S 18.893 %	53.8 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 42.077 %, Sr 29.695 %, K 11.122 %, S 17.106 %
60 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 48.263 %, Sr 20.610 %, K 12.057 %, S 19.070 %	42.9 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 37.312 %, Sr 35.750 %, K 9.673 %, S 17.266 %
50 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 42.575 %, Sr 27.570 %, K 10.939 %, S 18.916 %	33.3 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 32.839 %, Sr 41.939 %, K 8.250 %, S 16.972 %
40 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 36.285 %, Sr 34.773 %, K 9.623 %, S 19.319 %	25.0 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 27.703 %, Sr 48.286 %, K 6.803 %, S 17.208 %
30 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 29.475 %, Sr 43.062 %, K 8.090 %, S 19.373 %	17.6 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 23.074 %, Sr 54.676 %, K 5.427 %, S 16.823 %
20 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 21.351 %, Sr 53.309 %, K 6.096 %, S 19.244 %	11.1 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 16.881 %, Sr 61.749 %, K 3.831 %, S 17.539 %
10 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 11.763 %, Sr 65.333 %, K 3.413 %, S 19.491 %	5.5 % $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2$	Nd 9.663 %, Sr 72.101 %, K 1.788 %, S 16.448 %
100 % $\text{SrSO}_4$	Sr 78.119 %, S 21.881 %	100 % $\text{SrSO}_4$	Sr 78.081 %, S 21.919 %

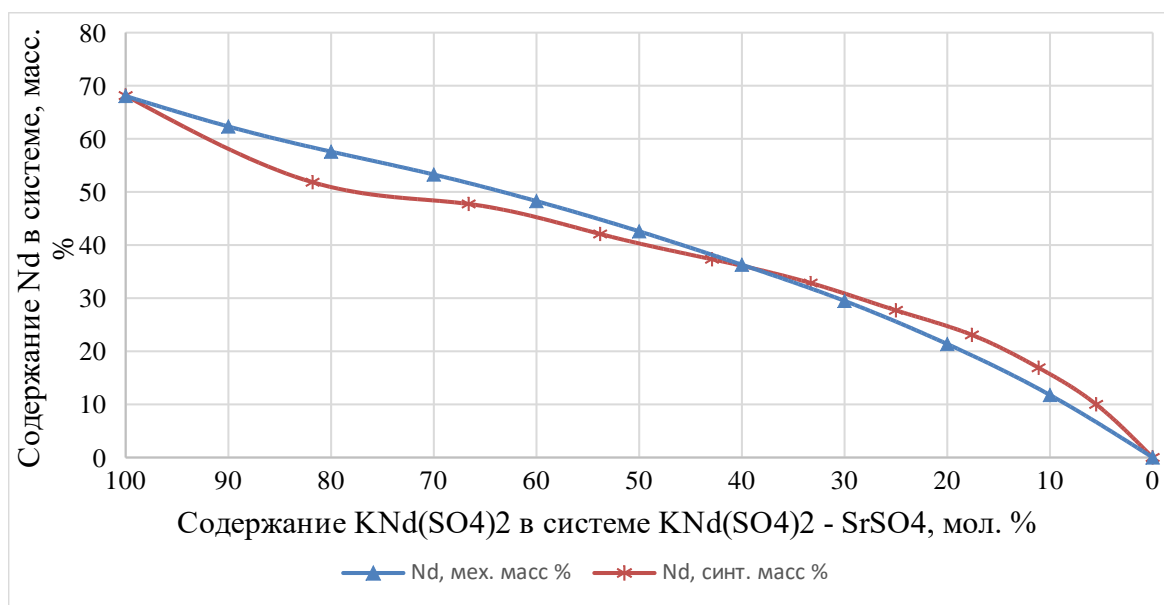


Рис. 1. Содержание неодима в механических смесях и полученных осадках

**Обсуждение результатов.** На рис.1. приведено изменение содержания Nd в образцах механических смесей (синяя линия с треугольниками) и в полученных осадках (красная линия с звездочками) системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Максимальное содержание Nd в исходном чистом образце составляет 68.05 масс.%. Содержание Nd в образцах механических смесей закономерно уменьшается с уменьшением мольного содержания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и носит практически линейный характер. Содержание Nd в полученных осадках также монотонно снижается с уменьшением мольного содержания  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в образцах твердых растворов системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , но имеет нелинейный характер. Это объясняется более высокой растворимостью  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в области высоких концентраций  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и снижением содержания Nd в твердофазных осадках. Увеличение содержания Nd в области низких концентраций носит условный характер и приводит к уменьшению мольной доли  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и смещению состава твердого раствора за счет абсорбционной активности матрицы  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Мольный состав полученных осадков определяется горизонтальной линией, которую можно провести до пересечения с линией механических смесей

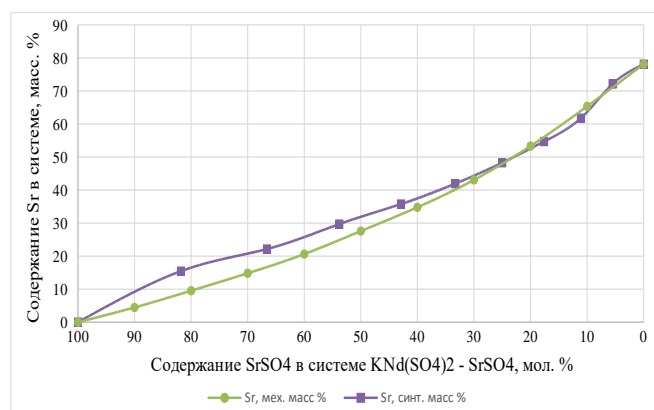


Рис. 2. Содержание стронция в механических смесях и полученных осадках

На рис.2 приведено изменение содержания Sr в образцах механических смесей и в полученных осадках системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Изменение содержания Sr в механических смесях носит практически линейный характер (зеленая линия с кружками) и достигает максимального значения 78.12 масс.% для чистого образца безводного  $\text{SrSO}_4$ . В работе [4] отмечено, что  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  сохраняет тригональную структуру в течение 2 час. и в отсутствии стабилизирующего влияния Nd и K

переходит в безводную ромбическую модификацию  $\text{SrSO}_4$ . Содержание Sr также монотонно увеличивается с ростом мольной доли  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в образцах осадков твердых растворов (фиолетовая линия с квадратами). Увеличение содержания Sr в образцах твердых растворов по сравнению с образцами механических смесей также объясняется более высокой растворимостью  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по сравнению с  $\text{SrSO}_4$ .

Графическая зависимость содержания калия в образцах механических смесей и образцах осадков твердых растворов имеет сходный характер. Содержание S в исследованных образцах практически не изменяется и остается на одном уровне при сохранении анионного каркаса сульфатов.

**Заключение.** Табличные и графические зависимости содержания Sr и Nd могут быть полезными при разработке методики определения их количественного содержания в сульфатных образцах твердых растворов. Закономерное изменение содержания Nd, K и Sr в твердых сульфатных осадках при сохранении гомогенной однофазной среды подтверждает наличие широкой области твердых растворов в бинарной системе  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

*Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.*

### Список литературы

1. Бушуев Н.Н., Тюльбенджян Г.С., Великодный Ю.А., Егорова А.Н., Шаталова Т.Б. Исследование системы  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. – 2021. – Том. 66. – №3. – С. 382-388.
2. Татосян Г.К., Бушуев Н.Н. Сокристаллизация  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSO}_4$  // XIV Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития». Москва. РХТУ имени Д.И.Менделеева, 26-28 апреля 2022 г. – С.140-142.
3. Татосян Г.К., Бушуев Н.Н. Разработка методики синтеза исходных и промежуточных компонентов бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // XVIII Международный конгресс молодых ученых по химии и технологии UCChT-2022. – Том 36. – № 8. – С. 75-76.
4. Бушуев Н.Н., Сысоев А.А. Синтез и стабилизация кристаллической структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. – 2023. – Том 68. – № 4. – С. 463-470.

УДК:543.427.4

Татосян Г.К., Мокрушин И.А., Плотко И.И., Бушуев Н.Н.

О возможности абсорбции РЗЭ матрицей  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Татосян Генрих Каренович – аспирант кафедры общей и неорганической химии; [tatosian.g.k@muctr.ru](mailto:tatosian.g.k@muctr.ru)Мокрушин Илья Алексеевич – студент; [mokrushin.ilya02@gmail.com](mailto:mokrushin.ilya02@gmail.com)Плотко Иван Игоревич – студент; [i.v.plotko@mail.ru](mailto:i.v.plotko@mail.ru)Бушуев Николай Николаевич – д.т.н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии; [nbushuev@muctr.ru](mailto:nbushuev@muctr.ru)

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

*В статье исследована возможность абсорбции  $\text{La}^{3+}$  в присутствии  $\text{K}^+$  при совместной кристаллизации двойного сульфата  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и кристаллогидратных модификаций сульфата кальция.**Ключевые слова: синтез, твердый раствор, двойной сульфат калия-лантана, сульфат кальция, анализ, термогравиметрия***ON THE POSSIBILITY OF REE ABSORPTION BY THE  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  MATRIX**

Tatosian H.K., Mokrushin I.A., Plotko I.I., Bushuev N.N.

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

*The article investigates the possibility of absorption of  $\text{La}^{3+}$  in the presence of  $\text{K}^+$  during the joint crystallization of double sulfate  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and crystalhydrate modifications of calcium sulfate.**Keywords: synthesis, solid solution, potassium-lanthanum double sulfate, calcium sulfate, analysis, thermogravimetry*

**Введение.** Ранее было установлено, что фосфополугидратные отходы производства экстракционной фосфорной кислоты содержат до 1-2 мас.% редкоземельных элементов La, Ce, Nd в виде твердых растворов соединений  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , принадлежащих к одному структурному типу тригональной ячейки  $\text{P3}_121$ . Фосфогипсовые отходы, также содержат редкоземельные элементы в виде соединений  $\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которые не входят в кристаллическую структуру моноклинной ячейки  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и не образуют с  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  твердых растворов. [1-2]. Эта существенная особенность имеет принципиальный характер и имеет важное значение при разработке процессов утилизации фосфогипсовых и фосфополугидратных отходов с попутным извлечением ценных элементов РЗЭ. Процессы кристаллизации в виде  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  существенно зависят от температуры, концентрации серной и фосфорной кислот. При температурах выше 80-90 С и высоких концентрациях фосфорной кислоты 35-40%  $\text{P}_2\text{O}_5$  кристаллизуются полугидратная форма  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , а при комнатной температуре и невысокой концентрации фосфорной кислоты 20-25 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  кристаллизуется дигидратная форма  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Температура фазового перехода  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зависит от концентрации присутствующих примесей, в том числе, РЗЭ и щелочных металлов, которые могут стабилизировать полугидратную форму

$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  за счет гетеровалентного замещения ионов по схеме  $\text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+(\text{K}^+) = 2\text{Ca}^{2+}$ . Процессы стабилизации полугидратной модификации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и влияние РЗЭ на фазовый переход  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  мало изучены.

**Экспериментальная часть.** В представленной работе исследована влияние концентрации  $\text{KLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на фазовое превращение  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре и возможности абсорбции РЗЭ. С этой целью были приготовлены 2-м растворы  $\text{KCl}$ ,  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{CaCl}_2$ .

В качестве исходных реактивов были использованы  $\text{KCl}$  (марка «хч»),  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марка «хч») и  $\text{CaCO}_3$  (марка «хч»). Раствор 2-м  $\text{CaCl}_2$  приготавливался растворением карбоната кальция расчетным эквивалентным количеством  $\text{HCl}$  (марка «хч»). Раствор  $\text{LaCl}_3$  готовили с учетом содержания кристаллогидратной и адсорбированной влаги в исходном реактиве  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по аналогичной методике приведенной в работе [3]. Содержание кристаллогидратной воды и адсорбированной влаги определяли с использованием масспектральной термогравиметрической установки Netzch STA 409 PC. (рис.1). На основании подсчета потери массы  $\text{H}_2\text{O}$  при нагревании до температуры 250 °С установлено содержание общей кристаллогидратной и адсорбированной влаги в исходном реактиве соответствующему составу  $\text{LaCl}_3 \cdot 6.8\text{H}_2\text{O}$ , что учитывалось при приготовлении 2 м раствора  $\text{LaCl}_3$ .

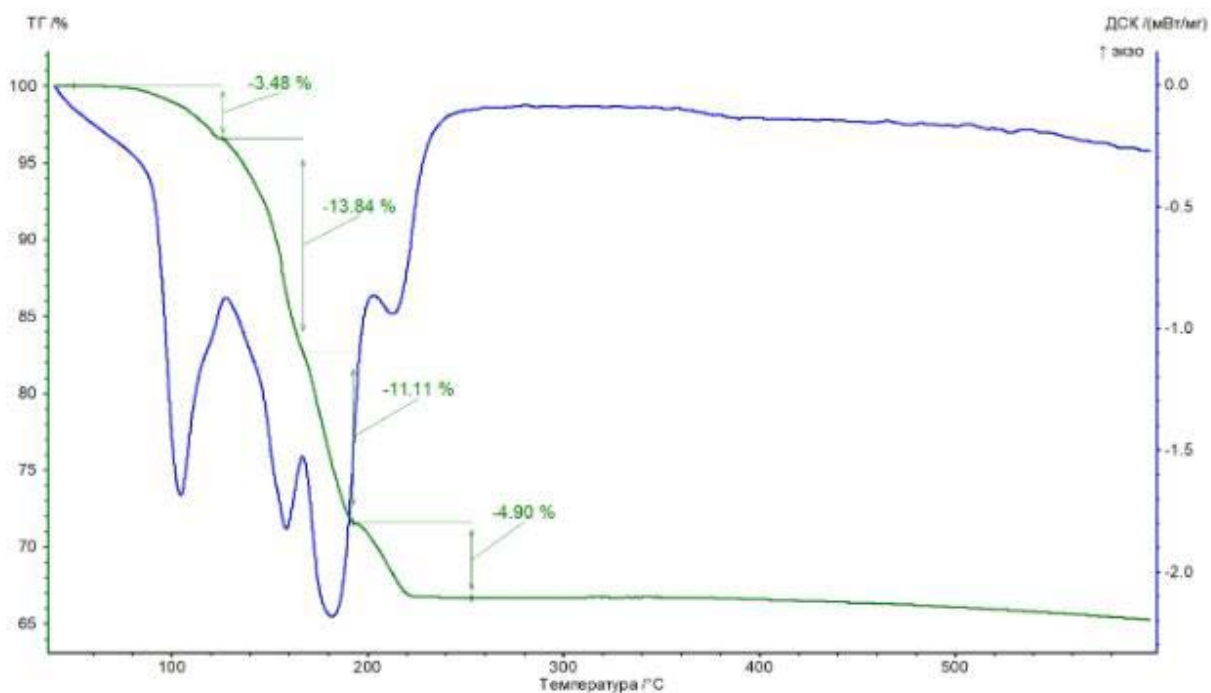


Рис. 1. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образца  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

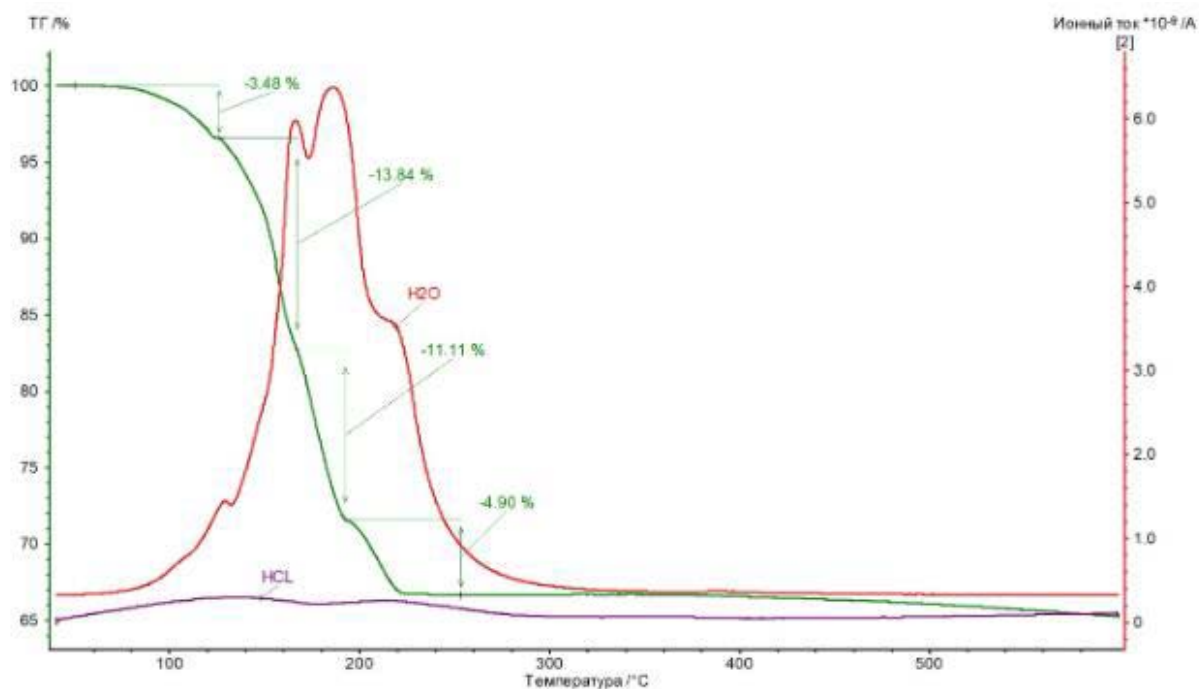


Рис. 2. Масспектральный анализ газовой фазы паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  в процессе нагревания. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образца  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Приготовленные 2 м растворы  $\text{KCl}$ ,  $\text{LaCl}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  смешивали с последующим добавлением 2 м раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моделируя систему  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 - \text{CaSO}_4$  с шагом 10 мол. % во всем концентрационном интервале. После 30 минут перемешивания полученные осадки отфильтровывали, промывали этиловым спиртом для удаления влаги и подвергали рентгенофазовому анализу с использованием рентгеновского дифрактометра ARL EQUINOX. В области концентраций 50-100 мол. %  $\text{CaSO}_4$  установлена

кристаллизация 2 фаз: дигидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и твердого раствора изоструктурных тригональных модификаций  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В области концентраций 0-50 мол. %  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  все полученные осадки представляют однофазные образцы твердого раствора  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Параметры элементарной ячейки твердого раствора в этом интервале концентраций планомерно увеличиваются от  $a = 7.147 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.615 \text{ \AA}$ ,  $V = 292.3 \text{ \AA}^3$  – для образца состава 50 мол.

%  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 50 мол. %  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  до  $a = 7.209 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.684 \text{ \AA}$ ,  $V = 300.9 \text{ \AA}^3$  – для образца 100 мол. %  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Закономерное увеличение параметров и объема элементарных ячеек твердых растворов протекает в результате увеличения мольной доли содержания  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в системе  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в результате гетеровалентного замещения 2 ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{La}^{3+}$  по схеме  $2 \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ . Более крупные ионы  $\text{K}^+$  (1.4  $\text{ \AA}$ ) по сравнению с ионами  $\text{La}^{3+}$  (1.02  $\text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  (1.00  $\text{ \AA}$ ) приводят к увеличению объема элементарной ячейки.

Гетеровалентное замещение способствует фазовому переходу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  в результате, которого образовавшаяся матрица  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  приобретает способность к абсорбции РЗЭ в присутствии атомов калия. Температура фазового превращения  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  соответствует 120 °С и обычно снижается до температуры 80-90 °С в растворах экстракционной фосфорной кислоты [2,4]. Полученные нами результаты исследования позволяют сделать вывод о существенном снижении температуры фазового превращения  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  при наличии примеси РЗЭ и щелочных металлов. в кристаллической решетке  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Включение ионов лантана и калия в результате гетеровалентного замещения атомов кальция в структуре  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  лучше протекает из водных растворов, содержащих ионы лантана, калия и кальция при совместной кристаллизации  $\text{KLa}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Присутствие ионов РЗЭ и щелочных металлов способствует кристаллизации полугидрата сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и абсорбции РЗЭ кристаллической матрицей  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .

**Заключение.** Присутствие ионов РЗЭ и калия в водных растворах способствует снижению температуры фазового перехода  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  за счет гетеровалентного замещения

и включения ионов РЗЭ и калия в кристаллическую решетку  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В отличие от кристаллической решетки  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , процесс дегидратации сульфата кальция с образованием кристаллической матрицы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  способствует абсорбции редкоземельных элементов в присутствии щелочных металлов. Полученные результаты имеют значение при разработке технологии утилизации фосфогипсовых отходов или попутного извлечения редкоземельных элементов.

*Данная работа связана с достижением одной из целей устойчивого развития: Цель 9 Создание стойкой инфраструктуры, содействие всеохватной и устойчивой индустриализации и инновациям.*

### Список литературы

1. Бушуев Н.Н. Физико-химическое исследование структурных особенностей сульфата кальция /Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ. – 1990. –31 с.
2. Бушуев Н.Н., Набиев А.Г., Классен П.В. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сер. Минеральные удобрения и серная кислота. М.: НИИТЭХИМ. – 1990. –36 с.
3. Татосян Г.К., Бушуев Н.Н. Разработка методики синтеза исходных и промежуточных компонентов бинарной системы  $\text{KNd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SrSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // XVIII Международный конгресс молодых ученых по химии и технологии УССчТ-2022. – Том 36. – № 8. – С. 75-76.
4. Bushuev N.N., Maslennikov B.M., Borisov V.M. // Russ. J.Inorg. Chem. –1983. –V. 28. –№ 10. –P. 1404. [Бушуев Н.Н., Масленников Б.М., Борисов В.М. // Журн. неорганической химии. –1983. –Т. 28. –№ 10. –С. 2469.]
5. Бушуев Н.Н., Сысоев А.А. Синтез и стабилизация кристаллической структуры  $\text{SrSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. – 2023. –Том 68. – № 4. – С. 463-470.



**«Социально-экономические аспекты устойчивого  
развития»**

УДК 608.2:504.064.45

Малкова Е.П., Хачатуров-Тавризян А.Е.

Совершенствование системы управления отходами потребления для обеспечения устойчивого развития

Малкова Елена Петровна – студентка 4-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»; malkovaelena2001@yandex.ru

Хачатуров-Тавризян Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доктор экономических наук, профессор;

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

*В статье рассмотрены методы, основанные на комплексном системном подходе, которые включают в себя переход к экономике замкнутого цикла, где главными направлениями развития является вовлечение отходов потребления во вторичное материальное использование: селективный сбор ценных компонентов, повышение экологического образования, развитие нормативно-правовой базы в области обращения с отходами.*

*Ключевые слова: отходы потребления, экономика замкнутого цикла, переработка, сортировка отходов, вторичные ресурсы*

## IMPROVING THE WASTE MANAGEMENT SYSTEM OF CONSUMPTION TO ENSURE SUSTAINABLE DEVELOPMENT

Malkova E.P., Khachaturov-Tavrizyan A.E.

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

*The article discusses methods based on an integrated system approach, which include the transition to a closed-cycle economy, where the main directions of development are the involvement of consumer waste in secondary material use: selective collection of valuable components, improvement of environmental education, development of the regulatory framework in the field of waste management.*

*Key words: consumption waste, closed-cycle economy, recycling, waste sorting, secondary resources*

### Введение

Загрязнение окружающей среды отходами потребления является одной из важнейших проблем во всём мире, требующая незамедлительного решения. Эта проблема особенно актуальна для Российской Федерации, так как не менее 4 млн га земли занято мусорными свалками, площадь которых ежегодно увеличивается [1].

Одной из значимых целей для обеспечения устойчивого развития нашей страны является решение проблемы производства большого количества отходов потребления и их дальнейшей судьбы. Внедрение отлаженного процесса планирования материальных потоков в рамках циклической модели экономики является важным инструментом управления отходами потребления. Главными механизмами в системе регулирования потока отходов являются сокращение образования отходов; сортировка отходов в месте их образования; переработка (рециклинг); обезвреживание с целью понижения класса опасности.

Для совершенствования системы управления отходами, необходимо принять комплексные меры на уровне государства и общества. Это позволит не только сократить количество отходов, но и получить полезные компоненты при переработке отходов, что способствует более эффективному использованию ресурсов [2].

### Основная часть

Отходы потребления — это материалы, которые остаются после использования товаров и продуктов. Их объёмы постоянно увеличиваются за счёт того, что

потребительский рынок насыщается всё большим количеством товаров [3].

К отходам потребления относятся твёрдые коммунальные отходы, отходы строительства и ремонта, бытовая техника и мебель, медицинские отходы, отходы от обслуживания автомобилей и техники, а также электронные отходы. По морфологическому составу отходы потребления разделяются на пищевые отходы – 35%, бумага и картон – 22%, текстиль – 5,5%, пластмассы – 6%, кожа и резина – 1,5%, дерево – 1,5%, чёрные и цветные металлы – 4,7%, стекло – 7 %, камни и керамика – 1,5%, прочее – 15,3% [4,5].

На данный момент в России система обращения с отходами потребления находится на невысоком уровне. По данным государственного доклада о состоянии и об охране окружающей среды в 2021 году, было утилизировано 6% твёрдых коммунальных отходов, 46% - обработано и 5% - обезврежено [5].

Управление отходами – это сложный процесс, который требует сотрудничества всех участников цепочки – от производителей до потребителей, и включает в себя переход к экономике замкнутого цикла с внедрением инновационных технологий. Одним из способов успешной реализации этого типа экономики является принятие новой стратегии, предусматривающей всеобъемлющий и комплексный подход. Россия определила развитие экономики замкнутого цикла в качестве приоритета в своей национальной стратегии развития до 2030 года. Эта

стратегия включает в себя развитие системы раздельного сбора отходов, продвижение экодизайна и экомаркировки, а также создание стимулов для предприятий [6].

Основой решения проблемы отходов является создание индустрии их переработки и утилизации, рациональное использование вторичных ресурсов с получением востребованной продукции. Для этого нужна масштабная система селективного сбора, которая будет построена на организации разъяснительной и информационной работы среди населения, использовании специальных контейнеров и сортировочных комплексов для обработки вторсырья.

Важным аспектом является повышение осведомлённости и образованности населения в области охраны окружающей среды. Это позволит сформировать экологически ответственное поведение. Необходимо проводить информационную работу о правильной сортировке отходов и о том, как можно повторно использовать некоторые из них. Существуют различные способы повышения экологического образования среди населения. Один из способов повышения экологического образования заключается в расширении участия общественности в практической деятельности, связанной с охраной окружающей среды, безопасностью и управлением. Этого можно достичь с помощью различных каналов СМИ, таких как распространение информации об экологическом законодательстве, специализированных телепередач, социальной рекламы, фильмом, литературы, печатных изданий [7].

Одним из достижений в этом направлении является введение новых нормативных документов. В апреле 2022 года была одобрена решением федерального учебно-методического объединения по общему образованию концепция экологического образования в системе общего образования. Разработанная концепция направлена на устранение существующих недостатков в системе экологического образования и просвещения с конечной целью их полного устранения [7].

Для положительного эффекта в системе обращения с отходами недостаточно одной эколого-просветительской деятельности. Важно иметь разработанную систему поощрений и наказаний. Так, в качестве поощрений, следуя примеру развитых стран в сортировке и переработке отходов, можно поставить фандоматы. На данный момент компании в России имеют ограничения в возможностях поощрения клиентов, деньги от сдачи тары невозможно напрямую передать, так как это будет считаться налогооблагаемым доходом, что является одной из причин торможения этого направления [8].

Тема штрафов за несоблюдение правил сортировки отходов в России является актуальным вопросом, требующим внимания и доработки. Так, введение штрафов за несоблюдение правил сортировки отходов вступило в силу 1 января 2023 года. Это означает, что лица и организации, которые не сортируют свои отходы в соответствии с новыми правилами, будут подвергаться штрафным санкциям [9].

Один из главных элементов в управлении отходами – это раздельный сбор, который позволит снизить объёмы отходов, отправляемых на полигоны; извлечь ценные компоненты; уменьшить затраты на утилизацию; получить доход от вторичных ресурсов.

Для сортировки отходов необходима установка баков для разделения отходов, которые будут доступны и удобны для населения. В России уже началось постепенное ведение раздельного сбора отходов. С 1 марта 2023 года россияне обязаны выбрасывать твёрдые коммунальные отходы в разные баки. Используется два промаркированных контейнера: синий для вторсырья, серый – для смешанных отходов. Для сортировки и дальнейшей переработки этого недостаточно. Необходимо введение большего количества баков, которые помогут заводам более эффективно перерабатывать отходы [10].

Для удобства разделения можно выделить такие виды отходов:

1. органические отходы (остатки пищи, листья);
2. строительные отходы (бетон, обрезки, битый кирпич, элементы строительных конструкций);
3. вторичные материальные ресурсы (мебель, электронные отходы, различная упаковка, макулатура, текстиль, металлы, стекло и др.);
4. опасные отходы (медицинские отходы, ртутные лампы, батарейки, аккумуляторы) [6].

Один из рациональных способов утилизации пищевых отходов – компостирование. Компостирование – это технология переработки отходов, основанная на их естественном биоразложении. Простым способом для утилизации дома и на различных предприятиях может стать установка измельчителя. Такое оборудование называется диспозер, он устанавливается под кухонной мойкой. Остатки пищи смываются водой и измельчаются, далее отходы поступают в канализационную систему и попадают в отстойники. Пищевые отходы можно превратить в органические удобрения, газ. Измельчители популярны в развитых странах, такие установки там используются много лет и оказывают помощь в утилизации пищевых отходов [11].

Большая часть строительных отходов может быть использована повторно. Так, например, из отслуживших битумсодержащих кровельных покрытий путём их измельчения возможно получение битумного порошка, который в дальнейшем может использоваться в дорожном строительстве, изготовлении тротуарной плитки, фасонных деталей, водосливов. Стеклобой перерабатывают в стекловату, пеностекло, интерьерную плитку. Древесные отходы перерабатывают в пиломатериалы, ящичную тару, упаковочную стружку [12].

Потенциально вторичные материальные ресурсы следует разделять по фракциям. Из высушенных мелкодисперсных отходов с применением различных методов обогащения выделяют две фракции: лёгкая фракция (бумага, полимерная плёнка) и тяжёлая фракция (стекло, керамика, пластмассы, резина и дерево). Лёгкую фракцию используют в производстве стройматериалов и удобрений. Тяжёлую фракцию – в

дорожном строительстве, в производстве стали или для изготовления покрытия для полов [12].

Опасные отходы необходимо сортировать и утилизировать отдельно. Утилизацию медицинских отходов можно рассматривать как вариант вторичной переработки. В результате пиролиза и сжигания выделяется большое количество тепла, которое можно использовать для выработки электроэнергии [12].

В то же время стратегия ликвидации отходов путём их сжигания является нецелесообразной в современном мире. Мусоросжигательные заводы имеют ограниченный срок службы и требуют значительных капиталовложений и эксплуатационных расходов. Главный недостаток – выделение большого объёма отходящих газов, в которых вредные примеси с атмосферными осадками возвращаются на земную поверхность, загрязняя воздух, почву и воды [12].

Ещё одним главным элементом в управлении отходами является расширенная ответственность производителей и упаковщиков продукта.

С конца 2019 года правительство в России запустило реформу РОП в соответствии с Федеральным законом № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления». Согласно закону, производители должны обеспечить утилизацию своих товаров и упаковки после использования потребителями. Для этого они могут создать свои собственные системы утилизации или вносить неналоговый платёж в бюджет через государственный исполнительный орган – Росприроднадзор РФ. В марте 2023 года этот закон был пересмотрен. Планируется, что к 2025 году будет утилизироваться 55% выпущенной упаковки, а с 2027 года – 100%. Также введут в оборот такое понятие как эко-коэффициент. Производителям, выпускающим продукцию из экологичных материалов, уменьшат платёж по экосбору [13].

В рамках расширенной ответственности производителей в России планируются работы по созданию новых систем утилизации отходов, а также модернизации существующих. Это позволит увеличить объёмы переработки и сократить количество отходов, направляемых на свалки.

#### **Заключение**

Стратегия, необходимая для совершенствования системы обращения с отходами потребления в России, должна быть основана на комплексном подходе. Такой подход должен включать в себя организацию сбора отходов, их классификацию, утилизацию, а также контроль за выполнением экологических норм и требований. Достижение полной замкнутости цикла и утилизации всех отходов является долгосрочной целью, но каждый шаг в этом направлении имеет значение и помогает сохранить нашу планету для будущих поколений.

#### **Список литературы:**

1. Федотова О.В., Демичева Т.С. Загрязнение земель твёрдыми коммунальными (бытовыми) отходами как проблема XXI века // Актуальные проблемы права и государства в XXI веке. 2019. Т. 11. № 1. С. 296–301.

2. Кудрявцева О.В., Митенкова Е.Н., Солодова М.А. Циркулярная экономика как инструмент устойчивого развития России // Экономическое возрождение России. 2019. № 3 (61). С. 115–126.

3. Об отходах производства и потребления: федер. закон от 24.06.1998 г. № 89-ФЗ (ред. от 28.12.2016) [Электронный ресурс] // «КонсультантПлюс»: сайт. – URL: [https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_79439/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_79439/) (дата обращения: 21.04.2023).

4. Мочалова Л.А., Гриненко Д.А., Юрак В. В. Система обращения с твёрдыми коммунальными отходами: зарубежный и отечественный опыт // Известия уральского государственного горного университета. 2017. № 3 (47). С. 97–101.

5. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году. Государственный доклад [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации: сайт. – URL: <https://2021.ecology-gosdoklad.ru/doklad/o-doklade/> (дата обращения: 12.03.2023).

6. Экономика замкнутого цикла [Электронный ресурс] // Единая цифровая платформа экономики замкнутого цикла: сайт. – URL: <https://reo.ru/ezc> (дата обращения: 10.04.2023).

7. Концепция экологического образования в системе общего образования [Электронный ресурс] // Банк документов. Министерство просвещения Российской Федерации: сайт. – URL: <https://docs.edu.gov.ru/document/3da3f2dbd81de632a44729cf4fc40ea9/download/5433/> (дата обращения: 13.03.2023).

8. Фандоматы и программы лояльности: положительный опыт кооперации [Электронный ресурс] // Центр стратегических разработок: сайт. – URL: <https://www.csr.ru/upload/iblock/0f5/60250icq8hly4iv2nnoq8h06lio0uumy.pdf> (дата обращения: 20.04.2023).

9. КоАП РФ Статья 8.2. Несоблюдение требований в области охраны окружающей среды при обращении с отходами производства и потребления [Электронный ресурс] // КонсультантПлюс: сайт. – URL:

[https://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_34661/5d94a3e5987f4b54531d0d8bad631b120c42b594/](https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34661/5d94a3e5987f4b54531d0d8bad631b120c42b594/) (дата обращения: 19.04.2023).

10. Россияне будут выбрасывать мусор по-новому [Электронный ресурс] // ТАСС: сайт. – URL: <https://tass.ru/obschestvo/15071551> (дата обращения: 13.04.2023).

11. Диспозеры [Электронный ресурс] // Rcycle.net: сайт. URL: <https://rcycle.net/othody/pishhevye/dispozery> (дата обращения: 13.04.2023).

12. Систематизация технологий ресурсосбережения / Д.О. Скобелев, Л.Я. Шубов, С.И. Иванков, И.Г. Доронкина. М.: ООО «Сам Полиграф», 2020. 610 с.

13. Расширенная ответственность производителей и импортеров товаров и упаковки [Электронный ресурс] // Российский экологический оператор: сайт. – URL: <https://reo.ru/rop> (дата обращения: 28.04.2023).

УДК 502.36; 502.37; 622.33

Малькевич А.В., Молчанова Я.П.

Анализ внедрения российскими угледобывающими компаниями наилучших доступных технологий в целях минимизации негативного воздействия на окружающую среду

Малькевич Александра Владимировна – студентка 1-ого курса магистратуры кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития», a.v.malkevich@gmail.com

Молчанова Яна Павловна – кандидат технических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»;

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

*Уголь является топливом, оказывающим слишком сильное негативное воздействие на окружающую среду. Однако пока что современные реалии не позволяют полностью отказаться от потребления и добычи угля из-за ряда сложностей. Поэтому угольные компании должны стремиться минимизировать негативное влияние на окружающую среду и выбирать для этого лучшие технологические решения для своих предприятий. В данной статье выявлены наиболее распространенные среди российских угледобывающих компаний наилучшие доступные технологии, позволяющие сократить негативное воздействие на окружающую среду.*

*Ключевые слова: сокращение воздействия на окружающую среду; уголь; добыча угля; наилучшие доступные технологии; НДТ.*

## **ANALYSIS OF THE BEST AVAILABLE TECHNIQUES IMPLEMENTATION BY RUSSIAN COAL MINING COMPANIES IN ORDER TO MINIMIZE THE NEGATIVE ENVIRONMENTAL IMPACT**

Malkevich A.V., Molchanova Ya.P.

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

*Coal is a fuel that has too much negative impact on the environment. However, modern realities do not allow completely abandoning the consumption and production of coal yet due to a number of difficulties. But despite that coal companies should strive to minimize the negative impact on the environment and choose the best technological solutions for their enterprises in order to do it. This article identifies the most common best available techniques in minimization of the negative impact on the environment among Russian coal mining companies.*

*Keywords: environmental impact reduction; coal; coal mining; best available techniques; BAT.*

### **Введение**

Россия занимает 2 место по угольным запасам после США, на ее долю приходится примерно 15% доказанных мировых запасов [1]. Основную часть российского угля добывают в Кузнецком и Канско-Ачинском угольных бассейнах [2].

Угольная промышленность и экспорт угля играют большую роль в экономике нашей страны. Россия является одной из крупнейших стран-экспортеров угля в мире, она занимает шестое место по объемам добычи угля после Китая, Индии, Индонезии, США и Австралии [3].

В то же время в мире многие страны, такие как страны Европы, США и некоторые страны Азии, переходят к политике отказа от потребления угля с целью снижения углеродных выбросов в атмосферу и сохранения климата. Однако пока осуществить полный отказ от угля не представилось возможным вследствие ряда экономических причин и некоторых политических событий последних лет.

Следовательно, и в России, и в мире уголь в ближайшие годы обещает оставаться востребованным ресурсом. В условиях невозможности отказа от потребления и добычи угля, угольные компании должны стремиться к минимизации негативного влияния своей деятельности на окружающую среду и выбирать для этого более экологичные технологические решения для своих предприятий.

### **Основная часть**

Наилучшие доступные технологии (НДТ) являются общепризнанной основой рациональных моделей промышленного производства и нацелены на совершенствование и модернизацию производств с целью уменьшения потребления сырьевых и энергетических ресурсов и снижения воздействия на окружающую среду. Добыча угля в России отнесена к первой категории объектов по негативному воздействию на окружающую среду и к областям применения наилучших доступных технологий. НДТ описаны в информационно-технических справочниках (ИТС), которые являются официальными документами, устанавливающими оптимальные показатели воздействия на окружающую среду, соблюдение которых необходимо для получения предприятиями комплексного экологического разрешения (КЭР).

Авторами статьи был рассмотрен список угольных предприятий, получивших КЭР в период с 2020 по 2023 годы, а также проанализированы доступные в сети Интернет-заявки на получение ими КЭР. Перечень предприятий, получивших КЭР начиная с 2019 года, а также их заявки на получение КЭР находятся в свободном доступе на официальном сайте Росприроднадзора [4]. Для удобства результаты анализа одобренных заявок предприятий на получение КЭР были сведены в таблицу (табл. 1).

Таблица 1. Внедренные НДТ из справочника ИТС 37-2017 на объектах, получивших КЭР на момент 2 февраля 2023 года

Наименование объекта	Необходимость в разработке и реализации ППЭЭ	Используемые на объекте технологии, показатели воздействия на окружающую среду которых не превышают технологические показатели НДТ
Территория шахты "Листвяжная"	Нет	Не указано
Шахта "Листвяжная" (г. Белово)	Нет	Не указано
Шахта Комсомолец (г. Польшаево)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 11, НДТ 15, перспективная технология «Улавливание и утилизация шахтного метана»
Шахта Комсомолец (Ленинск-Кузнецкий район)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 7, перспективная технология «Улавливание и утилизация шахтного метана»
Шахта Комсомолец (г. Ленинск-Кузнецкий)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 7, перспективная технология «Улавливание и утилизация шахтного метана», НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 23
Площадка шахты Чертинская-Коксовая	Нет	НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 9, НДТ 11, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 18, НДТ 23
Горный отвод шахты Чертинская-Коксовая (район)	Нет	НДТ 2, НДТ 7, НДТ 11, НДТ 15, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 23
Шахта «Грамотеинская»	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, перспективная технология «Улавливание и утилизация шахтного метана»
Шахта им. В.И. Ленина	Нет	НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 21, НДТ 22, перспективная технология «Гидрозабойка и гидрогелевая забойка», НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 19, НДТ 23
Шахтоуправление им. А.Д. Рубана (г. Польшаево)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 9
Шахта Польшаевская	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 23
Шахтоуправление им. А.Д. Рубана (Ленинск-Кузнецкий р-н)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 9, НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23, перспективная технология «Обезвоживание осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод»
Шахтоуправление им. А.Д. Рубана (г. Ленинск-Кузнецкий)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23
Шахта «Байкаимская»	Нет	НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 23
Разрез «Сибиргинский»	Нет	НДТ 2, НДТ 4, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 9, НДТ 10, НДТ 12, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 19, НДТ 21, НДТ 22, перспективная технология «обработка дорожного полотна и отвалов связывающими веществами»
Шахта Костромовская	Нет	НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 9, НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23
Разрез Пермьяковский	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 4, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 9, НДТ 12, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 19, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23
Шахта им. В.Д. Ялевского	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 23
Шахта "Талдинская-Западная-1"	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 11, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 23
Поле шахты Талдинская Северо - Талдинского каменноугольного месторождения	Нет	НДТ 2, НДТ 4, НДТ 5, НДТ 8, НДТ 9, НДТ 10, НДТ 12, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 19, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23

Продолжение таблицы

Шахта им. С.М. Кирова» (г. Ленинск-Кузнецкий)	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, НДТ 11, НДТ 13, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18, НДТ 23, перспективная технология «Обезвоживание осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод»
Шахта Алардинская	Нет	НДТ 1, НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 6, НДТ 7, перспективная технология «Улавливание и утилизация шахтного метана», НДТ 11, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 17, НДТ 18
Шахта «Полосухинская», промплощадка "Антоновский-3"	Нет	НДТ 2, НДТ 3, НДТ 5, НДТ 7, НДТ 8, НДТ 11, НДТ 15, НДТ 16, НДТ 18, НДТ 21, НДТ 22, НДТ 23, перспективная технология «Обезвоживание осадка, образующегося в процессе очистки сточных вод»

Было выявлено, что на всех предприятиях, получивших КЭР, успешно применяются многие НДТ из перечня и технологические показатели предприятий по данным технологиям не превышают показатели из ИТС. Более того, этим предприятиям не требовалась разработка программ повышения экологической эффективности.

Самыми распространенными из практик по снижению воздействия на атмосферный воздух являются НДТ 3 – НДТ 7, это такие технологии пылеподавления, такие как поливооросительная техника и туманообразующие установки, защищенные конвейеры и вакуумные пылесосы. Также широко используются пылеулавливающие установки, например, различные осадительные камеры, циклоны, фильтры и т. д. [5].

Во время буровзрывных работ одной из наилучших считается технология высокоточного позиционирования буровых установок. Она позволяет в зависимости от твердости буримой породы снижать количество взрывчатых веществ и на данный момент активно применяется компанией «Стройсервис» [6].

Также распространена практика установления специальных пылеветрозакриных экранов для ограждения портов от пыли и препятствования ее распространению. Такими экранами оборудованы некоторые порты, принадлежащие компании СУЭК [7].

Для очистки сточных вод от взвешенных веществ, железа и нефтепродуктов наиболее распространенными на предприятиях являются НДТ 15 – НДТ 18. К ним относится применение очистных сооружений, использующих методы отсеивания и отстаивания крупных частиц, флотации, фильтрации и сорбции. Дополнительно они могут быть оснащены нефтеловушками и аэрационными установками [5].

### Заключение

Таким образом, НДТ применяются всеми рассмотренными угледобывающими предприятиями и их значительная часть, активно внедряющая и внедряющая НДТ, уже соответствует количественным технологическим показателям, содержащимся в информационно-технических справочниках по НДТ. Применение угледобывающими компаниями НДТ

способствует развитию качественной, надежной и устойчивой инфраструктуры и является одним из ключей к достижению целей устойчивого развития.

### Список литературы

1. BP Statistical Review of World Energy 2020 69<sup>st</sup> edition [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf> (дата обращения: 26.03.2023).
2. Петренко И.Е. Итоги работы угольной промышленности России за январь-сентябрь 2022 года [Электронный ресурс] // «Уголь». – декабрь, 2022. – с.7-19. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/itogi-raboty-ugolnoy-promyshlennosti-rossii-za-yanvar-sentyabr-2022-goda/viewer> (дата обращения: 25.03.2023).
3. Coal and lignite production [Электронный ресурс]. // Enerdata: [сайт] 2023. – URL: <https://yearbook.enerdata.net/coal-lignite/coal-production-data.html> (дата обращения: 26.03.2023).
4. Выдача комплексного экологического разрешения [Электронный ресурс] // Росприроднадзор: [официальный сайт]. – URL: <https://rpn.gov.ru/regions/42/gov-services/complex-eco-approval/> (дата обращения: 25.03.2023).
5. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС-37-2017. Добыча и обогащение угля. [Электронный ресурс]. // Москва: Бюро НДТ, 2017. – с. 294. URL: [http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1130&etkstructure\\_id=1872](http://burondt.ru/NDT/NDTDocsDetail.php?UrlId=1130&etkstructure_id=1872) (дата обращения: 26.03.2023).
6. Природоохранные мероприятия: Снижение вредного воздействия на атмосферный воздух [Электронный ресурс] // Стройсервис Группа Предприятий [официальный сайт]. – URL: <https://stroyservis.com/socialresponsible/ecology/nature-protection> (дата обращения: 27.03.2023).
7. Отчет об устойчивом развитии СУЭК. 2020-2021. – 2022. – с. 180. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.ifap.ru/library/gost/7052008.pdf>. (дата обращения: 27.03.2023).

УДК 504.03

Николаева М.А., Гоманова С.О.

## Стратегии утилизации одежды (на примере практик обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Николаева Марина Александровна – студентка 4-го года обучения кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; m-nikolaeva18@mail.ru

Гоманова Сильвия Олеговна – кандидат социологических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

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

*В статье рассмотрены основные стратегии утилизации одежды и возможности продления ее жизненного цикла среди студенческой молодежи. В результате анализа массового опроса обучающихся РХТУ им. Д.И. Менделеева: (1) определены основные практики утилизации одежды обучающимися; (2) выделены основные причины отказа от использования пунктов приема одежды; (3) проанализированы меры государственного регулирования системы обращения с текстильными отходами.*

*Ключевые слова: утилизация одежды, потребители, обучающиеся, текстильные отходы, жизненный цикл одежды, индустрия моды*

## CLOTHING DISPOSAL STRATEGIES (BY THE EXAMPLE OF THE PRACTICES OF STUDENTS OF D. MENDELEEV UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF RUSSIA)

Nikolaeva M.A.<sup>1</sup>, Gomanova S.O.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the main strategies for the disposal of clothing and the possibility of extending its life cycle by students. As a result of the analysis of a mass survey of students of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia: (1) the main practices for the disposal of clothes by students were identified; (2) the main reasons for refusing to use clothing collection points were highlighted; (3) measures of state regulation of the textile waste management system were analyzed.*

*Key words: clothing recycling, consumers, students, textile waste, clothing life cycle, fashion industry*

### Введение

В настоящее время объем производства одежды увеличивается экспоненциально. В условиях общества потребления сформировался избыточный спрос вследствие быстро сменяющихся модных тенденций и снижения качества товаров, что приводит к сокращению длительности жизненного цикла вещи. В индустрии моды одной из актуальных на сегодняшний день проблем является увеличение количества отходов производства и потребления, большая часть которых оказывается на мусорных полигонах, свалках или сжигается. В России на текстильные отходы приходится 3–5% от общего количества твердых коммунальных отходов (ТКО) [1], которые в 2021 г. составили около 2 млн т. Стоит отметить, что значительная часть текстильных отходов из России транспортируется в развивающиеся страны, в основном в Африку или Южную Америку. Однако закупщики не справляются с объемами поступающей одежды и ее эффективным перераспределением, что приводит к увеличению количества текстильных отходов в данных регионах. Крупнейшие свалки одежды были найдены в пустыне Атакама (Чили, 2021 г.) и на пляже г. Аккры (Гана, 2022 г.). Текстильные отходы являются потенциально вторичными ресурсами, что обуславливает важность исследования стратегий утилизации одежды потребителями.

### Описание исследования

С целью изучения практик утилизации одежды, был проведен анкетный опрос обучающихся Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева. Сбор информации проводился в апреле 2023 года. Выборка квотная, объем выборки – 363 человека, доверительная вероятность 95%, доверительный интервал 5%, квотами являлись: пол, факультет и уровень образования. Критериальными фильтрами выборки были: 1) наличие статуса обучающегося вуза, 2) очная форма обучения, 3) достижение совершеннолетия.

### Основная часть

Потребители и их решения в отношении одежды являются принципиально важными для продления ее жизненного цикла, т.к. именно они в большей степени определяют то, куда в конечном итоге попадет их вещь. Одним из путей решения проблемы в области сокращения объема текстильных отходов является повторное использование одежды, в том числе по прямому назначению, которое предусматривает продление ее жизненного цикла [2]. Большинство студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева (65,8%) ненужную, но еще пригодную одежду донашивают дома или на даче. Другим примером увеличения срока службы вещей может служить практика восстановления потребительских свойств текстильных изделий посредством их ремонта и обращения в химчистки. Так, 33,3% респондентов по возможности стараются ремонтировать одежду.



В последнее время интерес ко вторичному рынку растет во многом благодаря диджитал-платформам и сервисам объявлений (например, «Авито», «Юла», «Яндекс.Маркет»), которые позволяют легко продавать и покупать подержанные вещи. Интересно отметить, что мода на бывшие в употреблении товары популяризирует среди молодежи покупки в секонд-хендах – магазинах одежды бывшей в употреблении (в основном низкой и средней ценовой категории) и винтажных магазинах, где продается подержанная одежда, чаще всего известных дизайнеров, представляющая особую ценность (повышенной ценовой категории). Среди студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева также прослеживается интерес ко вторичному рынку одежды. Так, 41% респондентов хотя бы раз покупали одежду из вторых рук. Наиболее распространенной причиной покупки одежды со вторичного рынка является поиск уникальных вещей, которых ни у кого нет (26,9%), а также экономическая выгода (25,3%), поскольку многие обучающиеся не готовы тратить много денег на одежду. Однако существующие стереотипы о вторичном рынке оказывают большое влияние на потребительское мышление и становятся причиной отказа от покупки. Основными барьерами для приобретения подержанной одежды являются нежелание «копаться» в поиске вещей и нужного размера (28,7%), а также опасения подхватить какое-нибудь заболевание (22,3%).

Альтернативой покупкам одежды бывшей в употреблении в магазинах и на специальных платформах являются своп-вечеринки (от англ. swap – «менять»), которые предполагают бесплатный или условно-бесплатный обмен одеждой (например, оплата входа в качестве компенсации за аренду помещения). Данное мероприятие – достаточно новое направление для России, которое только набирает оборот и не является распространенной практикой. Подавляющее большинство опрошенных (95,5%) никогда не посещали своп-вечеринки. Основной причиной посещения данных мероприятий выделяют возможность найти интересную вещь (2,2%) и избавиться от ненужной одежды, приобретая новую с минимальными затратами времени (4%). Кроме того, среди обучающихся нередка практика передачи вещей близким, знакомым (55,1%) или нуждающимся (21,2%).

Еще одним вариантом вторичного использования одежды является апсайклинг, который представляет собой обновление и декорирование бывших в употреблении вещей различными способами: перекрашивание, кастомизация (украшение рисунками и нитками), добавление элементов декора и отделки без перекраивания, а также перекраивание с целью получения новой вещи [3]. Среди студентов почти не практикуется обновление одежды – только 7,9% отметили, что занимаются апсайклингом, делают различные поделки из старой одежды.

Переработка одежды – относительно новое направление для России. Она позволяет сократить количество отходов, отправляющихся на полигон ТКО, и невозобновляемых ресурсов для производства новых материалов [4]. На данный момент в России действует

15 компаний, утилизирующих текстильные отходы. Средняя мощность на одно предприятие составляет около 50 000 кг в месяц. Данные компании чаще всего реализуют комплекс мер по продлению жизненного цикла одежды. Они занимаются сбором, перераспределением и переработкой текстильных изделий. У многих проектов есть собственные контейнеры по сбору одежды, расположенные в большинстве случаев в местах скопления людей – торговых центрах, магазинах одежды и продуктов питания, маркетплейсах, бизнес-центрах, университетах.

Авторское исследование показало, что чаще всего обучающиеся РХТУ им. Д.И. Менделеева сдают текстильные изделия в пункты приема, расположенные в магазинах одежды. Так, 30% респондентов сдавали одежду в H&M, Pull&Bear, Bershka и Sela. Однако большая часть данных магазинов покинула российский рынок одежды в 2022 г. в связи с санкциями в отношении России. Наиболее популярными пунктами приема ненужной одежды среди студентов являлись/являются: H&M – 25,7%, Добрые вещи – 18,6% (контейнер данной организации находится на территории РХТУ им. Д.И. Менделеева), а также благотворительные (10%) и религиозные (7,1%) организации. Интересно, что деятельность студенческого экоклуба «Sustainable Future», который функционирует в университете, вносит небольшой вклад в рационализацию стратегий утилизации одежды обучающимися: 2,9% опрошенных отметили, что сдают ненужную одежду при участии в акциях по раздельному сбору отходов «Чистая суббота» в университете. Это позволяет предположить, что студенческий эоактивизм может стать фактором, влияющим на поведение обучающихся. Важными аспектами выбора пунктов приема одежды респондентами являются близость пункта (48,8%), а также доверие к компании или магазину и уверенность в том, куда отправятся их вещи (33,3%).

В контейнеры следует сдавать одежду только в чистом и сухом виде, т.к. в таком состоянии они могут быть подвержены дальнейшей сортировке, перераспределению и переработке. Важно отметить, что в компании, занимающиеся сбором одежды, она может попасть непосредственно от потребителя: как только одежда попадает на полигон для захоронения отходов, дальнейшая ее обработка становится невозможной.

На сортировочных станциях компаний, занимающихся сбором, часть вещей распределяется на перепродажу в секонд-хенды и благотворительные организации, нуждающимся. Однако сбор текстильных изделий в специальные контейнеры не гарантирует их переработку или использование в благотворительных целях, поскольку всю поступающую сюда одежду делят на три категории: пригодная для повторного использования, переработки и непригодная для переработки и распределения. Последнюю категорию зачастую отправляют на полигон захоронения ТКО или мусоросжигательный завод. Среди респондентов наиболее часто сдают вещи со средней степенью износа (выцветшие, с катышками, мелкими недостатками) –

12,7%, а также вещи, мало бывшие в использовании (неизношенные) – 9,9%. Так, согласно годовому отчету Благотворительного фонда «Второе дыхание» [5], за 2021 г. на захоронение организацией было вывезено 86,2 т отходов. В России одежду перерабатывают преимущественно механическим способом, из-за относительной дешевизны, т.к. в стране отсутствуют специализированная инфраструктура сбора таких отходов и экономическая поддержка со стороны государства. Большую долю текстильных изделий (60–70%) в нашей стране перерабатывают в обтирочную ветошь. Важно подчеркнуть, что обтирочная ветошь – отложенный отход, который через один, максимум два использования все же окажется на полигоне ТКО или мусоросжигательном заводе.

Стоит отметить, что осведомленность обучающихся в области программ по сбору, распределению и переработке одежды находится на низком уровне. Так, по результатам авторского исследования более половины опрошенных (56,7%) никогда не сдавали одежду в специальные пункты приема, а 14% никогда не слышали о такой возможности. Основными причинами отказа от использования пунктов приема одежды, среди обучающихся являются недостаток информации о том, куда можно сдать вещи (30,6%) и отсутствие рядом с местом нахождения респондентов специальных контейнеров для сбора (25,1%).

Следует также подчеркнуть, что знания студентов РХТУ им. Д.И. Менделеева об экологических проблемах индустрии моды не коррелируют с их действиями на практике. По мнению респондентов, в большей степени к индустрии моды имеет отношение чрезмерное образование текстильных отходов производства (46,6%) и потребления (43,8%), при этом большинство обучающихся (63,9%) выбрасывают непригодную для дальнейшей носки одежду. Ничего не знают о проблемах, связанных с индустрией моды 15,4% опрошенных. Следовательно, необходимо вести более активную информационную политику о проблемах, причиной которых является индустрия моды, о деятельности организаций по сбору одежды, а также о расположении пунктов приема.

Необходимо отметить, что в нашей стране есть государственные инициативы, которые частично могут повлиять на сложившуюся ситуацию. Так, в 2019 году стартовала реформа расширенной ответственности производителей (РОП), за которой последовало утверждение Концепции совершенствования механизма РОП в декабре 2020 года, что позволит повысить нормативы утилизации и ставку экологического сбора. В марте 2022 года Правительство РФ приняло постановление №467, согласно которому утилизаторы будут получать государственную финансовую поддержку в размере, равном массе утилизированных отходов, умноженном на ставку экологического сбора [6]. Вместе с тем необходимо распространять

информацию об имеющихся возможностях среди населения и, особенно, молодежи, которые будут формировать ответственное потребление и спрос на экологическую сертификацию, а также смогут ответственно подходить к вопросам утилизации одежды, продлевая жизненный цикл вещей.

#### **Заключение**

Обучающиеся как часть молодежи в большой степени подвержены влиянию индустрии моды, а поскольку РХТУ им. Д.И. Менделеева совсем недавно стал членом Ассоциации «зеленых» вузов России, важным является исследование практик студентов в том числе в области обращения с одеждой.

Результаты проведенного исследования продемонстрировали, что обучающиеся имеют ограниченное представление об ответственной утилизации текстильных отходов и, соответственно, данный подход не реализуется на практике. Таким образом, в России политика обращения с текстильными отходами требует модернизации через формирование удобной инфраструктуры, позволяющей минимизировать количество отходов, направляемых на захоронение и сжигание, а также информационную политику в области обращения с ненужной одеждой и расположении пунктов приема.

#### **Список литературы**

1. Систематизация технологий ресурсосбережения / Д.О. Скобелев, Л.Я. Шубов, С.И. Иванков, И.Г. Дорокина. М.: ООО «Сам Полиграфист», 2020. 610 с.
2. Федеральный закон от 24.06.1998 №89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» [Электронный ресурс] // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: сайт. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901711591> (дата обращения: 17.11.2022).
3. Каюмова Р.Ф. К вопросу осознанного потребления в индустрии моды // Международный научно-исследовательский журнал. 2019. № 11. С. 162–165.
4. Пожидаева Д.А. Переработка текстиля в России // Проблемы развития современного общества: Тез. докл. Всерос. нац. науч.-практ. конф. 20–21 янв. 2022 г. Курск. 2022. С. 267–269.
5. Годовой отчет Благотворительного фонда «Второе дыхание» 2021 г. [Электронный ресурс] // Второе дыхание. Фонд: сайт. – URL: [https://vtoroe.ru/wp-content/uploads/2022/07/Vtoroe\\_Godovoy\\_web\\_2021.pdf](https://vtoroe.ru/wp-content/uploads/2022/07/Vtoroe_Godovoy_web_2021.pdf) (дата обращения: 25.11.2022).
6. Постановление Правительства Российской Федерации от 25.03.2022 №467 «О порядке и условиях предоставления средств поступившего в федеральный бюджет экологического сбора» [Электронный ресурс] // Правительство России: официальный сайт. – URL: <http://static.government.ru/media/files/io3MXC0BMXollGWixiKJwsvll1VDTBGl.pdf> (дата обращения: 10.04.2023).

## **Materials for Energy Production, Conversion and Storage**

УДК 54.057

Абанина А.В., Стюф Э.А., Абакумов А.М.

Синтез  $\text{LiFePO}_4$  методом распылительной сушки с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента: достижения в технологиях устойчивого хранения энергии

Абанина Анна Владимировна – студент-магистр 1-го года обучения; [anna.abanina@skoltech.ru](mailto:anna.abanina@skoltech.ru).

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, Москва, 121205, Территория Инновационного Центра “Сколково”, Большой бульвар д.30, стр.1.

Стюф Эльвира Андреевна – м.н.с.;

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, Москва, 121205, Территория Инновационного Центра “Сколково”, Большой бульвар д.30, стр.1.

Абакумов Артём Михайлович – к.х.н., профессор;

Сколковский институт науки и технологий,

Россия, Москва, 121205, Территория Инновационного Центра “Сколково”, Большой бульвар д.30, стр.1.

*В статье рассмотрено использование лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента при синтезе катодов  $\text{LiFePO}_4$  методом распылительной сушки, роль лимонной кислоты в регулировании морфологии и размера кристаллов частиц  $\text{LiFePO}_4$ , а также ее влияние на характеристики получаемых катодов. В статье также исследуются потенциальные последствия этого исследования для устойчивых технологий хранения энергии.*

*Ключевые слова: литий-железо фосфат; лимонная кислота; хранение энергии; ответственное потребление и производство; устойчивое развитие; возобновляемые источники энергии; Цели устойчивого развития.*

### **Synthesis of $\text{LiFePO}_4$ by spray drying method using citric acid as a chelating agent: advancements in sustainable energy storage technologies**

Abanina A.V.<sup>1</sup>, Styuf E.A.<sup>1</sup>, Abakumov A.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the use of citric acid as a chelating agent in the synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathodes using a spray drying method, the role of citric acid in controlling the morphology and crystal size of the  $\text{LiFePO}_4$  particles, as well as its impact on the electrochemical performance of the resulting cathodes. The article also explores the potential implications of this research for sustainable energy storage technologies.*

*Key words: lithium iron phosphate; citric acid; energy storage; responsible consumption and production; sustainable development; renewable energy; Sustainable Development Goals.*

#### **Введение**

Спрос на устойчивые решения для хранения энергии быстро растет в связи с растущей озабоченностью по поводу изменения климата и необходимостью сокращения выбросов парниковых газов. Литий-железо фосфат ( $\text{LiFePO}_4$  или LFP) стал перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов благодаря своей высокой безопасности, длительному сроку службы и низкой стоимости. Синтез  $\text{LiFePO}_4$  методом распылительной сушки с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента представляет собой многообещающий подход к повышению насыпной плотности LFP, а также к продвижению устойчивых технологий хранения энергии и может способствовать внедрению устойчивых решений для хранения энергии, которые соответствуют Целям Организации Объединенных Наций в области устойчивого развития.

Распылительная сушка является популярным методом синтеза катодных материалов на основе  $\text{LiFePO}_4$  благодаря своей простоте, масштабируемости и контролю размера частиц и морфологии. При синтезе катодов на основе  $\text{LiFePO}_4$  суспензия обычно состоит из гидроксида лития, фосфата железа, глюкозы и лимонной кислоты, растворенных в воде. Особое значение при синтезе катодов на основе LFP имеют

реологические свойства суспензии (поверхностное натяжение, вязкость, pH среды и т.д.), которые могут влиять на дисперсность раствора, размер капель, образующихся при распылении, и высыхание частиц в процессе распылительной сушки. Так, лимонная кислота может связываться с ионами металлов, предотвращая их агломерацию и способствуя образованию мелких однородных частиц. Кроме того, лимонная кислота может выступать в качестве источника углерода, что может улучшить электрохимические характеристики получаемого катодного материала [1]. Например, в одном из исследований было обнаружено, что добавление лимонной кислоты к суспензии в процессе распылительной сушки приводит к меньшему размеру частиц, более однородной морфологии и более высокой удельной плотности полученных частиц  $\text{LiFePO}_4$  [2].

#### **Метод распылительной сушки**

Распылительная сушилка обычно состоит из четырех основных компонентов: системы подачи материала, подлежащего сушке, сушильной камеры, в которой материал подвергается воздействию горячего воздуха или газа, системы сбора для извлечения высушенного продукта и вытяжной системы для удаления испаренной влаги и любых других летучих

веществ. Система подачи материала включает в себя форсунку, которая распыляет жидкость или суспензию в сушильную камеру (Рис. 1).

Принцип работы распылительной сушишки основан на диспергировании суспензии в поток сжатого газа (воздуха или инертного газа) в виде мельчайших частиц при температурах 200-250°C. Капли суспензии, контактируя с сушильным агентом, высыхают в виде сфер и уносятся потоком воздуха через циклон в камеру приема продукта. Полученные сферические частицы образуют плотнейшую упаковку, что позволяет увеличить насыпную плотность материала. Также, варьируя различные параметры процесса, можно влиять на размер и плотность самих частиц.

Процесс распылительной сушишки включает два основных этапа: подготовка и смешение всех реагентов и, собственно, распыление полученной суспензии и сбор сухого продукта. Исходя из имеющегося оборудования и синтезированных прекурсоров, которые смогли дать приемлемые результаты при электрохимическом тестировании, в качестве основного метода синтеза была выбрана схема, описанная в статье [3]. Авторы данной работы готовили водную суспензию, состоящую из  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FePO}_4$  и глюкозы, которую гомогенизировали в мельнице в течение нескольких часов, а затем распыляли в распылительной сушишке. Полученный после отжига LFP имел насыпную плотность выше  $1,4 \text{ г/см}^3$ , а его удельная емкость составила 161 мАч/г.

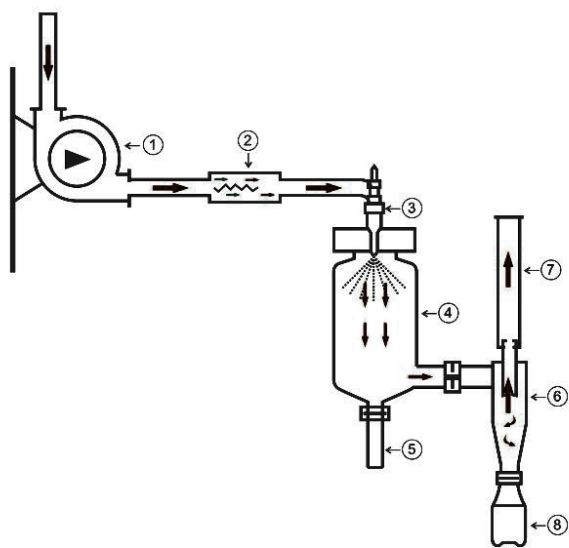


Рис. 1. Распылительная сушилка: 1 — компрессор; 2 — нагреватель; 3 — форсунка; 4 — сушильная камера; 5 — коллектор; 6 — циклонный сепаратор; 7 — выходная трубка; 8 — приемная емкость [4].

### Экспериментальная часть

$\text{FePO}_4$  был приготовлен заранее методом соосаждения. В стальной барабан объемом 250 мл были засыпаны шары из диоксида циркония ( $d = 3 \text{ мм}$ ) и прекурсор  $\text{FePO}_4$  (М (прекурсор): М (шары) = 1:5). Прекурсор измельчили в планетарной мельнице без добавления растворителя в течение 6,5 минут при скорости вращения 300 об/мин. К измельченному фосфату железа добавляли раствор глюкозы,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

и лимонную кислоту. Количество лимонной кислоты варьировали в соответствии с данными, приведенными в Таблице 1. Далее смесь гомогенизировали в шаровой мельнице в течение 2 часов при скорости вращения 300 об/мин. Готовую суспензию распыляли в распылительной сушишке при температуре 250°C на воздухе. Полученный порошок подвергли термообработке при 750°C со временем изотермической выдержки 8 часов.

Таблица 1. Влияние лимонной кислоты на плотность утряски и удельную емкость  $\text{LiFePO}_4$

Количество лимонной кислоты, мол. %	Плотность утряски, $\text{г/см}^3$	Удельная емкость 0.1С, мАч/г
3	1.23	138
3.5	1.38	142
4	1.42	148
4.5	1.53	155
5	1.38	142

Лучшей насыпной плотностью и одновременно разрядной емкостью обладал образец, синтезированный из суспензии с содержанием лимонной кислоты 4.5 мольных %. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые при разных плотностях тока (даны в единицах С) для LFP представлены на Рис. 2.

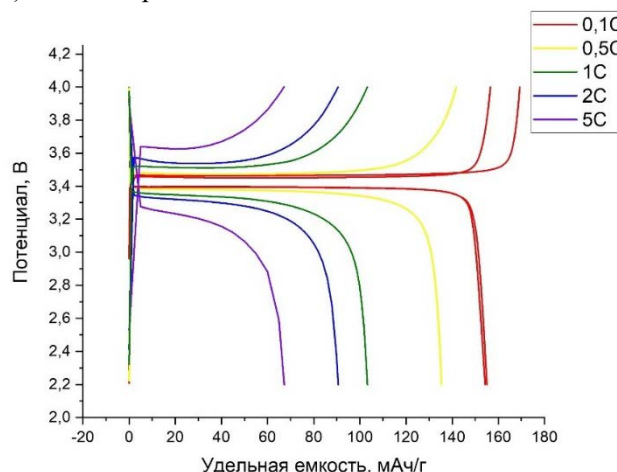


Рис. 2. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые при разных плотностях тока (даны в единицах С) для LFP, полученного методом распылительной сушишки с использованием добавки 4.5 мол. % лимонной кислоты.

Точный механизм, с помощью которого лимонная кислота повышает плотность  $\text{LiFePO}_4$ , до конца не изучен, но есть несколько предлагаемых объяснений. Одна из теорий заключается в том, что лимонная кислота действует как хелатирующий агент и помогает сформировать более равномерное и гомогенное распределение исходных материалов в процессе синтеза. Это может привести к образованию более однородных и четко очерченных частиц, что, в свою очередь, может способствовать повышению плотности утряски.

Другая возможность заключается в том, что присутствие лимонной кислоты может способствовать

снижению поверхностной энергии частиц, что приводит к более сильному взаимодействию между частицами и, следовательно, к более высокой плотности утряски.

Количество лимонной кислоты, добавляемой в процесс синтеза, влияет на размер частиц и морфологию получаемых частиц  $\text{LiFePO}_4$ . При более высоких концентрациях лимонной кислоты обычно получаются более мелкие и однородные частицы LFP, что может привести к улучшению плотности утряски и удельной емкости. Однако, когда концентрация лимонной кислоты становится слишком высокой, она может начать оказывать негативное влияние на размер частиц и морфологию.

При более высоких концентрациях лимонной кислоты избыток молекул лимонной кислоты может адсорбироваться на поверхности частиц, что приводит к увеличению сил отталкивания между частицами. Это может привести к агрегации и образованию более крупных частиц. Кроме того, избыток лимонной кислоты может также препятствовать процессу нанесения углеродного покрытия, препятствуя образованию однородного углеродного слоя.

4.5 мол. % лимонной кислоты является оптимальным количеством для синтеза LFP, поскольку оно обеспечивает баланс между образованием однородного углеродного покрытия и сохранением желаемого размера частиц и морфологии. При более низких концентрациях углеродное покрытие может быть не столь эффективным в улучшении электрохимических характеристик LFP. Следовательно, данная концентрация обеспечивает наилучший баланс этих факторов, что приводит к максимальной плотности утряски и удельной емкости при скорости 0.1C.

#### Характеризация материала

Рентгенофазовый анализ проводится на дифрактометре Huber G670 на излучении  $\text{Co K}\alpha_1$  (шаг 0,01 град., интервал углов  $2\theta = 4-100^\circ$ , количество импульсов не менее 5000). Порошок материала массой (0,1-0,3) г растирали в агатовой ступке агатовым пестиком. Добавляли небольшое количество

изопропилового спирта или ацетона для приготовления суспензии, которую наносили равномерным слоем на лавсановую пленку, закрепленную в держателе. Держатель устанавливали в камеру дифрактометра. Фазовый анализ проводился с использованием базы данных JCPDS PDF-4 (Рис. 3).

Для исследования морфологии образцов методом сканирующей электронной микроскопии образцы наносили на подложку из электропроводящего скотча. Изображения получали при помощи микроскопа FEI Quattro S на ускоряющем напряжении 5-10 кВ (Рис. 4).

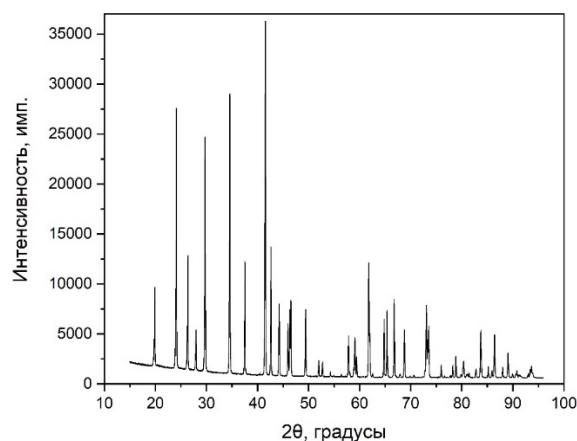


Рис.3. Рентгенограмма образца LFP, полученного методом распылительной сушки с использованием добавки 4.5 мол. % лимонной кислоты.

Распределение размеров частиц определялся методом лазерного светорассеяния в водной суспензии на приборе Fritsch NanoTec. В предварительно промытую водой ячейку засыпали материал в количестве (0,2-2,0)г небольшими порциями. После добавления образца полученную водную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 минут. Измерения проводили не менее 3-6 раз в диапазонах измерений (0,08 – 100) мкм и (0,01 – 2100) мкм. Размер частиц вычислялся автоматически с использованием программного обеспечения Mascontrol (Рис. 5).

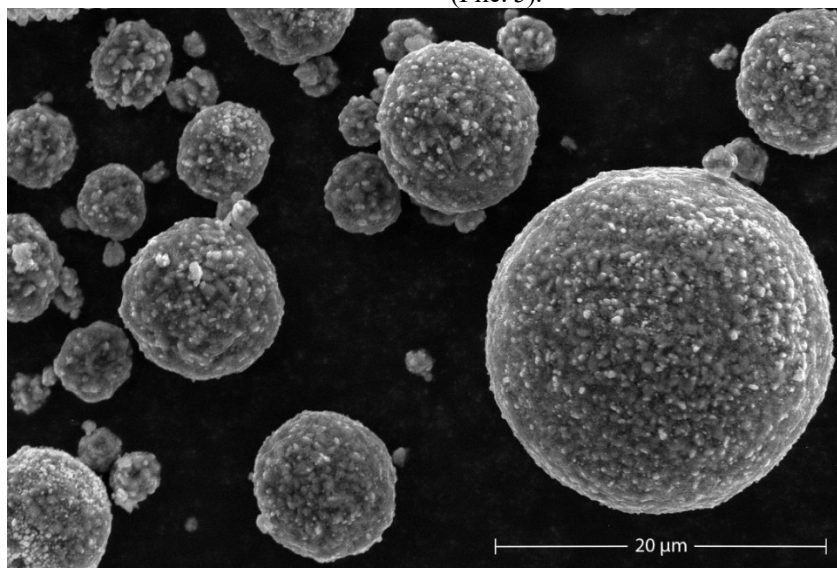


Рис.4. СЭМ изображение морфологии LFP, полученного методом распылительной сушки с использованием добавки 4.5 мол. % лимонной кислоты.

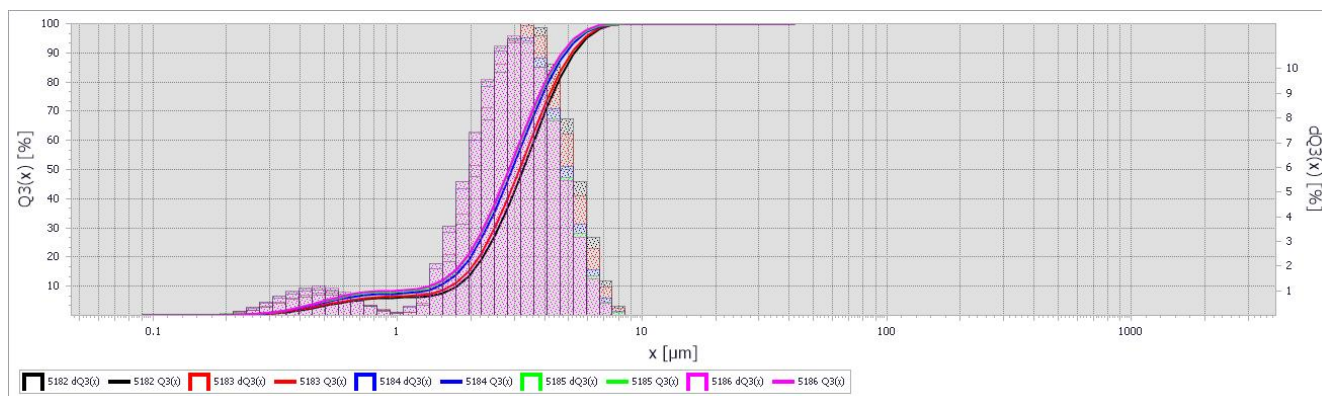


Рис.5. Распределение частиц по размерам LFP, полученного методом распылительной сушки с использованием добавки 4.5 мол. % лимонной кислоты.

При использовании прибора Quantachrome Autotap была измерена плотность утряски. Образец материала массой около 40 г прошел процесс высушивания в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 2 часов. Затем образец помещался в предварительно взвешенный стеклянный мерный цилиндр вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Цилиндр заполнялся примерно на 10 мл таким образом, чтобы исключить наличие воздушных пузырьков. Уплотнение проводилось по циклам, засыпая каждый раз примерно по 10 мл образца, считая за один цикл 1500 встряхиваний. После каждого цикла велся отчёт объёма [5]. Плотность после утряски  $\rho_t$ , г/см<sup>3</sup>, вычислялась по формуле:

$$\rho_t = (m_1 - m_0)/V,$$

где  $m_0$  – масса пустого цилиндра, г;  $m_1$  – масса цилиндра с материалом, г;  $V$  – объем уплотненного материала, см<sup>3</sup>.

Полученный материал LFP тестировали для определения удельной разрядной емкости. Из образца материала путем механического перемешивания изготавливали пасту, состоящую из 80 вес. % материала LFP, 10 вес. % поливинилиденфторида (PVDF) (HSV 900), 10 вес. % сажи SP с добавлением N-метил-2-пирролидона (NMP). Пасту наносили на поверхность алюминиевой фольги ракеальной намазкой до обеспечения содержания активного материала на уровне (4-7) мг/см<sup>2</sup>. Полученную электродную ленту высушивали на воздухе при температуре 75<sup>0</sup> С в течении 40-60 мин. и уплотняли в вальцах. Из уплотненной электродной ленты вырезали образец диаметром 15 мм. В полученном образце определяли содержание активного материала. Производили вакуумную сушку образца с известным содержанием активного материала при температуре 110°C и остаточном давлении не выше 100 Па. Затем в сухом боксе производили сборку полуячейки, состоящей из анода (металлический литий 99,9%), сепарационного материала Celgard 2325, образца электрода с известной массой активного материала. Заправляли полуячейку электролитом состава 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната, пропиленкарбоната и диметилкарбоната в пропорциях 1:1:3 с остаточным

содержанием влаги ≤ 30 м.д. Герметизировали полуячейку и циклировали в соответствующем диапазоне потенциалов и скоростей.

### Заключение

Проведено исследование влияния лимонной кислоты на морфологию материала на основе LiFePO<sub>4</sub> методом распылительной сушки. Было показано, что материалы LFP/C с высокой плотностью утряски могут использоваться в электродах для крупномасштабных применений, требующих как высокой производительности, так и превосходных скоростных характеристик.

### Список литературы

1. L. Wena, X. Hub, H. Luoc, F. Li, H. Chenga. Open-pore LiFePO<sub>4</sub>/C microspheres with high volumetric energy density for lithium ion batteries // Particuology – 2014. P. 6.
2. CCho, Min-Young & Kim, Haegyeom & Kim, Hyungsub & Lim, Young & Kim, Kwang-Bum & Lee, Jae-won & Kang, Kisuk & Roh, Kwang. Size-selective synthesis of mesoporous LiFePO<sub>4</sub>/C microspheres based on nucleation and growth rate control of primary particles // Journal of Materials Chemistry – 2014, 2, 5922-5927.
3. C. Lu, L. Chen, Y. J. Gu, Y. B. Chen, M. Wang, L. L. Zuo, H. Q. Liu, Y. M. Wang. Study on the electrochemical performance of high tap density LiFePO<sub>4</sub>/C synthesized by spray-drying // Advanced Materials Research – 2014. – Vol. 893. P. 60-63.
4. URL: <https://vilitek.ru/products/raspylitelnye-sushilki/raspylitelnye-sushki-serii-yc-nerzhaveyushchaya-stal>
5. ГОСТ 21119.6-92 (ИСО 787-11-81): Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение уплотненного объема, кажущейся плотности после уплотнения и насыпного объема // General methods of test for pigments and extenders. Determination of tamped volume, apparent density after tamping and bulk volume.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)**

**РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**





Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVII**

**№ 3 (265)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9