

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 12

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 № 12 (274). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 221 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35



**Сборник посвящён 40-летию кафедры
промышленной экологии
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

Дорогие коллеги, преподаватели, сотрудники и студенты! От души поздравляю вас с 40-летием кафедры промышленной экологии! Кафедра, созданная по инициативе и под руководством ректора Университета профессора Г. А. Ягодина в 1983-м году, была и остаётся в авангарде экологического образования и научных исследований в благородном деле охраны и сохранения окружающей среды.

Особенно хочу отметить активное участие сотрудников и обучающихся в ежегодном Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии, проводимом РХТУ им. Д.И. Менделеева с 1999 г. С первых лет работы конгресса секция «Биотехнология и промышленная экология» освещала наши достижения. Публикационная активность экологов, постепенно возрастая, достигла 25-30 статей в год, а общее число превысило 300. Расширился и круг интересов молодых учёных: от исследования процессов окислительной деструкции и адсорбции органических поллютантов до расчёта потенциалов возобновляемой энергетики. Не меньший интерес вызывают прикладные работы, выполняемые при поддержке промышленных партнёров в сфере переработки техногенных отходов и интенсивной физико-химической очистки промышленных сточных вод. Ряд расчётных методов и экспериментальных направлений относятся к инновационным, обеспечивающим лидерство в области природоохранных технологий.

Положительной тенденцией последних лет стало вовлечение студентов не только выпускных, но и младших курсов в научно-исследовательскую деятельность кафедры. Основные результаты их исследований представляются на конференциях всероссийского и международного уровней. Публикации в изданиях, индексируемых в РИНЦ, ВАК и Scopus и в том числе в журнале «Успехи в химии и химической технологии» - отличный шанс для студентов заявить о себе в научном сообществе и внести вклад в результаты работы Менделеевского университета.

В преддверии юбилея желаю сотрудникам, выпускникам и студентам кафедры промышленной экологии благополучия, новых открытий и творческих успехов!

Декан факультета биотехнологии и промышленной экологии
Н. Е. Кручинина

Содержание

Биотехнология и промышленная экология

Балахонкин Ю.О., Ванюшенкова А.А., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Белов А.А. Фармакологические свойства наночастиц серебра	9
Аралова П.К., Журавлева А.С., Морозова Е.А., Шагаев А.А., Марквичев Н.С. Исследование раствора поливинилового спирта в качестве стабилизатора для инокулянта на основе <i>Mesorhizobium ciceri</i>	12
Беликова А.В., Сахно Е.А., Шлыкова А.Ю., Нистратов А.В. Адсорбционная очистка сточных вод от текстильных органических красителей.....	16
Богданова Л.С., Искуснов Ф.С, Красноштанова А.А. Исследование условий получения витаминных экстрактов из плодов шиповника	19
Брагазина Е.М., Ермоленко Б.В. Анализ возможных направлений использования растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности	22
Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Панюкова Н. С., Белов А.А. Влияние введения кератолитического агента в состав разрабатываемого комплексного перевязочного средства на свойства протеаз	27
Ветрова М. А., Захарова Д. С., Сисюк А. В., Курбатов А. Ю. Фотокаталитическая деструкция водного раствора нитрофураля	31
Ветютнева Е. В., Нистратов А.В., Аленцин В.М. Исследование жидкого продукта пиролиза автотранспортных отходов	34
Вруцкая Е.В., Астахов П.С., Мурзина Е.Д. Влияние щелочной предобработки пластиков на их биодеструкцию	37
Гавва М.А., Нишукова М.А. Процессы сернокислотного выщелачивания соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов	40
Горчакова Л.Д., Смирягин Е.А., Евдокимова С.А., Кареткин Б.А., Шакир И.В. Сравнительное культивирование бифидобактерий с использованием полисахаридов инулинового типа, выделенных из желудей	43
Демидова А.Ю., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичев Н.С. Оценка гибели микроорганизмов-контаминантов при СВЧ-стерилизации субстратов для поверхностного культивирования грибов.....	46
Дубровина В.Н., Кулебякина А.И. Сравнение эффективности различных источников излучения на примере фотолиза терефталевой кислоты в установке квазипараллельного пучка	50

Егорова А.А., Миняковский И.О., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В. Выделение и характеристика экстремально галофильных микроводорослей рода <i>Dunaliella</i> из соленых водоемов	53
Ефимов А.Е., Бубнов А.Г., Овчинников Г. Д. Очистка воздуха от формальдегида в присутствии электродов из различных материалов	57
Жилкина П.Е., Миронова М.Д., Исаева А.С., Сергеев Е.Е., Суясов Н.А. Влияние окислительного стресса на рост сообщества метанокисляющих бактерий на основе <i>Methylococcus capsulatus</i>	60
Жиляева М.А., Красноштанова А.А. Исследование экстракции белковых фракций из нутовой муки	62
Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Оценка возможности выделения соединений скандия в процессе соосаждения из фторидных растворов	66
Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Поглощение паров н-бутанола из потока воздуха активным углем на базе ископаемого сырья месторождения тиджит	69
Зуева Т.Е., Астахов П.С. Мурзина Е.Д. Оценка эффективности биodeградации предобработанных органическими кислотами полимеров	72
Извекова А.А., Сироткина К.Д., Квиткова Е.Ю., Гуцин А.А. Изучение процессов деструкции фармацевтических соединений, на примере ибупрофена, в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении	75
Искуснов Ф.С., Попова А., Красноштанова А.А. Выбор параметров экстракции каротиноидов из цветков календулы лекарственной	78
Котова Ю.В.,Извекова А.А.,Квиткова Е.Ю. Окислительная деструкция левомецетина в диэлектрическом барьерном разряде	80
Кудрин И.М., Цуркин Ю.Д., Теплякова В.Д., Клушин Д.В., Клушин В.Н. Исследование результативности переработки отходов полистирола и древесностружечных плит на активные угли	83
Кудряшова И.Д., Кузнецов О.Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии водоснабжения котельных г. Прокопьевска	87
Кузин Е.Н. Использование металлургической окалины в качестве сырья для производства комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя	90
Кузнецова С.М., Астахов П.С., Мурзина Е.Д. Оценка эффективности биodeградации пластиков, предобработанных молочной кислотой	93

Лабор В.Е, Иванцова Н.А. Изучение эффективности окислительной деструкции N-(4-гидроксифенил)ацетамида ..	96
Лазарева А.М., Грошева С.В., Тихонова И.О. Перспективы получения карбонизатов из крупнотоннажных органических отходов	98
Малистина А.Л., Ермоленко Б.В. Проблемы применения твердого альтернативного топлива и возможные подходы к их решению	102
Миронова М.Д., Сергеев Е.Е., Исаева А.С., Жилкина П.Е., Суясов Н.А. Влияние азотного питания на рост сообщества микроорганизмов на основе метаноксиляющих бактерий.....	106
Михеева Н.А, Чурина А.А., Кузнецов В.В. Изучение эффективности электрохимического окисления тетрациклина	109
Мишин И.В., Нистратов А.В., Пичугов Р.Д. Исследование влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения ванадия из летучей золы	112
Морозова Е.А., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичев Н.С. Оценка свойств различных штаммов <i>Pseudomonas fluorescens</i> как агента биологического контроля.....	115
Павлова А.С., Курилкин А.А. Исследование перспективности использования антрацита Магаданской области для получения активных углей для систем водоподготовки и газоочистки.....	120
Пересунько Ю. Д., Азопков С. В. Переработка отхода производства экстракционной фосфорной кислоты методом высокоэффективного турбулентного смешения.....	123
Писарева А.А., Зайцева А.Д. Исследование процесса нейтрализации модельных сульфатсодержащих растворов переработки диоксида для получения сульфата магния	126
Писаревская В.А., Ребрина А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С. Исследование колонизации корневой системы томата бактериями рода <i>Streptomyces</i> при выращивании в минераловатных субстратах.....	129
Пономарева Е.А., Лапин И.И. Определение оптимального подхода извлечения ванадия из отработанных промышленных катализаторов окисления двуокиси серы.....	132
Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В. Эколого-экономическое проектирование гибридных систем энергоснабжения.....	135
Рубин Е.М., Прутских М.С., Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В. Анализ ветроэнергетических потенциалов Витебской области Республики Беларусь ...	139

Саранцева А.А. Изучение окислительной деструкции красителей ферратом натрия (на примере метиленового зеленого).....	143
Сафронов О.А., Кунилова И.В., Лавриненко А.А. Исследование ультразвуковой интенсификации выщелачивания ценных компонентов из летучей золы сжигания углей.....	146
Светлакова К.В., Красноштанова А.А. Подбор эффективных условий экстракции белков из биомассы цианобактерий <i>Spirulina platensis</i>	149
Северова Н.С., Ермоленко Б.В. Ресурсопотребление и оценка воздействия на окружающую среду тепловых электростанций Казахстана	152
Сисюк А.В., Смакотина В.В., Ветрова М.А., Курбатов А.Ю. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения активных фармацевтических субстанций в сточной воде.....	155
Скиляжина И.А., Красноштанова А.А. Получение липосомальных форм аминокислот	159
Со Вин Мьинт, Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В. Н. Способность к фиксации дизельного топлива с поверхности воды карбонизатом и активным углем на основе скорлупы кокосового ореха.....	161
Соколова М.В. Кинетика фотоокисления водного раствора муравьиной кислоты	164
Соловьев К.Д. Альтернативное использование отходов металлургической промышленности на примере отработанного магнезиального огнеупорного лома	167
Таранец Е.А., Астахов П.С., Мурзина Е.Д. Оценка влияния предварительной УФ-обработки на биodeградацию пластиковых материалов	170
Тихонова В.И., Иванцова Н.А. Влияние микродобавок на фотоокисление нитрофураля	173
Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В. Влияние добавок УНТ на свойства графитовых и смесевых анодов литий-ионных аккумуляторов.....	175
Трешкина Ю.И., Крюков А.Ю., Десятов А.В. Влияние добавок УНТ на свойства катодов из НСА для литий-ионных аккумуляторов.....	178

- Тухватулина Э.В., Юдина А.Н., Красноштанова А.А.
Исследование процесса формирования липосом на основе яичного лецитина, полученного в качестве побочного продукта при извлечении иммуноглобулина Y из желтка яиц сельскохозяйственной птицы181
- Харченко Н.В., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Сачавский А.А., Белов А.А., Сорокин В.В., Складнев Д.А.
Изучение синтеза наночастиц серебра метилотрофными бактериями, выделенными из различных природных источников.....185
- Худолеева М.С., Красноштанова А.А.
Исследование процесса выделения проламиновой фракции белка из ржаной муки189
- Цветков А.С., Буймова С.А., Бубнов А.Г., Буймов С.Д.
Контроль химического состава питьевой воды из различных источников на территории города Иваново192
- Чаленко М.А., Новиков Г.В., Барашина В.Р., Епишкина Ю.М., Хромова Н.Ю., Шакир И.В., Панфилов В.И.
Влияние ферментативной обработки растительного сырья на продукцию бактериоцинов лактобактериями195
- Чернов Н.С., Курилкин А.А.
Кинетика адсорбции и термической десорбции ацетона и изопропанола на силикагеле198
- Черноухова А.А., Рожкова Т.В., Прутских М.С., Ермоленко Б.В.
Предпосылки развития солнечной и ветровой энергетики на территории Таймырского Долгано-Ненецкого района202
- Юмашева Ю.Ю., Кострова П.А., Нистратов А.В., Иванцова Н.А.
Сравнительные испытания активных углей и адсорбентов из древесных и полимерных отходов при очистке воды от органических загрязнений.....206
- Юртаева А.А., Костылева Е.В., Анисонян К.Г.
Изучение вещественного состава шламов пажитского месторождения и оценка возможности их обогащения209
- Кутовая М.К., Красноштанова А.А.
Исследование экстракции фракций белков из люпиновой муки213
- Прутских М.С., Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В.
Сравнительная оценка потенциалов атомной и возобновляемой энергетики.....217

УДК 577.15.08+606.61

Балахонкин Ю.О., Ванюшенкова А.А., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Белов А.А.

Фармакологические свойства наночастиц серебра

Балахонкин Юрий Олегович, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
Ванюшенкова Анна Алексеевна, аспирант кафедры биотехнологии;
Побережный Даниил Юрьевич, аспирант кафедры биотехнологии;
Калёнов Сергей Владимирович, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии;
Белов Алексей Алексеевич, д.т.н., профессор кафедры биотехнологии,
*E-mail: ABelov2004@ yandex.ru

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

Изучена антиоксидантная и антимикробная активности различных аминокислот, дипептидов, белков и биогенных частиц серебра в присутствии ионов серебра, в течение различного времени. Было установлено, что наилучшим) антиоксидантными свойствами обладают как сама аминокислота – цистеин, так и ее производные. Сделана попытка объяснить антиоксидантные свойства биогенных наночастиц серебра за счет модифицированных аминокислотных остатков белковой шубы.

Ключевые слова: антиоксиданты, серебро, наночастицы, белки, пептиды, аминокислоты.

PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES

Balakhonkin Yu.O., Vanyushenkova A.A., Poberezhny D.Yu., Kalyonov S.V., Belov A.A.
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.
*e-mail: abelov2004@ yandex.ru

The antioxidant and antimicrobial activities of various amino acids, dipeptides, proteins and biogenic silver particles in the presence of silver ions have been studied for various times. It was found that both the amino acid cysteine itself and its derivatives have the greatest antioxidant properties. An attempt was made to explain the antioxidant properties of biogenic silver nanoparticles at the expense of modified amino acid residues of the protein coat.

Key words: wound healing materials, therapeutic agents, immobilized proteases, chitosan, dialdehyde cellulose.

Введение

При медицинском использовании соединения серебра всегда рассматриваются только с точки зрения их антимикробных свойств. У ионов серебра есть еще ряд полезных свойств для человеческого организма. Серебро – это микроэлемент, необходимый для нормального функционирования органов и систем. Серебро обладает иммунокорректирующими свойствами и иммуномодулирующими свойствами, значительно повышает специфическую защиту организма, особенно при ослабленном иммунитете [1]. В последнее время появляются работы, связанные с антиоксидантными свойствами наночастиц (НЧ) серебра [2,3]. Авторы по-разному объясняют полученный эффект, но большинство исследователей связывают его с окружением центрального атома, с так называемой белковой «шубой» [4]. В работе [5] представлены данные о наличии антиоксидантной активности (АОА) у структурных единиц белков – аминокислот (АК), таких как у цистеина, тирозина и триптофана, у остальных аминокислот значения были в тысячу раз меньше. АОА определяли амперометрическим методом. Стандарт – галловая кислота. Измерение проводили на приборе «Цвет – Яуза -01-АА» в постоянно токовом режиме при потенциале +1,3. Как показано в литературе [6], многие модифицированные (окисленные) аминокислоты обладают АОА в присутствии ионов металлов.

Целью настоящей работы было определение АОА у протеиногенных аминокислот, некоторых дипептидов и белков в присутствии ионов серебра.

Экспериментальная часть

Были проведены микробиологические исследования использованных концентраций ионов серебра, наночастиц серебра и использованных веществ с помощью микрометода и метода колодцев. В результате доказано наличие биоцидных свойств в растворах, полученных после взаимодействия различных форм серебра с ферментами. Методом колодцев была проверена антибактериальную активность препаратов серебра и ферментов к патогенной микрофлоре (*Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*). Предварительно на поверхность агаризованной среды помещают полый цилиндр диаметром 8,0 мм, что позволяет создать колодцы заданной глубины и диаметра. После засева в колодцы помещался исследуемый раствор. В качестве объектов сравнения используют стерильную дистиллированную воду. Посевы инкубировались при температуре 37°C в течение 24 часов.

Оценку результатов производили путем сравнения размеров зон задержки роста микроорганизмов, вызванными растворами препаратов серебра. Концентрация клеток была определена по микрометоду и составила 10⁶ КОЕ/мл, что соответствует обсемененности гнойной воспалительной раны, переходящей в сепсис.

АОА определяли аналогично [7] поДФПГ. Препараты растворяли либо в фосфатном (рН 6,2 или 8,0 в зависимости от АК), либо ацетатном буферном растворе (рН 6,0) когда работали с ионами серебра.

Было исследовано влияние различных форм серебра и аминокислот, а также их совместное присутствие на АОА.

В таблице 1 приведены полученные нами данные по АОА исследованных соединений.

Таблица. 1 Антиоксидантное действие аминокислот

Препарат	диапазон измеренных концентраций мг	АОА
Дигидрокверцетин	0,00138÷0,138	0,02 мг
Цистеин	0,003-0,01	0,02 мг
Лизин	0.1-4.8	∞
Аргинин	0,1-1,1	∞
Триптофан (Тгр)	0.001-0.43	∞
Тирозин	0,1-0,25	6,6 мг
Фенилаланин	0,007-0,71	18,1 мг
Аланин (Ala)	0.95-3.8	∞
Метионин	0.0008-3.9	∞
Гистидин	0,09-2	42 мг
Пролин	0,0239-2,4	10,5
4-гидрокси пролин	0,011-1,1	14,4
Ala-Тгр	0.18-0.74	1.85 мг
Ala-Ala	0,95-3,1	35,1 мг
Глн-Глн	0,01-1,3	15,1 мг
AgNO ₃ (sol)	(9,0-922)*10 ⁻⁶ М	∞
трипсин	0,25-1,0	∞
альбумин	0,1-4,0	4,2 мг
биогенные НЧ	(2,3-100)*10 ⁻⁶ М	(2,5-10)*10 ⁻⁵ М

∞ - отсутствие АОА

Было изучено влияние на АОА времени взаимодействия ионов серебра в присутствии аминокислот, пептидов и некоторых белков.

Было установлено, что изменение времени взаимодействия с 15 минут до 2-х часов не влияет на полученное значение АОА. В модельных опытах не было обнаружено увеличение АОА как у растворов азотнокислого серебра, так и при его совместной инкубации с АК, пептидами или белками.

Биогенные наночастицы как было показано в литературе и нами [3] обладают значительной АОА. Это может быть связано с оболочкой покрывающей образовавшуюся наночастицу. В случае белковой оболочки, по-видимому, значительную роль в величине АОА играют остатки цистеина (их количество и доступность). Возможно, что при образовании НЧ идет модификация (окисление) аминокислотных остатков (при наличии белковой оболочки), а они уже и обладают АОА [1-3].

Известен положительный эффект влияния антиоксидантов на предупреждение развития

инфекции и заживление гнойных ран, ожогов, трофических язв [8,9]. Процесс заживления ран, особенно стадия воспаления, идет в условиях активации свободнорадикальных реакций. Гиперпродукция в ране свободных радикалов, снижение активности эндогенных антиоксидантов сдвигает существующее в норме равновесие в сторону ускорения свободнорадикальных реакций, что является патогенетическим обоснованием применения экзогенных ингибиторов свободнорадикальных реакций в качестве препаратов, способствующих быстрейшему заживлению раны. Имеются сообщения об антиоксидантной терапии ран [10].

Заключение

Наличие антиоксидантной активности у получаемых наночастиц серебра позволит снизить лекарственную нагрузку на организм пациента, за счет отмены дополнительных антиоксидантных

препаратов и может снизить себестоимость единицы получаемого изделия.

Список литературы

- 1 Букина Ю. А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю. А. Букина, Е. А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 170-172. – EDN PCNUFJ.
- 2 Annu, Shakeel Ahmed, Ranjeet Kumar Nirala и др Green synthesis of chitosan/nanosilver hybrid bionanocomposites with promising antimicrobial, antioxidant and anticervical cancer activity//Polymers and Polymer Composites, 2021, Vol. 29(9S) S199–S210
3. Ванюшенкова А.А., Шокодько М.И., Кушнерев К.С. и др. Использование наночастиц серебра и протеаз при создании новых биомедицинских материалов для ранозаживления // Хим. пром. сегодня, 2023, №1, С. 14-23. DOI 10.53884/27132854_2023_1_14
4. . Miclăuș, T., Beer, C., Chevallier, J. *et al.* Dynamic protein coronas revealed as a modulator of silver nanoparticle sulphidation *in vitro* // Nat Commun 2016, 7, 11770. <https://doi.org/10.1038/ncomms11770>
- https://www.msu.ru/science/main_themes/uchenye-ustanovili-kak-belkovoie-okruzhenie-nanochastits-serebra-vliyaet-na-ikh-kletochnuyu-toksichno.html
5. Гинс М.С., Гинс В.К., Мотылева С.М. и др. Состав и антиоксидантная активность аминокислот в листьях *Amaranthus tricolor* L. сорта Early Splendor. Овощи России. 2019;(3):96-98. <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2019-3-96-98>
6. Nguyen Thi Thuy Nga, Hoang Vinh Tran, Chinh Huynh An Investigation on the Synthesis, Structure and Specific Properties of Zn(II) and Cu(II) Complexes with Tryptophan // *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 2023, 13, Is 1, P.1-9. <http://doi.org/10.33263/BRIAC131.002>
7. J. Glavind, *Acta Chemica Scandinavica*, 1963, 17, 1635-1640. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.17-1635>
8. Grisham M.B. Oxidants and free radicals in inflammatory bowel disease // *Lancet*. –1994. –Vol.344. –pp.859-862.
9. Halliwell B. Free radicals, antioxidants, and human disease: curiosity, cause, or consequence? // *Lancet* – 1994. –Vol.344. –pp.721-725.
10. Камаев М.Ф. Лечение ран антиоксидантами // Хирургия -1975. -№ 4. -С.52-54.

УДК 631.86 + 631.816.31

Аралова П.К., Журавлева А.С., Морозова Е.А., Шагаев А.А., Марквичев Н.С.

Исследование раствора поливинилового спирта в качестве стабилизатора для инокулянта на основе *Mesorhizobium ciceri*

Аралова Полина Константиновна¹ – студент 3-го курса кафедры биотехнологии;

poly.aralova@yandex.ru

Журавлева Александра Сергеевна¹ – инженер кафедры биотехнологии;

Морозова Екатерина Андреевна¹ – магистрант кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович¹ – ассистент кафедры биотехнологии;

Марквичев Николай Семёнович¹ – к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, Героев Панфиловцев, дом 20.

Изучена возможность применения раствора поливинилового спирта в качестве стабилизатора для Mesorhizobium ciceri B1112 при обработке семян нута. Также произведена оценка фитотоксичности, оказываемой на семена нута раствора поливинилового спирта, и исследована способность к образованию клубеньков на корнях растений нута после обработки семян раствором стабилизатора совместно с Mesorhizobium ciceri B1112. Показано, что при обработке поверхности культуральной жидкостью совместно с поливиниловым спиртом выживаемость микроорганизмов увеличивается.

Ключевые слова: стабилизатор, поливиниловый спирт, фитотоксичность, вирулентность, выживаемость.

STUDY OF THE SOLUTION OF POLYVINYL ALCOHOL AS A STABILIZER FOR THE INOCULUM BASED ON *MESORHIZOBIUM CICERI*

Aralova P.K., Zhuravleva A.S., Morozova E.A., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

The possibility of using a solution of polyvinyl alcohol as a stabilizer for Mesorhizobium ciceri B1112 during the processing of chickpea seeds has been studied. The phytotoxicity of the polyvinyl alcohol solution on chickpea seeds has also been evaluated, and the ability to form nodules on the roots of chickpea plants after treatment of the seeds with a stabilizer solution along with Mesorhizobium ciceri B1112 has been investigated. It has been shown that when treating a surface with a cultural liquid in conjunction with polyvinyl alcohol, the survival rate of microorganisms increased.

Key words: stabilizer, polyvinyl alcohol, phytotoxicity, virulence.

Введение

Увеличение численности населения Земли привело к серьезной проблеме дефицита продовольствия и повышению нагрузки на отрасль сельского хозяйства [1]. Плодородие почв может быть нарушено различными абиотическими и биотическими факторами. В связи с этим развитые страны решают эту проблему, развивая сельскохозяйственные системы. Технологии, направленные на увеличение производительности данной отрасли, являются перспективными, так как население планеты растет, а продовольствия на всех не хватает. Азот является наиболее важным макроэлементом для роста растений. Добавление азот содержащих удобрений создает экологическую нагрузку на почву, поэтому одной из перспективных технологий увеличения эффективности сельскохозяйственных систем является применение инокулянтов для стимуляции роста и увеличения устойчивости развития растений [2]. Обработка семян инокулянтами на основе азотфиксирующих микроорганизмов – наиболее эффективный прием повышения продуктивности растений и качества их урожая, позволяющий сохранять естественное плодородие почв и экологическое равновесие окружающей среды [4, 5]. Существуют различные технологии стимулирования роста растения: внесение микроорганизмов в почву перед посевом и обработка семян инокулянтами. При существующих технологиях

обработки семян инокулянтами важно, чтобы микроорганизмы максимально долго задерживались на поверхности без потери своих свойств и жизнеспособности, в связи с высыханием семян. В связи с вышесказанным существуют различные вещества такие, как крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, поливинилпирролидон, и др., которые возможно использовать в качестве стабилизатора при обработке семян. По мнению некоторых ученых поливиниловый спирт тоже возможно использовать в качестве вещества, увеличивающего адгезию микроорганизмов к поверхности семян [7]. Значение нута и других зернобобовых культур в сельскохозяйственном производстве определяют такие их биологические особенности, как высокое содержание белка, способность в симбиозе с бактериями класса *Rhizobium spp.* использовать фиксированный азот атмосферы, повышение урожайности последующих культур в севообороте, комплексный и долговременный экологический эффект, также из всех бобово зерновых культур нут является одной из перспективных культур для экспорта из РФ в Турцию, Иран и Китай [3, 6]. Для увеличения урожайности нута используют предпосевную обработку семян. Наиболее вирулентным к нуту азотфиксирующим микроорганизмом является *Mesorhizobium ciceri*.

В технологии стимулирования роста растения микроорганизмы наносят на поверхность семян и

далее в течение 3-5 суток проводят посев. Однако данные бактерии плохо выживают на поверхности семян без стабилизатора, поэтому целью нашей работы является изучение способности повышения выживаемости *Mesorhizobium ciceri B1112* на поверхности при использовании растворов поливинилового спирта. В связи с данной целью были поставлены следующие задачи:

- Оценить влияет ли поливиниловый спирт сохранность *Mesorhizobium ciceri B1112* на поверхности.
- Необходимо оценить, как влияет поливиниловый спирт на физиологические характеристики нута при его проращивании.
- Оценить вирулентность *Mesorhizobium ciceri B1112* при обработке семян нута инокулянтном совместно с раствором поливинилового спирта.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: *Mesorhizobium ciceri B1112*. Это граммотрицательная подвижная палочковидная неспорообразующая бактерия рода *Mesorhizobium*. Размер клетки достигает до 1 мкм. Оптимальная температура для роста микроорганизма составляет 28-30°C. Культура способна к росту в диапазоне pH 5,5-8. Оптимальное значение pH составляет 6,75. Штамм взят из коллекции кафедры биотехнологии.

На первом этапе исследования необходимо определить влияние раствора поливинилового спирта (ПВС) на выживаемость клеток *Mesorhizobium ciceri B1112*. Так как на внешней части семян содержится своя микрофлора и биологически активные вещества, которые могут оказывать некоторое влияние на сохранность микроорганизмов, нами была выбрана

модельная система, где в качестве поверхности было выбрано предметное стекло, чтобы исключить влияние различных факторов. В качестве контрольного варианта вместо поливинилового спирта добавляли воду, для сравнения параметров исследовали влияние коммерческого препарата «Премакс».

Для этого взяли культуральную жидкость (КЖ), содержащую клетки *Mesorhizobium ciceri B1112*, выращенных на маннитно-дрожжевой среде следующего состава (г/л): маннит – 10; дрожжевой экстракт – 1; K_2HPO_4 – 0,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,2; NaCl – 0,15. Концентрация *Mesorhizobium ciceri B1112* составила $5 \cdot 10^8$ КОЕ/мл. Для проведения испытания приготовили суспензию с концентрацией клеток 10^6 КОЕ/мл, содержащую раствор поливинилового спирта с концентрацией 2,5 г/л в соответствии с технологией нанесения данных препаратов на поверхность семян. Необходимые концентрации подобраны нами после анализа литературных данных и существующих технологий по обработке семян инокулянтном. Далее каплю объемом 200 мкл наносили на поверхность стекла, равномерно распределяли покровным стеклом. Затем имитируя естественные условия сушили в холодном потоке воздуха до полного высыхания, переносили в стерильную чашку Петри, и помещали в термостат при 28°C. Далее через различные промежутки времени определяли концентрацию микроорганизмов на единицу поверхности стекла. Для этого проводили смыв со стекла физиологическим раствором объемом 2 мл далее определяли концентрацию микроорганизмов в смыве с помощью метода последовательных разбавлений (метод Коха). Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1

τ, ч	0	20	48	96	144
	Концентрация микроорганизмов, КОЕ/см ²				
КЖ + Вода	$2,72 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$	-	-
КЖ+ПВС	$4 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^1$	-
Премакс+КЖ	$7,8 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^1$	-

Как можно отметить во всех случаях обработки концентрация микроорганизмов постепенно снижается и в вариантах обработки стекла суспензией, содержащей поливиниловый спирт, и раствором коммерческого образца с культуральной жидкостью становится соизмерима. Также следует отметить из таблицы, что при обработке суспензией, содержащей поливиниловый спирт, и образцом, включающим в себя коммерческий препарат и культуральную жидкость, клетки *Mesorhizobium ciceri B1112* на поверхности стекла сохраняли свою жизнеспособность вплоть до 96 часов, однако в случае обработки поверхности раствором, не содержащем в своем составе стабилизаторов

подобной тенденции не наблюдалось, что вписывается в концепцию технологии предпосевной обработки семян.

В результате исследования показано, что раствор поливинилового спирта концентрации 2,5 г/л способствует сохранению жизнеспособности клеток *Mesorhizobium ciceri B1112* на поверхности и показывает соизмеримую эффективность с коммерческим препаратом «Премакс».

Далее необходимо было оценить влияют ли исследуемые растворы на физиологические характеристики растений нута при проращивании семян. Для этого оценивали фитотоксичность растворов стабилизаторов рулонным методом. Для

оценки фитотоксичности 50 семян обработали следующими исследуемыми растворами объемом 1,75 мл: поливинилового спирта (2,5 г/л), коммерческого препарата «Премакс» рекомендуемой концентрации, культуральной жидкости, суспензией, содержащей поливиниловый спирт (2,5 г/л), коммерческого препарата, включающего в себя культуральную жидкость. В качестве контрольного образца использовали воду. Обработанные семена сушили в холодном потоке воздуха в течение 5 минут, затем выкладывали в рулон в шахматном порядке согласно ГОСТ 12038-84. Далее помещали рулоны в растительную камеру, где проводили проращивание в темноте при температуре 23-25°C в течение 7 суток.

Затем оценивали такие физиологические характеристики, как энергия прорастания, всхожесть и среднюю массу проростка. Фитотоксичный эффект, оказываемый на растения нута исследуемыми растворами, определяли по формуле [8]:

$$\frac{M_k - M_{оп}}{M_k} * 100\%$$

M_k – средняя масса проростка контрольного образца, г

$M_{оп}$ – средняя масса проростка опытного образца, г
Положительное вычисленное значение свидетельствует о фитотоксичном эффекте.

Отрицательное полученное значение демонстрирует наличия фитостимулирующего эффекта.

Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Наименование образца	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Средняя масса проростка, г	Фитотоксичный эффект по массе, %
Вода (контроль)	96%	100%	1,0553	-
Раствор «Премакс» +КЖ (10 ⁶ КОЕ/мл)	100%	100%	0,9239	12,45
Раствор «Премакс»	98%	100%	1,0425	1,21
Культуральная жидкость (10 ⁶ КОЕ/мл)	96%	100%	0,9623	8,81
ПВС (2,5 г/л)	94%	98%	0,9229	12,55
ПВС(2,5 г/л)+КЖ(10 ⁶ КОЕ/мл)	96%	98%	0,9180	13,01

Как можно отметить, энергия прорастания и всхожесть обработанных семян нута близка к 100%. Также установлено, что исследуемые растворы не оказывают ярко выраженного фитотоксичного эффекта. В случаях использования коммерческого препарата «Премакс» с концентрацией, рекомендуемой производителем, и поливинилового спирта (2,5 г/л) эффект оказался на 1,21% и 12,55% больше, чем влияние, оказываемое на семена контрольным образцом. Также установлено, что образец, содержащий культуральную жидкость, оказывает фитотоксичный эффект на 8,81% больше, в сравнении с воздействием образца, содержащего воду. Суспензия, включающая в свой состав поливиниловый спирт, и образец, состоящий из коммерческого препарата «Премакс» и культуральной жидкости, оказывает фитотоксичное влияние большее, чем контрольный образец, на 13,01% и 12,45% соответственно.

Также следует отметить, что поливиниловый спирт (2,5 г/л) оказывает влияние на 11,34% большее, чем образец, содержащий коммерческий препарат «Премакс». Однако суспензия клеток *Mesorhizobium ciceri B1112*, содержащая поливиниловый спирт, воздействуя на семена нута, оказывает фитотоксичное влияние на 0,56% больше в сравнении с образцом, включающим в себя рекомендуемый коммерческий препарат и культуральную жидкость.

В результате исследования показано, что влияние, оказываемое растворами поливинилового спирта с

концентрацией 2,5 г/л и коммерческого препарата «Премакс» на семена нута при их проращивании, не имеет ярко выраженного фитотоксичного эффекта. В таком случае следует предположить, что влияние, оказываемое данными образцами на семена будет сведено к минимуму при проращивании в почве.

Далее необходимо оценить влияние растворов стабилизаторов на вирулентность *Mesorhizobium ciceri B1112* при совместной обработке семян нута с инокулянтном.

Для этого семена обработали следующими исследуемыми растворами объемом согласно методике обработки семян: культуральная жидкость с концентрацией 10⁶ КОЕ/мл, поливиниловый спирт (2,5 г/л) с клетками *Mesorhizobium ciceri B1112* (10⁶ КОЕ/мл), суспензия, содержащая коммерческий препарат «Премакс» рекомендуемой концентрации. В качестве контрольного образца использовали воду. Далее сушили обработанные семена в холодном потоке воздуха в течение 5 минут и вносили в стерильный торф в горшки. Семена проращивали в растительной камере при температуре 23-26°C. Полив производился два раза в неделю по 100 мл на горшок. Вирулентность оценивали на 21 сутки. Также определяли среднюю длину корневой системы, среднюю длину вегетативной части и среднее количество клубеньков, приходящихся на одно растение. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Название образца	Средняя длина корневой системы, см	Средняя длина вегетативной части, см	Среднее количество клубеньков
Вода (контроль)	17,25	38,9	0
КЖ	17,2	38,5	0
ПВС+КЖ	14,75	39,96	6
«Премакс»+КЖ	13,5	34,57	8

В результате исследования было определено, что при использовании культуральной жидкости совместно с раствором поливинилового спирта, количество клубеньков в корневой системе растения увеличивается, это может свидетельствовать о сохранении жизнеспособности микроорганизмов на поверхности семян после их обработки. Также следует отметить из таблицы, что при предпосевной обработке семян растворами, не содержащими стабилизатор, клубеньки не образуются. Однако при нанесении суспензии, содержащей поливиниловый спирт, и образца, включающим в себя коммерческий препарат и культуральную жидкость, вирулентность соизмерима. Кроме того, было определено, что, в отличие от раствора коммерческого препарата, использование раствора поливинилового спирта увеличивает ростовые характеристики растения.

Заключение

Показано, что при совместной обработке раствор поливинилового спирта увеличивает жизнеспособность *Mesorhizobium ciceri* B1112 на поверхности. Не оказывает ярко выраженный фитотоксичный эффект на семена при проращивании. Также при нанесении данного раствора стабилизатора на семена сохраняются вирулентность клеток *Mesorhizobium ciceri* B1112. Определено, что поливиниловый спирт возможно использовать в качестве стабилизатора при обработке семян совместно с инокулянтом на основе *Mesorhizobium ciceri* B1112.

Список литературы

- Mintallah Mousa A. Allouzi, Safa Mousa A. Allouzi, Zi Xiang Keng, Christina Vimala Supramaniam, Ajit Singh, Siewhui Chong Liquid biofertilizers as a sustainable solution for agriculture // Heliyon. - 2022. - №8. - С. 1-13.
- Sapna Negi, Pankaj Kumar, Jitendra Kumar, Ajay Singh, Ramesh Chandra Dubey Rhizosphere Engineering. - ACADEMIC PRESS, 2022. - 537 с.
- Лукьянова О.В., Вавилова Н.В., Виноградов Д.В., Ступин А.С., Соколов А.А. РОЛЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ПОВЫШЕНИИ ПРОДУКТИВНОСТИ АГРОКУЛЬТУР // ЖУРНАЛ Вестник Рязанского государственного агротехнологического университета им. П. А. Костычева. - 2021. - №1. - С. 31-39.
- Е.Р. Каримова, Г.Г. Худайгулов ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ КЛУБЕНЬКОВЫХ БАКТЕРИЙ *RHIZOBIUM LUPINI* НА БОБОВЫЕ И ЗЛАКОВЫЕ КУЛЬТУРЫ // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Пищевые и биотехнологии». - 2018. - №2. - С. 52-57.
- Н. Ламан, Г. Алексейчук, Ж. Калацкая Современная технология предпосевной обработки семян // Наука и инновации. - 2006. - №9. - С. 37-41.
- М.Е. БЕЛЬШКИНА ПРОБЛЕМА ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО БЕЛКА И РОЛЬ ЗЕРНОВЫХ БОБОВЫХ КУЛЬТУР В ЕЕ РЕШЕНИИ // Природообустройство. - 2018. - №2. - С. 65-73.
- Ran Zhang, Duo Zhang, Xingyue Sun, Xiaoyuan Song, Karen Chang Yan, Haiyi Liang Polyvinyl alcohol/gelatin hydrogels regulate cell adhesion and chromatin accessibility // International Journal of Biological Macromolecules. - №219. - С. 672-684.
- Е.А. ДВОРЯНКИН Потери урожая сахарной свёклы от фитотоксичности гербицидов. Методика исследования токсичности гербицидов // Сахар. - 2018. - №7. - С. 25-29.

УДК 628.161.2

Беликова А.В., Сахно Е.А., Шлыкова А.Ю., Нистратов А.В.

Адсорбционная очистка сточных вод от текстильных органических красителей

Беликова Анастасия Вячеславовна – студент 2-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
 Сахно Екатерина Андреевна – студент 2-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
 Шлыкова Анастасия Юрьевна – студент 2-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
 Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии
¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9
 nistratov.a.v@muctr.ru

В статье приведены результаты испытаний активных углей ОУ-А и АГ-95 при поглощении текстильных красителей из водных растворов при длительном настаивании и перемешивании, обсуждено влияние pH растворов и дозы адсорбентов, констатирована их малая эффективность. Высокая степень очистки растворов красителей достигнута с алюминиевым коагулянтом с дозой 50-100 мг/л.

Ключевые слова: красители, сточные воды, адсорбция, очистка

Adsorbitive purification of wastewater from textile organic dyes

Belikova A.V., Sakhno E.A., Shlykova A.Y., Nistratov A.V.¹

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

The article contains the results of application of activated carbons OU-A and AG-95 for adsorption of textile dyes from water solution at long holding and stirring, the influence of pH of solution and adsorbent dose is regarded, their low efficiency is stated. High level of purification of dye solutions is achieved with aluminium coagulant at dose of 50-100 mg/l.

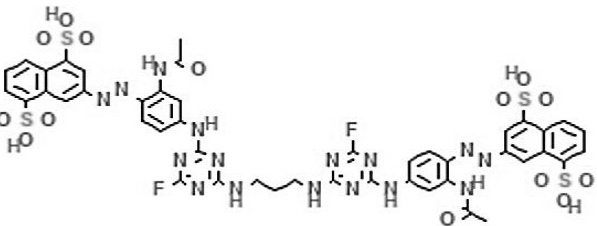
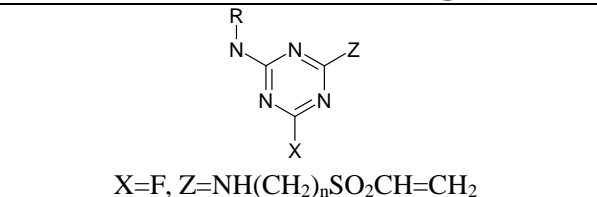
Key words: dyes, wastewater, adsorption, purification

Введение

Одной из тенденций загрязнения гидросферы является поступление стойких органических красителей со сточными водами текстильной (первое место по объёму окрашенных сточных вод – до 1 млн.т/год [1]), красильной, фармацевтической, металлообрабатывающей промышленности, а также прачечных и химчисток. Их удаление из растворов представляет значительную проблему из-за химической стойкости и громоздкости их молекул. В качестве примера загрязнений в работе рассмотрены три импортных красителя (табл. 1).

Для решения задачи обесцвечивания воды среди биологического и химического окисления, усиленных окислительных и мембранных процессов, коагуляции и иных адсорбция на активных углях обеспечивает наиболее глубокую очистку [2]. Промышленно выпускаемые осветляющие активные угли ОУ-А, АГ-95 и импортный Aquasorb 1000 выбраны в данной работе по критерию удельного объёма мезопор, необходимых для адсорбции крупных органических молекул: 0,13-0,18 и 0,15-0,18 см³/г соответственно [3]. Оцененные в лаборатории показатели их поглотительной способности по тестовым веществам приведены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристика органических красителей

Цвет	Торговая марка красителя	Название по C.I. (ColourIndex); CAS (Chemical Abstract Service); FAT	Химическая формула
жёлтый	Cibacron Yellow LS-R	C.I. Reactive Yellow 208 FAT 45'171/A активный формазановый	
голубой	Cibacron Blue LS-3R	C.I. Reactive Blue TZ 3926 FAT H.R.4086 активный	 X=F, Z=NH(CH ₂) _n SO ₂ CH=CH ₂

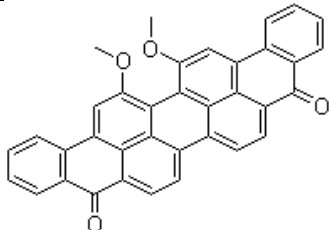
зелёный	Indanthrene Green FFB	Vat green FFB 59825 CAS 128-58-5	
---------	-----------------------	-------------------------------------	--

Таблица 2. Показатели пористой структуры и активности сравниваемых адсорбентов

Тип адсорбента	Адсорбент (время активации)	Объем сорбирующих пор (см ³ /г) по парам			Суммарный объем пор, см ³ /г	Активность по йоду, %	Активность по метилен. голубому, мг/г
		H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄			
Активный уголь	ОУ-А	0,401	0,416	0,452	1,75	80	42
	АГ-95	0,444	0,498	0,514	0,92	49	132
	Aquasorb1000	0,109	0,127	0,233	0,165	58	37,5

Экспериментальная часть

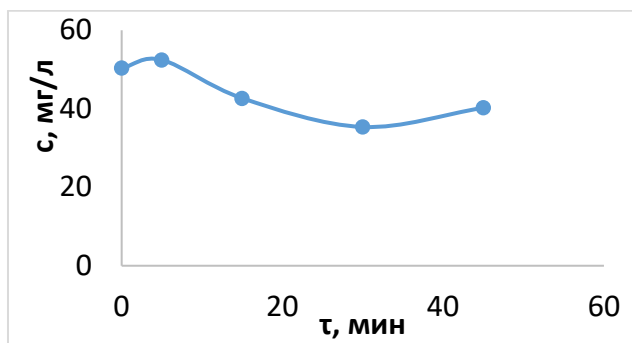
Контакт активных углей с растворами красителей с концентрацией 50 мг/л осуществляли путём непрерывного встряхивания в течение 45-60 мин, а также недельного настаивания. Пробы осветлённых растворов декантировали или фильтровали через бумажный фильтр (для порошкового угля ОУ-А) и анализировали прямой фотометрией по полученным авторами калибровочным уравнениям (табл. 3).

Результаты определения осветляющей способности активных углей при перемешивании (встряхивании) с растворами представлены ниже в

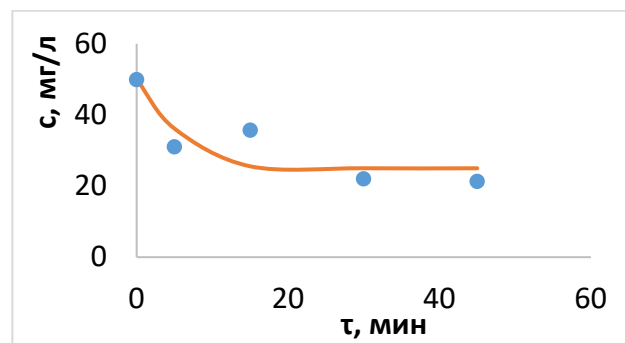
виде рис. 1а-е, отражающих кинетику процесса, и табл. 4, содержащей равновесные показатели.

Таблица 3. Зависимости оптической плотности от концентрации растворов изучаемых красителей (толщина поглощающего слоя 1 см)

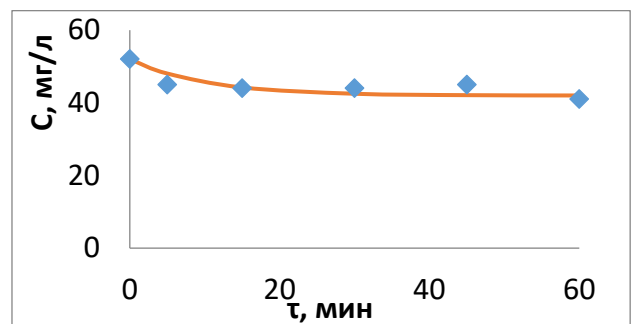
Краситель	Длина волны, нм	Уравнение калибровочного графика $D = f(C)$
жёлтый	420	$D = 0,026 \cdot C$
голубой	600	$D = 0,0041 \cdot C + 0,0035$
зелёный	640	$D = 0,0206 \cdot C + 0,0193$



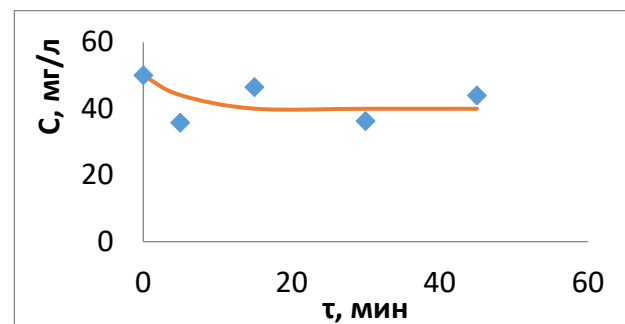
а голубой + ОУ-А (1 г/л)



б голубой + АГ-95 (1 г/л)



в зелёный + ОУ-А (2 г/л)



г зелёный + АГ-95 (1 г/л)

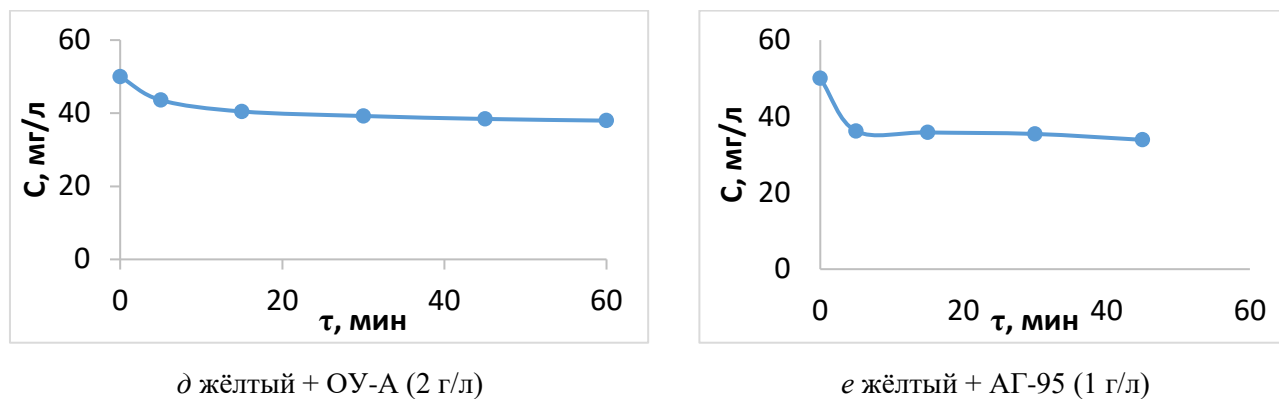


Рисунок 1. Кинетические зависимости адсорбции изучаемых красителей активными углями

Таблица 4. Равновесные показатели адсорбции изучаемых красителей активными углями

Краситель	Активный уголь	Степень очистки, %	Адсорбционная ёмкость, мг/г
голубой	ОУ-А / АГ-95	46 / 33	23 / 16,5
зелёный	ОУ-А / АГ-95	40 / 12,6	5,2 / 6,3
жёлтый	ОУ-А / АГ-95**	97* / 73	24 / 9,1

* две недели ** доза 4 г/л

Из представленных данных следует, что в условиях перемешивания степень очистки воды от красителей зависит от их строения и пористой структуры поглотителей. Так, порошковый ОУ-А демонстрирует более высокую ёмкость и скорость адсорбции, чем гранулированный АГ-95. Стоит отметить, что насыщение углей красителями происходит за 5-15 мин, указывая на быструю их диффузию в растворе и в порах адсорбентов. Установление истинного равновесия (табл. 3) в течение 7 суток обеспечивает более высокие показатели очистки, хотя и неприемлемо на практике.

Как известно, на адсорбцию ионных соединений оказывает влияние рН раствора. На примере жёлтого красителя было исследовано его поглощение активным углём Aquasorb 1000 (1 г/л) из растворов с рН = 1,7; 6,6; 13 путём настаивания в течение недели: степень извлечения составила 46, 34 и 36 % соответственно. Повышение дозы углеродных адсорбентов в данном случае также неэффективно. Например, при повышении дозы угля ОУ-А с 1 (пробы не фильтровали) до 2 г/л (фильтровали) при поглощении желтого красителя степень очистки повышается с 16% до 24%.

Сравнительно низкие степени извлечения красителей активными углями в указанных условиях, вероятно, связаны с отсутствием пор достаточных размеров (несколько нм) и с диссоциированным (ионизированным) состоянием красителей в водном растворе, препятствующем эффективной адсорбции.

Альтернативными сорбентами данных красителей могут выступать также коагулянты, обладающие способностью обесцвечивания растворов. Для проверки их эффективности к тем же растворам прибавили сульфат алюминия (в виде концентрата 30 мг/мл по Al_2O_3) в дозе 50 мг/л, обрабатывая их по методике, изложенной в [4]. Результаты анализа очищенных

растворов после 10 мин хлопьеобразования и 30 мин отстаивания: степень очистки от голубого и жёлтого красителей – 89 %, а от зелёного – более 98 %. Повышение дозы коагулянта до 100 мг/л обеспечило увеличение степеней очистки от голубого и жёлтого красителей до 93 и 91,4 % соответственно.

Заключение

Таким образом, испытанные активные угли малоэффективны в обесцвечивании растворов данных текстильных красителей в связи с геометрическими затруднениями или низкой энергией их взаимодействия. Алюминиевый коагулянт, напротив, обеспечивает высокую эффективность удаления красителей при крайне малой дозировке, являясь перспективным средством решения задачи обесцвечивания.

Список литературы

1. Lansari I., Benguella B., Kruchinina N., Nistratov A. Adsorption of textile dyes from aqueous solution using activated carbon from human hair. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. Published online: <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02224-8>.
2. Мухин В.М. Роль и место активных углей в обеспечении экологической безопасности. Химическая промышленность сегодня. 2021. № 6. С. 6-11.
3. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (номенклатурный каталог). Под общ. ред. Мухина В.М. – М.: ИД «Руда и металлы», 2003 – 280 с.
4. Нистратов А.В., Кузин Е.Н., Костылева Е.В., Кручинина Н.Е. Технологии минимизации антропогенного воздействия на гидросферу. Лабораторный практикум. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 144 с.

УДК 577.19

Богданова Л.С., Искуснов Ф.С, Красноштанова А.А.

Исследование условий получения витаминных экстрактов из плодов шиповника

Богданова Лана Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Искуснов Филипп Сергеевич, студент 3 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Красноштанова Алла Альбертовна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, e-mail: aak28@yandex.ru;

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

Плоды шиповника – лекарственное сырьё, содержащее большое количество биологически активных веществ и микроэлементов. Настойки и отвары шиповника используют для создания биологически активных добавок к пище, часто применяют в народной медицине для укрепления иммунитета и профилактики различных заболеваний. В работе была исследована динамика экстракции биологически активных веществ из сушеных плодов шиповника и подобраны наилучшие условия экстракции флавоноидов.

Ключевые слова: плоды шиповника, экстракция, флавоноиды, аскорбиновая кислота.

RESEARCH OF THE CONDITIONS FOR OBTAINING VITAMIN EXTRACTS FROM ROSEHIP FRUITS

Bogdanova L.S., Iskusnov F., Krasnoshtanova A.A.

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

Rosehip fruits are medicinal raw materials containing a large amount of biologically active substances and trace elements. Tinctures and decoctions of rosehip are used to create biologically active food additives, often used in folk medicine to strengthen immunity and prevent various diseases. The dynamics of the extraction of biologically active substances from dried rosehip fruits was investigated and the best conditions for the extraction of flavonoids were selected.

Keywords: roseship fruits, extraction, flavonoids, ascorbic acid.

Введение

Источниками большого количества биологически активных веществ (БАВ) являются различные лекарственные растения [1]. Для выделения БАВ могут быть использованы разные части растений. Например, у календулы наиболее богаты полезными веществами цветки, у шиповника – плоды, у цикория – корни. Растительные экстракты могут быть включены в углеводно-белковые комплексы для создания биологически активных добавок (БАД). Однако, необходимо учитывать, что экстракты часто имеют недостаточно сбалансированный витаминный и микроэлементный состав, поэтому для создания комплексных пищевых добавок может понадобиться внесение дополнительных компонентов. Различные виды БАД достаточно популярны во всём мире. В 2020 году в связи с пандемией COVID-19 на рынке БАД произошли изменения и по прогнозам спрос на БАД, предназначенных для поддержания и укрепления иммунитета, будет сохраняться ещё некоторое время после пандемии [2]. Люди стали отдавать предпочтение добавкам на основе натуральных компонентов, в том числе с добавлением растительных экстрактов.

Шиповник – это род дикорастущих растений семейства Розоцветные, широко распространённых в Европе, Азии, на Ближнем Востоке и в Северной Америке [3]. Плоды шиповника содержат большое количество веществ с антиоксидантными свойствами: аскорбиновую кислоту (витамин С), каротиноиды (лютеин, ликопин и β-каротин), флавоноиды, антоцианы и другие полифенольные соединения. Также в плодах содержатся некоторые витамины группы В (В₁, В₂, В₃, В₅, В₆), витамины К, Е, микроэлементы (марганец, медь, цинк, железо, кальций, магний и др.).

Плоды шиповника используют в пищу свежими или в виде сиропа, сушеные плоды добавляют в чай, готовят из них настойки и отвары. Свежие и сушеные плоды пригодны для экстракции БАВ. Свежие плоды более богаты БАВ, но доступны только в конце осени и зимой, поэтому с технологической точки зрения удобнее высушивать сырьё для длительного хранения. Целью данной работы было получение насыщенного биологически активными веществами экстракта из сушеных плодов шиповника для последующего включения в углеводно-белковые комплексы.

Экспериментальная часть

Объектом исследования были выбраны сухие плоды шиповника производства фирмы «ФармаЦвет». Перед проведением экстракции плоды измельчали до размера частиц 2-3 мм. Определение аскорбиновой кислоты в экстрактах проводили спектрофотометрически, измеряя величину оптической плотности окрашенного комплекса аскорбиновой кислоты с 2,6-дихлорфенолиндофенолом (краской Тильманса) [4]. Определение содержания флавоноидов в экстрактах проводили также спектрофотометрически, измеряя величину оптической плотности окрашенного комплекса флавоноидов с хлоридом железа (III) [5,6]. Определение содержания антоцианов в экстрактах также проводили спектрофотометрически по методике [7]. Измерения проводили на спектрофотометре Specord M40 и фотоколориметре Экотест 2020.

На первом этапе работы провели предварительную оценку влияния температуры и типа экстрагента на состав экстракта. Процесс вели при гидромодуле 1:20 в течение 30 минут. Полученные результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Влияние вида экстрагента и температуры на выход БАВ от массы исходного сырья

Условия (экстрагент, температура)	флавоноиды		антоцианы		витамин С	
	с, г/л	х, %	с, г/л	х (от содержания флавоноидов), %	с, г/л	х, %
Этиловый спирт, 20°C	0,45	0,8	0,0002	0,05	0,06	0,1
Вода, 20°C	0,59	1,1	0,0009	0,15	0,26	0,5
Этиловый спирт, 50 °С	0,11	0,2	0	0,00	0,06	0,1
Вода, 50°C	0,75	1,4	0,0012	0,16	0,28	0,5

На основании полученных результатов последующие исследования проводили для водных экстрактов, так как в них наблюдается более высокий выход флавоноидов, антоцианов и аскорбиновой кислоты. По внешнему виду водные экстракты имели более насыщенный оранжевый цвет, а спиртовые экстракты были слабо окрашены. Стоит отметить, что антоцианы были обнаружены в очень малых количествах, поэтому для них был рассчитан выход относительно общего содержания флавоноидов. Для флавоноидов и аскорбиновой кислоты выход приведен относительно навески сухих плодов шиповника.

На втором этапе работы провели исследование влияния температуры на выход флавоноидов при экстракции дистиллированной водой. Процесс вели при гидромодуле 1:20 в течение 1 часа при перемешивании. На рис.1 представлены результаты эксперимента. Выход флавоноидов также рассчитывали по отношению к массе исходного сырья.

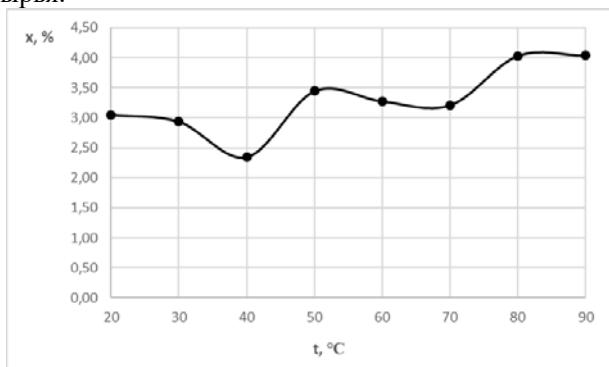


Рис.1. Зависимость выхода флавоноидов от температуры экстракции

Анализ данных показывает, что с повышением температуры выход флавоноидов увеличивается. Экстракцию при более высокой температуре не проводили во избежание возможной деструкции БАВ. Кроме того, поддержание температуры на уровне больше 100°C потребует дорогостоящего оборудования, рассчитанного на работу при повышенном давлении. Наибольший выход флавоноидов, равный 4% наблюдается при температуре 80 и 90°C. При температуре 50°C выход флавоноидов достаточно высокий (3,4%), при этом условия экстракции более щадящие для термолабильных соединений и значительно ниже энергозатраты.

На третьем этапе работы исследовали динамику экстракции флавоноидов при 50°C и при 85°C. Процесс также вели при гидромодуле 1:20 и при перемешивании. Результаты эксперимента представлены на рис.2 и рис.3 соответственно. Наличие небольших локальных максимумов и минимумов на графиках может быть связано с недостаточной однородностью сырья, так как разные части плода имеют отличающийся химический состав.

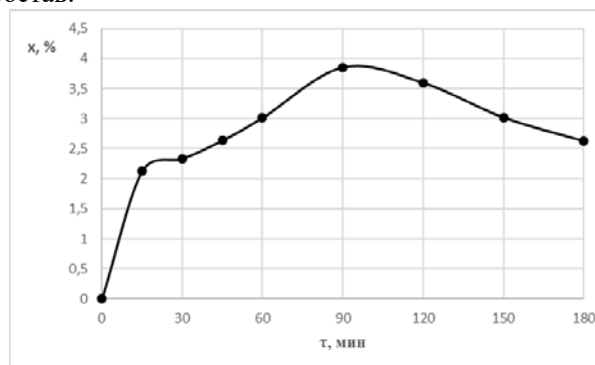


Рис.2. Зависимость выхода флавоноидов от времени экстракции при 50°C

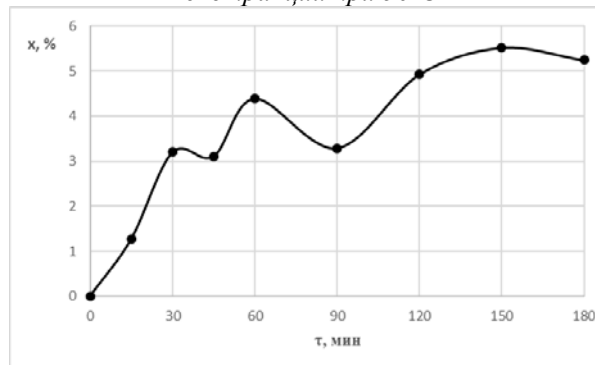


Рис.3. Зависимость выхода флавоноидов от времени экстракции при 85°C

Экстракцию вели в течение 3 часов. В течение первого часа в обоих случаях наблюдается увеличение выхода флавоноидов. При температуре 50°C наибольший выход флавоноидов, равный 3,9% зафиксирован через 1,5 часа ведения процесса. При температуре 85°C после первого часа экстракции выход флавоноидов увеличивается менее интенсивно и достигает максимума (5,5%) через 2,5 часа.

Заключение

Наилучшими условиями экстракции флавоноидов из плодов шиповника являются температура 85°C и время 2,5 часа, экстрагент – дистиллированная вода.

Экстракт имеет темно-оранжевую окраску. Можно предположить, что полученный экстракт является смесью большого количества различных водорастворимых веществ, поэтому необходимо провести его анализ с применением хроматографических методов. Также необходимы дополнительные исследования влияния температуры и времени экстракции на выход аскорбиновой кислоты. По данным литературы витамин С начинает разлагаться при температуре выше 70°C, поэтому возможно требуется проведение экстракции в две стадии для наиболее полного извлечения БАВ из сырья с минимальными потерями их активности.

Список литературы

1. Кьюсев П. Лекарственные растения: самый полный справочник. Litres, 2011.
2. Сигова А.С. Рынок БАД после пандемии // Молодой ученый. Общество с ограниченной ответственностью Издательство Молодой ученый, 2020. № 51. С. 108–110.
3. Петрова С.Н., Ивкова А.В. Химический состав и антиоксидантные свойства видов рода *Rosa L* // Химия растительного сырья. Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего ..., 2014. № 2. С. 13–19.

4. Ахмедова Р.И., Мирзаева Х.А. Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты в лекарственных формах // *Universum химия и биология. Общество с ограниченной ответственностью «Международный центр науки и ...*, 2016. № 12 (30). С. 1.

5. Лобанова А.А., Будаева В.В., Сакович Г.В. Исследование биологически активных флавоноидов в экстрактах из растительного сырья // *Химия растительного сырья. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего ...*, 2004. № 1. С. 47–52.

6. Федосеева Г.М. и др. Фитохимический анализ растительного сырья, содержащего флавоноиды // *Методическое пособие по фармакогнозии. Иркутск. 2009.*

7. Курдюков Е.Е. и др. Спектрофотометрическая методика количественного определения суммы антоцианов в сырье эвтерпы овощной (*Euterpe oleracea*) // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. ФГБОУ ВО "Пензенский государственный университет"*, 2021. Vol. 62, № 6. С. 523–525.

УДК 67.08

Брагазина Е.М., Ермоленко Б.В.

Анализ возможных направлений использования растительных отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности

Брагазина Екатерина Максимовна – студент 4 курса бакалавриата кафедры промышленной экологии; ekaterina.bragazina@gmail.com.

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

Многие растительные отходы относятся к вторичным сырьевым ресурсам, однако до сих пор их используют недостаточно рационально. Кроме того, в научной литературе не было дано оценки объема образования отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности – главных источников растительных отходов. В связи с этим в данной статье приведен анализ объема образования отходов вышеуказанных отраслей и путей обращения с ними на территории Российской Федерации, а также указаны основные возможные пути утилизации растительных отходов. Полученные результаты являются основой для дальнейшей работы по решению вопроса обращения с растительными отходами.

Ключевые слова: растительные отходы, биотопливо, пеллеты, биоуголь, корма, компостирование, биогаз.

Analysis of possible uses of agricultural and food waste

Bragazina E.M., Ermolenko B.V.

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

Many plant wastes are classified as secondary raw material resources, but they are still not used in a sufficiently rational way. In addition, the scientific literature has not provided an estimate of the volume of waste generation in agriculture and food industry, the main sources of plant waste. In this connection, this article provides an analysis of the volume of waste generation by the above-mentioned industries and ways of their management in the Russian Federation, as well as specifies the main possible ways of plant waste recycling. The results obtained are the basis for further work on solving the issue of plant waste management.

Key words: plant waste, biofuel, pellets, biochar, animal feed, composting, biogas.

Понятие растительных отходов и источники их образования

Производство и переработка сельскохозяйственной продукции сопровождается образованием большого количества отходов. В некоторых случаях выход основного продукта относительно массы исходного сырья составляет лишь 15-30%.

Одними из основных отходов агропромышленного комплекса (АПК) являются остатки растительности, образующиеся при извлечении необходимой части сельскохозяйственной культуры после сбора урожая и его промышленной переработки – так называемые растительные отходы [1]. Основные источники их возникновения: растениеводство (например, солома, ботва, мякина, листья, зерноотходы и пр.) и пищевая промышленность (лузга, мезга, жмых, шрот, свекловичный жом и пр.).

Для оценки ситуации по обращению с растительными остатками в Российской Федерации следует рассмотреть динамику образования отходов в вышеуказанных отраслях.

Объемы образования отходов в сельском хозяйстве и пищевой промышленности в РФ и обращение с ними

В соответствии с отчетом Росприроднадзора по форме 2-ТП «Сведения об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления», в 2021 г. объем

образования отходов производства и потребления сельского хозяйства оказался равным 46 914,0 тыс. тонн, то есть 0,56% от количества отходов всех отраслей народного хозяйства. За тот же период в пищевой промышленности сформировалось 14908,3 тыс. тонн (0,18%) [2]. Динамику образования отходов можно оценить по рис. 1.

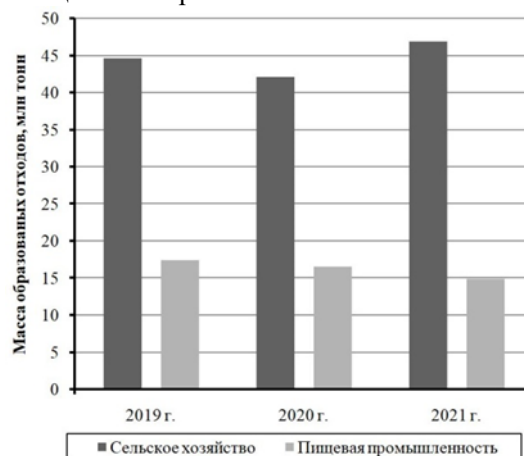


Рис. 1. Масса образованных отходов в сельском хозяйстве и пищевой промышленности за 2019-2021 гг., млн тонн [2].

По приведенным данным масса отходов сельского хозяйства за 2021 г. увеличилась на 5,2% по сравнению с 2019 г., пищевой промышленности – уменьшилась на 14,2%. Несмотря на спад в 2020 г., наблюдается тенденция к увеличению объема

образования отходов растениеводства и животноводства.

Процентное соотношение путей обращения с отходами данных отраслей приведено на рис. 2.



Рис. 2. Процентное соотношение путей обращения с отходами сельского хозяйства и пищевой промышленности за 2019-2021 гг. [2].

Если в случае с пищевой промышленностью уменьшение образования отходов сопровождается ростом их утилизации, то в сельском хозяйстве наблюдается неоднозначный тренд: масса утилизированных отходов в 2021 г. уменьшилась на 16,7% относительно 2019 г. Таким образом, доля утилизированных отходов от объема их образования за 2021 г. составила 61,4%. Согласно прогнозу Министерства сельского хозяйства РФ по отраслевой программе «Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в сфере сельского хозяйства на 2022 - 2030 годы», к 2024 г. данный показатель должен достичь 73% и к 2030 г. увеличиться до 80% [3], однако реальная ситуация не позволяет с уверенностью говорить о достижимости этой цели.

Такая тенденция, в том числе, обусловлена уменьшением доли утилизации отходов растениеводства. На рис. 3 можно увидеть, что этот показатель в 2021 г. оказался равным 57,8% – это на 8% и 18,9% меньше 2020 г. и 2019 г. соответственно.

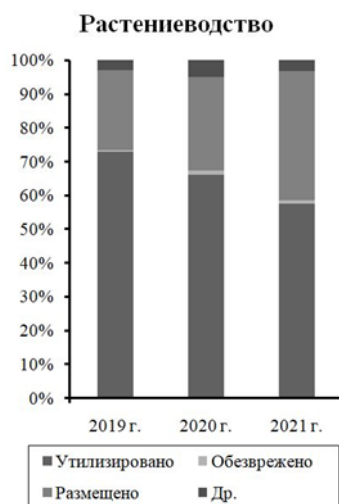


Рис. 3. Процентное соотношение путей обращения с отходами растениеводства за 2019-2021 гг. [2].

Кроме того, снижение процента утилизации сопровождается увеличением размещения отходов в 2021 г.: на 14,6% относительно 2019 г.

Из вышесказанного следует, что необходимо обратить внимание на существующую тенденцию по обращению с отходами АПК, в особенности растениеводства и отраслей ее переработки.

Возможные пути утилизации растительных отходов

Многие растительные отходы, образующиеся в АПК, можно отнести к вторичным материальным ресурсам (ВМР), которые могут быть повторно использованы для производства продукции или энергии. Начиная с 1 января 2030 года, захоронение ВМР будет недопустимо [4]. Данный факт и вышеупомянутый прогноз Министерства сельского хозяйства указывают на то, что в ближайшее время нужно будет решать вопрос утилизации образующихся растительных отходов. Для этого следует рассмотреть возможные пути их переработки.

1. Твердое биотопливо

Растительные остатки можно использовать для получения тепловой энергии.

Одним из самых простых методов утилизации является *прямое сжигание* отходов растениеводства и отраслей переработки, в первую очередь соломы, лузги, шелухи.

Оценить свойства некоторых отходов относительно других видов топлив можно по табл. 1.

Таблица 1. Сравнение свойств отходов растениеводства с каменным углем и древесиной, [5]

Сырье	Теплота сгорания, МДж/кг	Влажность, %	Зола, %
Каменный уголь	23-37	1-10	0,5-0,6
Древесина	14-16	10-60	0,2-0,7
Солома	14-16	4-5	4-5
Стебли кукурузы	13-15	10-20	2-7
Рисовая шелуха	13-14	9-15	15-20

Несмотря на сопоставимые с древесиной теплоты сгорания, использование прямого сжигания имеет значительные недостатки: образование большого количества шлака на внутренних поверхностях оборудования, необходимость предварительной сушки отходов, трудности при организации их хранения в связи с быстрой потерей своих качеств, сложности транспортировки в связи с низкой насыпной плотностью.

Представленные недочеты привели к разработке альтернативных вариантов.

Биотопливные pellets – твердое гранулированное топливо обычно цилиндрической формы с длиной от 3,15 до 20 мм, изготовленное из биомассы [6]. Также существуют брикеты, которые имеют большие размеры и могут быть различной

формы.

Технология их производства представляет собой прессование растительных остатков при высоком давлении и повышенной температуре. Это позволяет добиться необходимых свойств продукции: высокой теплотворной способности, оптимальной плотности и

влажности, а также решает проблему хранения и транспортировки. В качестве сырья могут применяться: солома, лузга, шелуха, стебли кукурузы и др.

Достоинства прессованного топлива отражены в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение значений показателей традиционных видов топлива и агропеллет, [7]

Вид топлива	Теплота сгорания, МДж/кг	Зола, %	Сера, %	CO ₂ , кг/ГДж
Каменный уголь	15-25	10-35	10-20	60
Бурый уголь	14-22	10-35	1-3	50
Мазут	39-40	1,5	0,5-3	78
Природный газ	35-38 МДж/м ³	0	0	57
Пеллеты соломенные	15,7	4,4-7,0	3-5	0
Пеллеты из лузги подсолнечника	19,3	6,0-7,0	2	0
Пеллеты из початков кукурузы	14,6	1,0-3,0	1	0

Биоуголь (биочар) – богатый углеродом материал, получаемый пиролизом биомассы. Сырьевой базой могут выступать солома, лузга, выжимки плодов, плодовые косточки и многие другие отходы [8].

В отличие от гранул и брикетов, биоуголь может использоваться не только как биотопливо. Высокая удельная площадь поверхности, развитая пористость получаемого продукта и его элементный состав позволяют говорить о применении биочара как адсорбирующего материала и почвенного кондиционера [9].

2. Корма для сельскохозяйственных животных

Данное направление является преобладающим. В среднем около 60-70% отходов растениеводства и пищевой промышленности поступает на кормовые цели [10]. Они используются для заготовки и производства различных видов кормов: грубых, сочных, водянистых, концентрированных. В последнюю группу входит комбикормовая продукция, включающая полноценные корма, различные добавки и премиксы [11].

3. Удобрение и компост

Распространенным методом утилизации соломы и пожнивных остатков является *прямое удобрение* ими полей. После сбора урожая солому измельчают до размеров в 5-10 см, рассыпают на поле и запахивают перед наступлением заморозков. В нее вносят аммиачные удобрения, при необходимости также добавляют фосфорные [12].

Более привлекательным вариантом переработки растительных отходов является утилизация органических остатков в качестве компоста, который обладает лучшими характеристиками по сравнению с исходной биомассой [13].

Компостирование основано на процессе разложения органики аэробной микрофлорой, содержащейся в среде. Биологическая переработка органических отходов может производиться различными способами: полевым компостированием,

аэробной ферментацией в закрытых камерах – туннелях или биобарабанах.

В последнее время повышается интерес к вермикомпостированию – процессу разложения биомассы в результате совместной деятельности микроорганизмов и дождевых червей. Задачей микроорганизмов является биохимическое разложение органики, дождевые черви способствуют более тщательному измельчению, перемешиванию сырья и его гомогенизации, увеличению площади поверхности, подвергаемой действию микрофлоры. Результатом их деятельности является получение продукта с повышенным содержанием гумуса – биогумуса, используемого в качестве органоминерального удобрения и мелиоранта для восстановления функций почвенного покрова [14].

4. Получение биогаза

Другой способ переработки растительных отходов – анаэробное сбраживание с целью получения метана, применяемого в качестве топлива.

Помимо газового продукта образуется остаточная смесь с большим содержанием питательных веществ, которую используют в качестве удобрения. В отличие от продуктов компостирования, такая смесь полностью сохраняет азот в органической или аммонийной форме.

Сырьем могут служить отходы растениеводства и пищевой промышленности, однако, главный компонент производства – навоз сельскохозяйственных животных.

Недостатком метода является образование фильтрата и необходимость его дальнейшей утилизации [15].

5. Жидкое биотопливо

Стремление мирового сообщества к сокращению выбросов парниковых газов, в частности, диоксида углерода и поиск замены невозобновляемых ресурсов привели к активным исследованиям, связанных с возможностью использования биомассы для производства топлива.

Для производства биотоплива 1-го поколения применяется сельскохозяйственная продукция – пшеница, кукуруза, растительные масла, сахар с целью получения биоэтанола и биодизеля. Стоит сразу отметить проблемы, не позволяющие говорить о перспективности биотоплива из данного сырья:

- необходимость увеличения площади угодий для выращивания культур при повсеместном сокращении плодородных земель из-за изменения климата и экологических проблем;
- возникновение конкуренции с производством продуктов питания.

В связи с перечисленными недостатками более перспективным вариантом является производство биотоплива 2-го поколения с применением отходов растениеводства и пищевой промышленности (шелухи, лузги, стеблей, растительных масел и пр.) [16].

Основные сложности в получении биотоплива обусловлены следующими причинами [17]:

- высокая стоимость производств, необходимы немалые капитальные вложения;
- низкая конкурентоспособность с традиционными видами топлива;
- проблемы с предоставлением нужного количества биомассы в связи с неоднородностью расположения источников растительного сырья;
- недостаточные меры государственной поддержки, неразвитость правового регулирования в вопросе альтернативного топлива.

6. Другие пути утилизации

Существует множество других путей использования растительных отходов в различных отраслях промышленности. Основными из них являются: пищевая, химическая и строительная.

Солома применяется в животноводстве как подстилка для скота и является сырьем для изготовления строительных блоков. При их производстве могут использоваться также мякина и сено [10].

При выращивании и первичной обработке льна или конопли образуется пакля и костра. Оба отхода применимы в строительстве: паклю используют для изготовления теплоизоляционного материала, а костра является органическим наполнителем для костробетона.

Лузга подсолнечника может утилизироваться при получении этилового спирта и дрожжей [18].

Из томатных семян производят томатное масло, из виноградных – масло виноградных косточек. Плодовые косточки применяются как сырье для получения пищевых масел.

Яблочные выжимки используются в производстве пектина, этилового спирта и яблочного концентрата, виноградные – при получении этилового спирта и пищевых добавок (этнокрасителей) [10].

Основными отходами сахарного производства являются свекловичный жом, фильтрационный осадок (дефекат) и меласса.

Жом считается перспективным сырьем для получения пищевого пектина, пектинового клея,

пищевых волокон. Ведутся исследования по использованию жома в целях создания нанокристаллической целлюлозы, сопоставимой по прочности с углеродными нанотрубками.

Известно применение дефеката в производстве цемента и газобетона.

Меласса может применяться при получении этилового спирта, дрожжей, лимонной, молочной, глутаминовой кислот и витамина В12 [19].

Существует возможность использования последрожжевой мелассной барды – отхода ликероводочной отрасли – в качестве добавки в цемент и бетон [10].

Заключение

Оптимальный выбор направления использования растительных отходов – важная задача для их продуктивной утилизации. Под этим подразумевается достижение наименьшего негативного экологического воздействия на окружающую среду, наибольшей экономической выгоды и эффективного ресурсосбережения с учетом региональных особенностей ресурсной базы.

Список литературы

1. Тенденции развития инженерного обеспечения в сельском хозяйстве : учебник для вузов / А. И. Завражнов, Л. В. Бобрович, С. М. Ведищев [и др.]. – 2-е изд., стер. – СПб : Лань, 2022. – 688 с.
2. Рассчитано по данным отчета Росприроднадзора по форме 2-ТП «Сведения об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления» // Федеральная служба государственной статистики : [сайт]. – URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (дата обращения: 12.03.2023).
3. Паспорт отраслевой программы. Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в сфере сельского хозяйства на 2022 - 2030 годы : Министерство сельского хозяйства : утвержден Заместителем Председателя Правительства Российской Федерации 29.12.2022. – 2022. – 48 с.
4. Российская федерация. Законы. Об отходах производства и потребления : Федеральный закон № 89-ФЗ : [принят Государственной Думой 22 мая 1998 года : одобрен Советом Федерации 10 июня 1998 года]. – 1998. – 70 с.
5. Кузнецов, Ю. В. Энергосбережение в агропромышленном комплексе / Ю. В. Кузнецов, А. Г. Никифоров. – СПб : Лань, 2023. – 328 с.
6. ГОСТ 33104-2014. Биотопливо твердое. Термины и определения : национальный стандарт Российской Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 апреля 2015 г. № 287-ст : введен впервые : дата введения 01-04-2016 / подготовлен Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья,

материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ»). – М. : Стандартинформ, 2015. – 27 с.

7. Свиридов, Д. А. Сравнительный анализ топливных пеллет с традиционными видами топлива по характеристикам сгорания / Д. А. Свиридов // Современное состояние и перспективы развития строительства, теплогазоснабжения и энергообеспечения : материалы VI Международной научно-практической конференции, Саратов, 9-10 ноября 2017 года. – Саратов: Амирит, 2017. – С. 255-258.

8. Крылова, А. Ю. Получение биоугля пиролизом биомассы / А. Ю. Крылова, Е. Г. Горлов, А. В. Шумовский // Химия твердого топлива. – 2019. – № 6. – С. 55-64.

9. Zhang, Y. Preparatoin and application of biochar : «Engineering Environment Chemistry And Technology» : extended abstract of candidate's thesis / Yixia Zhang ; Centria University of Applied Sciences. – 2021. – P. 24.

10. Рециклинг отходов в АПК : справочник / И. Г. Голубев, И. А. Шванская, Л. Ю. Коваленко [и др.]. – М. : ФГБНУ «Росинформагротех», 2011. – 296 с.

11. Рядчиков, В. Г. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных / В. Г. Рядчиков. – 2-е изд., стер. – СПб: Лань, 2022. – 636 с.

12. Кондратьева, О. В. Рециклинг отходов растениеводства на удобрение / О. В. Кондратьева, О. В. Слинько, В. А. Войтюк // Ядерно-физические исследования и технологии в сельском хозяйстве : (к 50-летию со дня образования ФГБНУ ВНИИ радиологии и агроэкологии) : сборник докладов международной научно-практической конференции,

Обнинск, 16–18 сентября 2020 года. – Обнинск : ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2020. – С. 268-270.

13. Ивенин, В. В. Использование биологических отходов сельскохозяйственного производства в качестве органического удобрения / В. В. Ивенин, Е. В. Михалев, А. В. Ивенин // Агрехимический вестник. – 2011. – № 4. – С. 26-28.

14. Биоконверсия органических отходов : учеб. пособие / Т. В. Ерофеева, С. Д. Карякина, И. Н. Титов [и др.]. – 2-е изд., испр. – СПб : Лань, 2022. – 144 с.

15. Обращение с твердыми коммунальными и промышленными отходами. Вопросы моделирования и прогнозирования : учеб.-метод. пособие / А. А. Аганов, С. Ю. Глухов, В. В. Журкович [и др.]. – 4-е изд., стер. – СПб : Лань, 2023. – 352 с.

16. Обзор исследований в области развития технологий прямого получения жидкого биотоплива из биомассы / О. О. Бабич, Ю. В. Куликова, С. А. Сухих [и др.] // The Scientific Heritage. – 2021. – № 80. – С. 41-47.

17. Развитие технологий и перспективы внедрения авиационного биотоплива / Т. Н. Гаева, А. Н. Варакин, Л. А. Гуляев [и др.] // Биотехнология. – 2020. – Т. 36, № 5. – С. 13-30.

18. Минаков, И. А. Экономика отраслей АПК : учебник для вузов / И. А. Минаков. – 5-е изд., стер. – СПб : Лань, 2022. – 356 с.

19. Протасова, М. В. Перспективные направления использования отходов сахарного производства / М. В. Протасова, С. Ю. Миронов, О. В. Лукьянчикова, Л. А. Бабкина // Auditorium. Электронный научный журнал Курского государственного университета. – 2016. – № 2. – С. 1-10.

УДК 577.15.08+606.61

Ванюшенкова А.А., Смолина А.М., Панюкова Н. С., Белов А.А.

Влияние введения кератолитического агента в состав разрабатываемого комплексного перевязочного средства на свойства протеаз

Ванюшенкова Анна Алексеевна, аспирант кафедры биотехнологии;

Смолина Анастасия Максимовна, студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Панюкова Наталия Сергеевна, аспирант кафедры технологии изотопов и водородной энергетики ТИВЭ;

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

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

Изучено действие на ферментативные активности бромелаина, папаина и протеолитического комплекса из гепатопанкреаса краба, как непосредственно мочевины, так и других терапевтических агентов (ТА) в их смеси. Было установлено, что наименьшее ингибирующее воздействие мочевины оказывает на систему бромелаин-цистеин, при изученных условиях. Показано, что цистеин и хитозан не оказывают протекторного действия на изученные системы.

Ключевые слова: протеазы, мочевина, терапевтические агенты, препараты для ранозаживления.

INFLUENCE OF THE KERATOLYTICS INTRODUCTION IN THE DEVELOPED COMPLEX DRESSING COMPOSITION ON THE PROPERTIES OF PROTEASES

Vaniushenkova A.A., Smolina A.M., Panyukova N. S., Belov A.A.

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

The effect of bromelain, papain, and the proteolytic complex from crab hepatopancreas on the enzymatic activities of both urea itself and other therapeutic agents (TA) in their mixture was studied. It was found that urea has the least inhibitory effect on the bromelain-cysteine system under the conditions studied. It was shown that cysteine and chitosan do not have a protective effect on the studied systems.

Key words: proteases, urea, therapeutic agents, preparations for wound healing.

Введение

Комплексное ранозаживляющее средство, как уже нами упоминалось в прошлых работах [1], должно обладать множеством качеств и свойств, таких как способность к полноценному очищению раневой поверхности от детрита, наличию достаточной сорбционной емкости, антиоксидантных и антимикробных свойств. Помимо этого, препарат должен быть биодеструктурируемым, не аллергенным, не токсичным и продукты распада не должны оказывать токсикологического воздействия [1,2].

Однако, даже не смотря на разнообразие фармацевтических препаратов на рынке, появление рубцовых патологий после хирургического иссечения некротических тканей или при недостаточном контроле ранозаживления при амбулаторном лечении является достаточно частой проблемой современной вульнерологии и эстетической медицины [3]. Если опираться на статистические данные, предоставленные ВОЗ за последние 10 лет, то можно установить, что около 10 % прооперированных пациентов склонно к образованию келоидных и гипертрофических рубцов в ходе лечения. И при этом, повторное иссечение рубцовых тканей, а в особенности келоида, в 50–100 % случаев приводит к еще более тяжелым рецидивам. В связи с чем, все более широкое распространение приобретают методы фармакологической коррекции рубцовых изменений [3].

Согласно гистологии [4], рубец – это новообразование, состоящее из соединительной ткани, локализованное на месте повреждения участка эпителия. По патологическим аспектам рубцовые

изменения подразделяются на атрофические, нормотрофические, гипертрофические и келоидные [4].

Атрофические изменения связаны с недостаточным синтезом коллагенового волокна в фазах пролиферации и эпителизации; клинически подобные рубцы локализованы ниже первоначального повреждения и на несколько тонов светлее, чем массив кожи пациента [5].

Нормотрофическими называются рубцы, образование которых не было избыточным. Их поверхность совпадает с эпителием, эластичность участка практически не нарушена, характерна частичная потеря пигментации [6].

Клиническая картина гипертрофических и келоидных рубцовых изменений более отягощена. Образование подобных рубцов происходит за счет нарушения выработки коллагеназы и, в свою очередь, гиперсинтеза коллагенового волокна [6]. Гистологическая структура тканей плотная, с наличием неровностей и гранулоподобных узлов хаотично расположенных тяжей. Гипертрофические рубцы не выходят за пределы поврежденных тканей; на срезе наблюдается низкая испещренность капиллярами и лимфатическими сосудами. Сосудистая сеть келоида более развита, наблюдается выход новообразованной ткани за пределы первоначальной раны. Характерна клиническая картина наличия стянутости, болевых ощущений, гиперпигментации и зуда. В основе обоих рубцовых образований лежит наличие эозинофильных пучков коллагена [7], однако одним из главных отличий является его процентное содержание. Гипертрофические рубцы отличны от келоидных достаточно низким содержанием гиалинизированного волокна, что указывает на менее продолжительный срок

воспалительной фазы, предшествующей его образованию [4].

Образованию келоида более подвержены пациенты с повышенным синтезом интерлейкинов и альфа фактора некроза [7]. Их выброс пролонгирует воспалительную фазу ранозаживления, снижая активность коллагеназ и нарушая организацию волокон и пучков в пространстве.

Современная медицина насчитывает десятки различных способов борьбы с образованием фибриновых тяжей и предотвращению рубцевания деструктурированных тканей раневой поверхности. Большинство данных методик применяется только на этапе завершения ремоделирования. Однако деформация вновь синтезированного коллаген-фибринового матрикса начинается еще в ходе воспалительной фазы. В связи с чем, введение терапевтического агента (ТА), способного к нивелированию данного процесса в разрабатываемое перевязочное средство является предпочтительным.

Мочевина, выбранная нами для этих целей, представляет собой низкомолекулярную органическую молекулу, состоящую из карбонильной группы, присоединенной к двум остаткам амина [8]. Она является местным смягчающим, увлажняющим, кератолитическим и противозудовым средством, а также играет ключевую роль в регуляции генов синтеза кератиноцитов. Мочевина в медицине издавна использовалась как терапевтическая субстанция местного назначения благодаря ее протеолитическим и антибактериальным свойствам [8]. В настоящий момент карбамид является крайне распространенным препаратом в дерматологии; его назначают при таких заболеваниях, как атопический дерматит, ихтиоз, себорейный дерматит и псориаз [9].

Отдельным пунктом следует вывести данные [10], согласно которым мочевина может увеличить проникновение через кожу и улучшать действие местных препаратов. Этот эффект, по-видимому, достигается за счет увеличения гидратации эпидермиса из-за кератолитического действия карбамида [8].

В качестве препарата местной терапии мочевина хорошо переносится пациентами; отсутствуют ярко выраженные побочные эффекты. Кроме того, мочевина действует как эндогенный увлажнитель, замещающий воду в эпидермальном слое [10]. Происходит активация синтеза кератиноцитов, ускоряется отток экссудатов из раневого ложа.

На современном рынке фармацевтических и косметических препаратов препараты, содержащие в своем составе карбамид, представлены довольно широко [11,12]. Однако, чаще всего, мочевину вводят в состав субстанций для пилинга кожи и уходовой косметики при кератозах.

В качестве альтернативы хирургическому вмешательству в раневые повреждения малой и средней площади поверхности нами предлагается энзимотерапия. Данная методика достаточно давно и широко внедрена в обиход медицинской практики [13]. При ведении гнойно-некротических ран ферменты играют роль своеобразного скальпеля. Протеиназы

облегчают отхождение детритных масс, фибриновых сгустков от раневой поверхности, способствуют удалению струпа. Хирургически или при помощи механических воздействий подобные действия сенсibiliзируют покров раны, вызывают болезненные ощущения и отрицательно сказываются на новообразованных тканях. Поэтому внедрение энзиматических лекарственных средств положительно сказывается на заживлении и является щадящим.

Экспериментальная часть

Самым лабильным компонентом разрабатываемого перевязочного средства являются ферменты и ферментные препараты. В связи с чем, нами были произведены эксперименты по определению влияния добавления мочевины, а также производился подбор оптимальной концентрации кератолитика.

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

Также нами был проведен ряд экспериментов, где в качестве субстрата выступал казеин; это было обусловлено желанием оценить комплексную протеолитическую активность препарата, так как многие из используемых ферментативных препаратов являются смесью протеолитических ферментов. Однако, достоверных результатов это не дало. Мочевина, в процессе инкубации, воздействовала на казеин, аналогично ее воздействию на детритные массы. Частичная деструкция и изменение конформации субстрата приводили к сложно интерпретируемым результатам, в связи с чем, в дальнейшей работе использовался только синтетический субстрат.

Согласно полученным данным, отчетливо видна концентрационная зависимость ингибирующего действия мочевины. Большому воздействию был подвержен протеолитический комплекс из гепатопанкреаса краба (ПК). Основной рабочей концентрацией, при которой сохраняется терапевтическое действие обоих компонентов, была выбрана концентрация 3М.

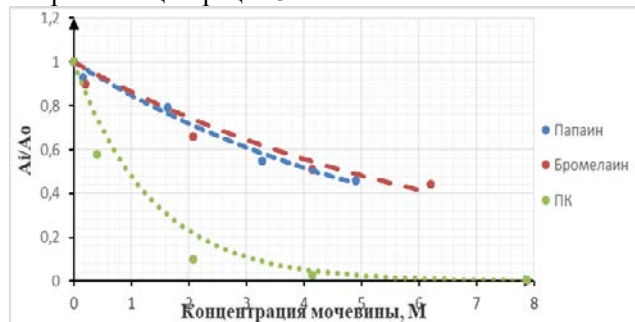


Рисунок 1. Действие растворов мочевины на ферментативную активность исследованных ферментов* (субстрат ВАРНА)

Для определения совместного действия различных компонентов перевязочного средства, были исследованы тройные системы, содержащие в себе различные сочетания ТА. Данные представлены на рисунке 2.

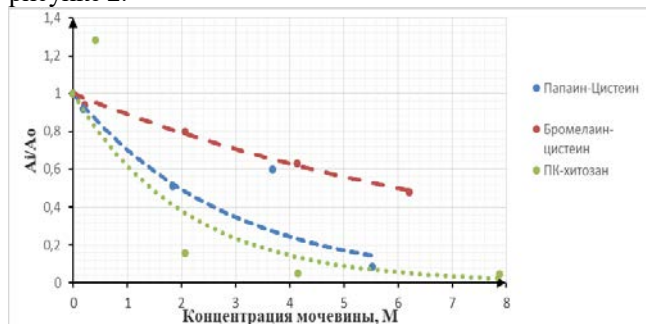


Рисунок 2. Действие растворов мочевины в смеси с терапевтическими агентами на ферментативную активность исследованных ферментов* (субстрат ВАРНА)

Как видно из полученных данных, хитозан снижает процент ингибирования протеолитического комплекса мочевиной, однако, только в незначительной степени. Введение в систему активатора, в нашем случае цистеина, значительно увеличивает ферментативную активность используемых препаратов, однако, в то же время увеличивает их доступность для литического действия карбамида. Следует отметить, что наиболее устойчивой является система бромелаин - цистеин - мочевины.

Кроме этого, был проведен эксперимент по анализу влияния введения мочевины в хитозановый гель, совместно с ПК.

Вискозиметрия проводилась на вискозиметре стеклянном ВПЖ-4, а также на вискозиметре ВПЖ-1. Измерение вязкости с помощью вискозиметров ВПЖ-4 и ВПЖ-1 основано на определении времени истечения через капилляр определённого объёма жидкости из измерительного резервуара. При этом определение кинематической вязкости производят по формуле:

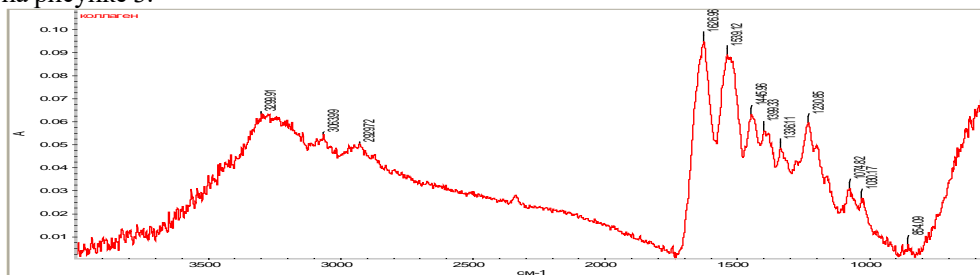
$$V = g/9,807 * T * K, \text{ где}$$

g - ускорение свободного падения в месте измерения,

T - время истечения,

K - постоянная вискозиметра.

Вязкость прозрачных жидкостей определяется по ГОСТ 33-200 (ИСО 3104-84). Полученные результаты представлены на рисунке 3.



Расчетные данные, полученные посредством уравнения Марка—Куна—Хаувинка, связывающего характеристическую вязкость полимера в растворе и его молекулярную массу, подтвердили значительное уменьшение усредненной молекулярной массы полимера более чем в 2 раза при добавлении в реакционную смесь фермента. Кроме того, введение в систему мочевины, способствовало ускоренному гидролизу биополимера, протекающему с образованием олигомеров хитозана. Олигохиты, как было нами описано ранее [14], являются соединениями со значительной антибактериальной активностью по отношению к грамположительным бактериям.

Одним из важных свойств ферментов, используемых для создания ранозаживляющих перевязочных средств, является отсутствия денатурирующего воздействия на нативный коллаген. Данная особенность является одним из ключевых факторов энзиматического метода удаления детрита с раневой поверхности, в сравнении с хирургическим методом, который неразрывно связан с повреждением новообразовавшихся тканей.

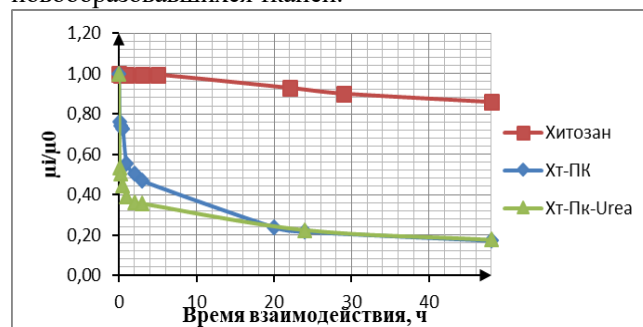


Рисунок 3. Результаты вискозиметрии хитозанового геля в смеси с исследуемыми агентами во времени.

В связи с чем, нами был проведен эксперимент по оценке влияния мочевины на структуру коллагенового волокна, как модели нативной кожи пациента методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 с приставкой НПВО (Thermo Scientific, США) в диапазоне 550 - 4000 см⁻¹, где в качестве оптического материала использовался кристалл из селенида цинка. Исследования по методу ИК-спектроскопии выполнялись на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева. Данные ИК-спектроскопии представлены на рисунке 4.

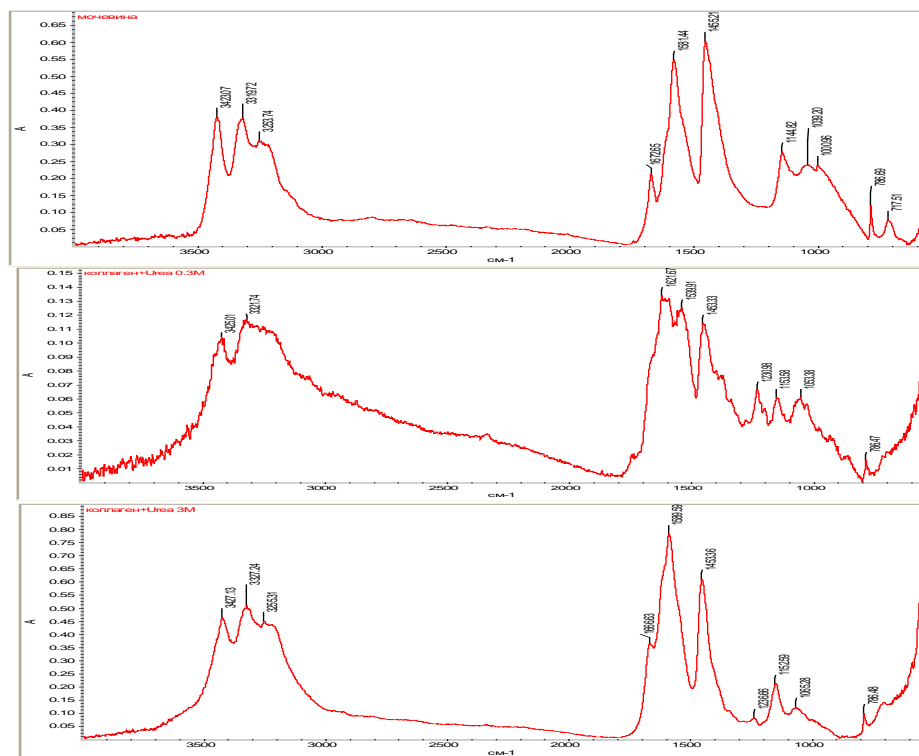


Рисунок 4. ИК-спектры коллагена, мочевины и систем коллаген-мочевина в концентрациях 0,3 и 3 М соответственно

Заключение

Из полученных данных отчетливо видно, соотношение пиков при длине волны 1250 и 1456, по которым можно судить об изменении структуры нативного коллагена, в случае выбора мочевины в качестве терапевтического агента перестает быть информативным. Собственные характеристические пики мочевины, находящиеся в аналогичной области, перекрывают пики коллагенового волокна и, соответственно, изменение данных соотношений перестает быть достоверным.

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что мочевина способствует инактивации изученных ферментов в модельных условиях. А такие ТА, как цистеин и ХТ, не предотвращают ее инактивирующее воздействие на ферментативную активность. Наибольшую стабильность проявляет система Брм-Цист-Мочевина.

Список литературы

[1] Новые текстильные перевязочные материалы на основе биodeградируемых полимеров, содержащих протеиназы, для лечения ран и ожогов / А. А. Белов, А. А. Ванюшенкова, Э. Э. Досадина и др. // Раны и раневые инфекции. — 2018. — Т. 5, № 1. — С. 16–26.
 [2] Rezvani Ghomi E. et al. Wound dressings: Current advances and future directions // Journal of Applied Polymer Science. — 2019. — Т. 136. — №. 27. — P. 47738.
 [3] Воронков А.В., Степанова Э.Ф., Жидкова Ю.Ю., Гамзелева О.Ю. Современные подходы фармакологической коррекции патологических рубцов // Фундаментальные исследования. — 2014. — № 3-2. — С. 301-308;
 [4] Martin P. Wound healing--aiming for perfect skin regeneration // Science. 1997. Т. 276. — №. 5309. — P. 75-81.

[5] Tan J. et al. Impact of Facial Atrophic Acne Scars on Quality of Life: A Multi-country Population-Based Survey // American journal of clinical dermatology. — 2022. — Т. 23. — №. 1. — P. 115-123.
 [6] Мантурова Н. Е., Круглова Л. С., Стенько А. Г. Рубцы кожи // Клинические проявления, диагностика и лечение. Москва: Гэотар. — 2021. — С. 44-47.
 [7] Naik P. P. Novel targets and therapies for keloid // Clinical and experimental dermatology. — 2022. — Т. 47. — №. 3. — P. 507-515.
 [8] Piquero-Casals J. et al. Urea in dermatology: a review of its emollient, moisturizing, keratolytic, skin barrier enhancing and antimicrobial properties // Dermatology and therapy. — 2021. — С. 1-11.
 [9] Pan M. et al. Urea: a comprehensive review of the clinical literature // Dermatology online journal. — 2013. — Т. 19. — №. 11.
 [10] Celleno L. Topical urea in skincare: a review // Dermatologic therapy. — 2018. — Т. 31. — №. 6. — С. e12690.
 [11] Гузев К. С., Желтовская О. Л., Ноздрин В. И. Мазь уродерм, содержащая 30% мочевины, отечественный лекарственный препарат, повышающий влажность сухой кожи // Дерматология в России. — 2017. — №. S1. — С. 42-42.
 [12] Удовиченко О. В. Роль препаратов мочевины для местного применения в профилактике поражений нижних конечностей у больных сахарным диабетом // Эффективная фармакотерапия. 2014. — №. 39. — С. 4-9.
 [13] Апанасович В. Г. Системная энзимотерапия. — 2021.
 [14] Матиев О. В., Ванюшенкова А. А., Белов А. А. Биоцидная активность продуктов ферментализации хитозана папаином // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации. — II Школа молодых ученых. — РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. — С. 24-24.

УДК 542.943-92:66.092.097.3

Ветрова М. А., Захарова Д. С., Сисюк А. В., Курбатов А. Ю.

Фотокаталитическая деструкция водного раствора нитрофурала

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 3-го обучения, ассистент кафедры Логистики и экономической информатики. E-mail: vetrova.m.a@muctr.ru

Захарова Дарья Сергеевна – студент магистратуры группы МЭ-21, кафедры промышленной экологии

Сисюк Анастасия Вадимовна – студент магистратуры группы МЕН-11, кафедры общей и неорганической химии.

Курбатов Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры Логистики и экономической информатики.

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

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

В данной статье рассматривается возможность синтеза гетерогенного катализатора на основе технического меламина с различными допирующими веществами и его применение в фотоокислении модельного раствора активной фармацевтической субстанции на примере фурацилина (действующее вещество нитрофурал). В ходе работы был получен ряд катализаторов различными методами и показана возможность их применения в фотоокислении.

Ключевые слова: гетерокатализаторы, активные фармацевтические субстанции, сточные воды, фотоокислительная деструкция, фотокатализ.

PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF AN AQUEOUS SOLUTION OF NITROFURAL

Vetrova M.A., Zakharova D.S., Sisyuk A.V., Kurbatov A.Yu.

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

This article discusses the possibility of synthesis of a heterogeneous catalyst based on technical melamine with various doping substances and its use in the photo-oxidation of a model solution of an active pharmaceutical substance on the example of furacilin (active substance nitrofuril). In the course of the work, a number of catalysts were obtained by various methods and the possibility of their use in photo-oxidation was shown.

Keywords: heterocatalysts, active pharmaceutical ingredients, wastewater, photooxidative degradation, photocatalysis.

Введение

На сегодняшний день активно развивающиеся многие промышленные индустрии выбрасывают в окружающую среду большое количество различных видов загрязнителей. Не остались в стороне и фармацевтические производства, которые увеличивают свои объемы производств в арифметической прогрессии, из-за постоянного увеличения спроса на лекарственные препараты и биологические активные добавки [1]. В следствии бесконтрольного потребления различных лекарственных препаратов и безответственного поведения при их утилизации в последние года наблюдается рост загрязнений объектов окружающей среды активными фармацевтическими субстанциями (АФС).

Из-за данного вида поллютантов особенно сильно попадают под удар грунтовые и поверхностные воды. Сточные воды фармацевтических производств, а также стоки медицинских учреждений, ферм и некоторых домашних хозяйств содержат в своем составе различные загрязняющие химические вещества. Особую опасность в данных сточных водах представляет группа антибиотиков местного, внутреннего и наружного применения. Антибиотики, к которым относится такая активная фармацевтическая субстанция как нитрофурал, не могут быть полностью удалены биологическими процессами, из-за своей способности ингибировать микроорганизмы [2-3]. Помимо ингибирования микроорганизмов, со временем, начинает происходить необратимый процесс

резистентности, что в свою очередь влечет за собой увеличение концентраций поллютантов водоемов. Содержание АФС различного состава в воде пагубно сказывается на всей флоре и фауне самого водоема, так и наносит значительный ущерб человеку, вызывая аллергические реакции, расстройства желудочно-кишечного тракта, а так же различного вида кожные заболевания.

В связи с современными требованиями к охране окружающей среды перед научными школами остро стоит вопрос разработки комплексного решения водоочистки. Одним из решений является применение высокоактивных фотоокислительных процессов [4]. Такие процессы относятся к группе процессов, эффективно окисляющих различные органические соединения до безвредных неорганических продуктов, таких как вода и диоксид углерода, или маловредных органических соединений. Высокоактивные окислительные процессы включают в себя методы с применением озона (O₃), процесс Фентона и ультрафиолетовое излучение с использованием гомогенных и гетерогенных катализаторов – фотокатализ [5].

Целью данной работы являлось получение графитоподобного нитрида углерода на основе меламина с различными допирующими веществами, а также изучить возможность применения полученных катализаторов для деструкции модельного раствора нитрофурала в системе УФ-kat.

Основная часть

В качестве объекта исследования был использован водный модельный раствор фурацилина (активное действующее вещество – нитрофура) Avexima, Россия. Для приготовления стандартного раствора твердой формы АФС с концентрацией 0,2 г/л по действующему веществу, изначально таблетки тщательно перетерли в агатовой ступке и взвешивали необходимое количество препарата. Количественно переносили в колбу с дистиллированной водой и в течении 15 минут до полного растворения перемешивали на магнитной мешалке без нагрева. Концентрация рабочего раствора составляла 0,02 г/л [6]. Концентрацию нитрофура определяли спектрофотометрическим методом по реакции действующего вещества с NaOH, образованием оранжевого комплекса и дальнейшем определении его при длине волны 420 нм.

I. Для получения гетерогенного катализатора на основе меламина методом гомогенного смешения вводили 3 г оксида/соли, 0,4 г меламина технического (чистота 99,7%) и дистиллированную воду, проводили корректировку pH до 10 ед. Образовавшийся осадок выдерживали в сушильном шкафу до постоянной массы. Высушенный образец спекали в тигле в течении 3 часов при 500 °С.

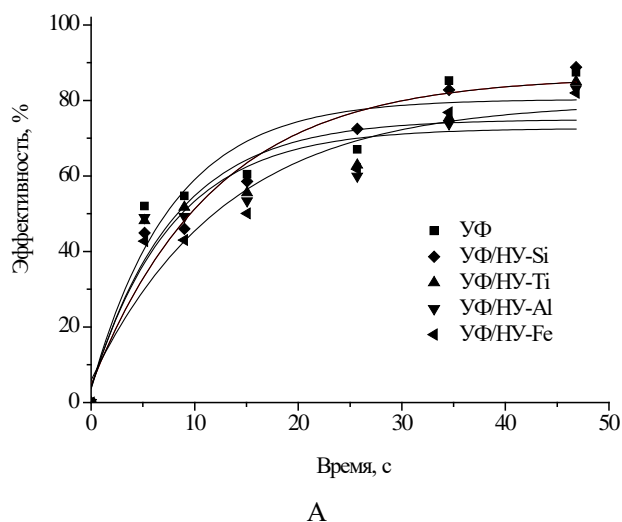
В качестве допирующего вещества были применены:

- оксид кремния SiO_2
- тетрахлорид титана TiCl_4 ;
- коагулянт полиалюминия хлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$;
- хлорид железа (III) FeCl_3 .

II. Для получения гетерогенного катализатора на основе меламина методом обмена смешения вводили 3 г оксида/соли, 0,4 г меламина технического (чистота 99,7%) и дистиллированную воду. Образовавшийся осадок выдерживали в сушильном шкафу до постоянной массы. Высушенный образец спекали в тигле в течении 6 часов при 300 °С.

В качестве допирующего вещества были применены:

- Оксид кремния SiO_2
- тетрахлорид титана TiCl_4 ;
- коагулянт полиалюминия хлорид $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$;
- хлорид железа (III) FeCl_3 .



Исследования фотоокислительной деструкции модельного раствора нитрофура проводили на змеевиковой установке проточного типа. Принципиальная схема лабораторной установки, представленная на рисунке 1.

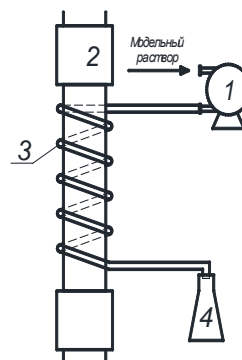


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник.

С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенный раствор попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0.025 \text{ Вт/см}^2$.

В предварительно подготовленный рабочий раствор вводили 0,4 г/л полученного гетерогенного катализатора на основе меламина. Перемешивали на магнитной мешалке без подогрева в течении 15-20 минут. Затем без остановки перемешивания подавали с различными скоростями перистальтическим насосом в фотореактор. Отбор проб проводили на каждой скорости перистальтического насоса.

Полученные данные были обработаны и вынесены на график (рис. 2) зависимости эффективности (%) от времени (с). Видно, что независимо от метода окисления эффективность деструкции нитрофура экспоненциально возрастает с увеличением времени обработки.

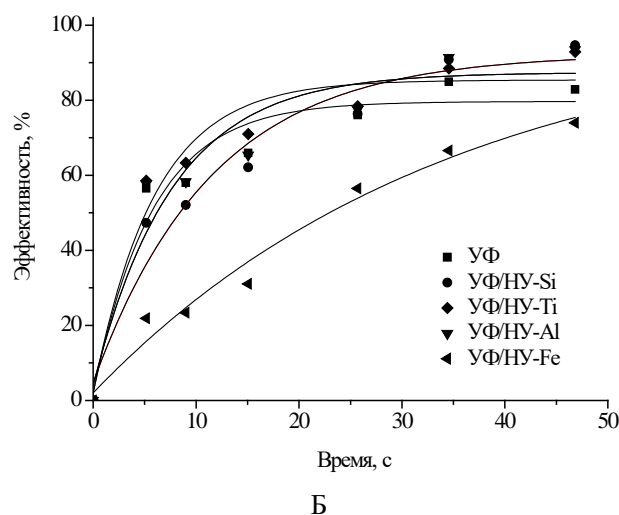


Рис. 2. Фотодеградация нитрофура в присутствии катализаторов, полученных гомогенным смешением (А) и методом обмена (Б) 1 – УФ; 2 – УФ/НУ-Si; 3 – УФ/НУ-Ti; 4 – УФ/НУ-Al; 5 – УФ/НУ-Fe.

На основе полученных данных определено, что в присутствии катализаторов с включениями оксида кремния, титана и алюминия, полученные методом обмена, эффективность окисления была выше, чем с применением катализаторов, полученных гомогенным смешением. Однако нитрид углерода, модифицированный железом, у которого в процессе приготовления повышался pH до 10 (метод гомогенного смешения), показал результаты лучше, о чем также свидетельствует константа скорости, равная $0,057 \text{ с}^{-1}$. При максимальном времени обработки (47 с) были получены наиболее эффективные степени окисления нитрофурала до 73-95 %.

Заключение

Получены восемь образцов гетерогенных катализаторов на основе технического меламина с различными допирующими веществами двумя различными методами: методом гомогенного смешения и методом обмена. Проведена оценка возможности применения данных катализаторов как альтернативных. Показана высокая эффективность фотоокислительной деструкции водного раствора нитрофурала в присутствии полученных катализаторов. Отсутствие в составе гетерогенных катализаторов дорогостоящих элементов позволяет сделать вывод о возможных перспективах практического использования графитоподобного нитрида углерода в качестве эффективной и доступной основы каталитических материалов для фотоиндуцируемых процессов.

Авторы выражают признательность всему коллективу кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева и лично доценту, к.х.н.

Иванцовой Наталье Андреевне за оказанную помощь при проведении данного исследования.

Список литературы

1. Вертинский, А. П. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути совершенствования / А. П. Вертинский. – Текст : непосредственный // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 11. – С. 257-261.
2. Нитрофураны для наружного применения (обзор) / А. В. Беляцкая, И. М. Кашликова, А. О. Елагина, И. И. Краснюк [и др.] - Текст : непосредственный // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2019. – № 2. – С. 38-47.
3. Котлова Л. И. Изучение влияния различных видов излучения на водные растворы нитрофура / Л. И. Котлова, Д. А. Гаджиева, А. С. Жбанова. – Текст : непосредственный // Глобус. – 2021. - №5. – С. 25-26.
4. Усовершенствованные окислительные процессы очистки промышленных сточных вод / Л. Э. Шейнкман, Л. Н. Савинова, Д. В. Дергунов, В. Б. Тимофеева. - Текст : непосредственный // Экология и промышленность России. - 2015. - № 6. - С. 32-36.
5. Чебаненко, М. И. Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света / М. И. Чебаненко, Н. В. Захарова, В. И. Попков. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. - 2020. - № 4. – С. 490-497.
6. Иванцова Н.А., Захарова Д.С., Ветрова М.А. Исследование процессов фотоокисления водного раствора нитрофура / Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия Химия, 2022, том 15, № 4, с. 507-517.

УДК 66.092-977

Ветютнева Е. В., Нистратов А.В., Аленцин В.М.

Исследование жидкого продукта пиролиза автотранспортных отходов

Ветютнева Екатерина Владимировна – студентка 4-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии; Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии; Аленцин Владимир Михайлович² – генеральный директор АО «Комбинат экологического обслуживания».

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

²АО «Комбинат экологического обслуживания», Россия, Московская область, д. Бородино, 46

В статье приведены результаты фракционной перегонки жидкого продукта пиролиза (пиролизного масла) основных видов автотранспортных отходов: литой резины, масляных фильтров, отработанных масел, смешанных с водой. На основе анализа рекомендованы пути использования фракций продукта.

Ключевые слова: пиролиз, перегонка, автотранспортные отходы.

STUDY OF THE LIQUID PRODUCT OF PYROLYSIS OF VEHICLE WASTE

Vetyutneva E. V.¹, Nistratov A. V.¹, Alencin V. M.²

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

²JSC «Combinat ekologicheskogo obsluzhivaniya», Moscow, Russian Federation

The article presents the results of fractional distillation of the liquid pyrolysis product (pyrolysis oil) of the main types of vehicle waste: molded rubber, oil filters, waste oils mixed with water. Based on the analysis, the ways of using product fractions are recommended.

Key words: pyrolysis, distillation, vehicle waste.

Введение

В настоящее время переработка автотранспортных отходов (шины резиновые сплошные или полупневматические отработанные с металлическим кордом, фильтры воздушные автотранспортных средств отработанные, фильтры бумажные отработанные, загрязненные нефтепродуктами (содержание нефтепродуктов менее 15%), отходы резинотехнических изделий, загрязненные лакокрасочными материалами (содержание лакокрасочных материалов менее 5%) [1] и др.) является достаточно актуальной и острой темой, так как размеры частного и коммерческого автопарка очень быстро увеличиваются, что связано с ростом спроса потребителей. Особенностью автотранспортных отходов, из-за которой невозможно их захоронение (по причине пожароопасности), является то, что в большинстве случаев они пропитаны (загрязнены) маслом. Особый интерес вызывают отходы из литой резины, так как их становится всё больше и больше. Эти категории отходов из-за загрязнения не подлежат и применяемой в большинстве случаев механической переработке.

Пиролиз является одним из рациональных способов их переработки, потому что продукты, получаемые на выходе, можно использовать в качестве энергоносителей и углеродных материалов, а ущерб окружающей среде после обезвреживания отходящих газов минимален. Пиролиз — это процесс термического разложения органических и неорганических соединений, который проводится без доступа кислорода. В результате возможно образование трёх основных видов продукта: горючий газ, конденсат пиролиза и твердый остаток (кокс).

Образование того или иного продукта зависит от состава исходного сырья и условий проведения процесса: скорости нагрева, давления, температурного режима, времени пребывания в реторте (камере) [2].

Применение жидким продуктам пиролиза можно найти в различных сферах. Пиролизное масло (ПМ) обладает хорошим потенциалом в виде сырья, из которого производят моторные топлива, но, к сожалению, простая разгонка его на фракции не позволяет получить товарный продукт высокого качества, и использование пиролизного масла ограничивается в качестве котельного топлива, которое можно использовать для замены дизельного печного топлива, мазута и масла [3].

Пиролизное масло, получаемое при пиролизе резины, является наиболее качественным заменителем мазута М100, по мнению автора [4], оно дешевле практически на треть цены. Вязкость получаемого продукта значительно меньше, ПМ не замерзает при температуре -35 °С. Из-за своих свойств печное топливо можно использовать в роли разжижителя вязких дорожных битумов. Экспериментально доказано, что при содержании в битуме до 8% пиролизного масла проба становится более устойчивой к старению, следовательно, качество покрытия улучшается. Это значит, что при малых затратах с помощью продуктов пиролиза отходов реально можно регенерировать и модифицировать битум.

Предприятие (АО «Комбинат экологического обслуживания»), которое предоставило сырьё для исследований, выдерживает полученную пиролизную жидкость длительное время перед реализацией. Проблема применения этого продукта в виде печного

топлива заключается в том, что при разной по составу загрузке пиролизной установки его качество нестабильно. Также из-за различного фракционного состава при отстаивании пиролизное масло расслаивается. Фракции имеют различную горючесть и теплотворную способность, что затрудняет процесс горения.

Целью данной работы является выделение методом перегонки основных фракций пиролизного масла, полученного при переработке литой резины, нефтешламов (обводнённых отработанных масел) и масляных фильтров на пиролизной установке предприятия.

Экспериментальная часть

Пиролиз указанных отходов осуществлялся на промышленной установке Т-ПУ1 в низкотемпературном (максимальная температура печи около 400 °С) режиме со скоростью нагрева около 1,5 °С/мин. В реторту загружали примерно 400 кг сырья. При использовании в качестве сырья фильтров их сначала перебирали и проверяли, чтобы вместе с ними в реторту не попали замкнутые ёмкости, которые способны спровоцировать взрывы во время процесса. Перед закрытием ёмкость герметизировали специальным асбестовым канатом для того, чтобы процесс проходил без доступа к кислороду, погружали реторту в печь для проведения процесса. Затем парогазовый штуцер реторты подсоединяли к трубопроводу холодильника, включали подачу охлаждающей воды к холодильнику и вентилятор принудительной подачи воздуха в топку. В печь загружали твёрдое топливо (старые поддоны или дрова), которое требуется для начального разогрева реторты, разжигали его. Повышали и поддерживали температуру в печи до появления пиролизного газа, который далее возвращали в топку на сжигание для поддержания

температуры. Затем процесс шёл самостоятельно (в автотермическом режиме) под контролем оператора до прекращения газовой выделения. При этом водяной пар конденсировался в т.н. отсекателе, а легколетучие пары – в водяном холодильнике, образуя пиролизное масло. Затем реторту охлаждали, её содержимое – коксовый остаток выгружали.

Для выделения фракций из пиролизных масел применяли перегонку – разделение на компоненты смеси жидких веществ, обладающих различными температурами кипения. Анализ проводился на лабораторной установке с прямым холодильником. За ходом процесса наблюдали по показаниям термометра, который омывается парами перегоняемых веществ. Определение температуры кипения каждого из перегоняемых веществ является основным способом идентификации жидкообразных веществ при их выделении и очистке перегонкой.

В рамках исследования были проведены фракционные перегонки трёх жидких продуктов пиролиза указанных ниже отходов. Данные о полученных фракциях приведены в таблицах 1–3, сведения о предполагаемых веществах взяты из источника [5]. Фракции, полученные при перегонке продукта пиролиза нефтешламов, изображены на рисунке 1.



Рис.1. Результаты перегонки (сырьё-нефтешламы)

Таблица 1. Результаты перегонки пиролизного масла (литая резина)

№	Температура выделения, °С	Масса, г	Доля фракции, масс. %	Цвет	Предполагаемое вещество
1	66-110	28	13	мутно-белый	вода
2	134-141	15	7	бледно-желтый	бензиновая фракция
3	149-159	23	11	жёлтый	лигроиновая фракция
	остаток	153	69	коричневый	мазут и в-ва с высокой температурой кипения

Таблица 2. Результаты перегонки пиролизного масла (фильтры)

№	Температура выделения, °С	Масса, г	Плотность, г/мл	Доля фракции, масс. %	Цвет	Предполагаемое вещество
1	83-100	95	0,99	40	мутно-белый	вода
2	108	56	1,077	24	бледно-желтый	бензиновая фракция
3	114	78	0,975	33	желтый	бензиновая фракция
	остаток	7	1,4	3	тёмно-коричневый	мазут

Таблица 3. Результаты перегонки пиролизного масла (нефешлам)

№	Температура выделения, °С	Масса, г	Плотность, г/мл	Доля фракции, масс. %	Цвет	Предполагаемое вещество
1	100-115	92	1,022	40	прозрачный	вода
2	135-139	10	0,769	4	бледно-желтый	бензиновая фракция
3	185	77	1,013	33	оранжевый	керосиновая фракция (альтернативно – анилин)
	остаток	53		23	чёрно-коричневый	мазут

По результатам экспериментов больше всего органических фракций содержится в жидком продукте, полученном при пиролизе литой резины. Также в данном образце наименьшее содержание воды, которой по техническим условиям на печное топливо [6] должно быть менее 0,5 %. Объем испарившегося топлива при температуре до 250 °С должен быть не более 65%. По этому критерию подходит только продукт из резиновых отходов.

Заключение

Проанализировав данные, полученные в проведённых анализах, можно сделать вывод о том, что оптимальным сырьём для выработки качественного печного топлива является резина, так как пиролизное масло данного вида больше всего подходит под технические условия.

Список литературы

1. ФККО 2023// Федеральный классификационный каталог отходов URL: <http://kod-fkko.ru/> (дата обращения: 16.04.2023).
2. Амиркулов О. А. и др. Переработка отходов методом пиролиза //Universum: технические науки. – 2021. – №. 5-5. – С. 59-61.
3. Продажа пиролизного масла // Марк-Трейддинг URL: <https://marktrade.ru/uslugi/piroliz-oil> (дата обращения: 09.05.2023).
4. Мардирасова И. В., Еременко Е. А., Проценко Н. А. Исследование влияния пиролизного масла на физико-химические свойства дорожных битумов //Строительство-2015: Строительство. Дороги. Транспорт. – 2015. – С. 24-27.
5. Фракционный состав нефти и нефтепродуктов// Нефть и Газ Инфо URL: <https://oilgazinfo.ru/himiya-nefti/fraktsionnyj-sostav-nefti-i-nefteproduktov> (дата обращения: 25.05.2023).
6. Технические условия (ТУ) на топливо печное// Всероссийская база готовых технических условий URL:<https://xn-----6kcbaeeywflm3c1andac1au8v.xn--p1ai/tekhnicheskie-usloviya-tu-na-toplivo-pechnoe> (дата обращения: 25.05.2023).

УДК 579.66, 502/504

Вруцкая Е.В., Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

Влияние щелочной предобработки пластиков на их биодеструкцию

Вруцкая Е.В. – студентка бакалавриата группы Э-41 кафедры промышленной экологии; e.vrutskaya@gmail.com.

Астахов П. С. – студент магистратуры группы Мэ-21 кафедры промышленной экологии; Pavel.astakhov99@mail.ru.

Мурзина Е. Д. – к. т. н., доцент кафедры промышленной экологии. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе было изучено влияние предварительной обработки щелочью NaOH (11,5%, 23%, 46%), а также культурой Penicillium glabrum, защелачивающей минеральную среду при определённых условиях, на биодegradацию пластиков.

Ключевые слова: микроорганизмы, биодеструкция, полимерные материалы, пластик, щелочь, Penicillium glabrum.

Influence of alkaline pretreatment of plastics on their biodegradation

Vrutskaya E.V., Astakhov P.S., Murzina E.D.

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

In this work was studied the effect of pretreatment with NaOH alkali (11.5%, 23%, 46%), as well as with the culture of Penicillium glabrum, which alkalizes the mineral environment under certain conditions, on the biodegradation of plastics.

Key words: microorganisms, biodegradation, polymeric materials, plastic, alkali, Penicillium glabrum.

Введение

По мере развития промышленности и технологий, растёт объем потребляемых товаров. Это провоцирует увеличение количества отходов, которые при неправильном обращении наносят вред окружающей среде. Так, в России за 2021 год образовалось 8448,6 млн т мусора, что на 21,5% больше, чем в 2020 году [1].

Особую опасность представляют пластики, процесс разложения которых занимает от нескольких десятков до нескольких сотен лет и может сопровождаться выделением опасных веществ. Поэтому необходимо найти оптимальный способ их утилизации. Одним из новых и перспективных методов переработки полимеров может стать их биодеструкция.

Экспериментальная часть

Ранее на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева была получена культура микроорганизмов, которая способна разлагать полиэтиленовый пакет, используя его в качестве источника углерода (рис.1). Культура получила условное обозначение 8.1.



Рис. 1. Культура 8.1 на агаризованной скошенной среде

В данной работе были проведены исследования, как данная культура будет влиять на другие виды пластика: ПП, ПВХ, ПЭТ, ПВД, ПНД, ПС. Для этого микроорганизмы культивировали на минеральной среде LCFBM (состав представлен в таблице 1) [2], в которую добавляли образцы исследуемых полимеров (0,5 г), заранее промытых дистиллированной водой.

Таблица 1. Состав минеральной среды LCFBM, на 1000 мл

Компонент	Количество, г
NH ₄ NO ₃	1
KH ₂ PO ₄	0,7
K ₂ HPO ₄	0,7
MgSO ₄ ·7H ₂ O (0,7 г)	0,7
NaCl	0,005
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,002
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,002
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,001
Дистиллированная вода	до метки

По истечении 14 суток культивирования пластик доставали, промывали дистиллированной водой для удаления налипших микроорганизмов, высушивали 2 часа в сушильном шкафу при 120⁰С и снова измеряли массу. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Изменение массы пластиков после их биодegradации культурой 8.1, г/ (м² площади поверхности пластиков)

Вид пластика	Потеря массы пластиков после биодegradации культурой 8.1, г/м ²
ПП	0
ПВД	0
ПНД	0
ПВХ	0,11
ПЭТ	0,37
ПС	0,71

Основным фактором, отрицательно влияющим на эффективность биодеструкции, является большая молекулярная масса полимеров. Это ограничивает их биодоступность для микроорганизмов, которые не способны расщеплять молекулы такой величины. Чтобы решить эту проблему, часто дополнительно применяют другие виды деструкции: фотохимическую, механическую и обработку различными компонентами.

В данном исследовании была изучена эффективность предварительной щелочной обработки полимерных материалов. Для сравнения были рассмотрены несколько концентраций щелочи NaOH: 46%, 23% и 11,5% [3].

Для этого образцы пластика помещали в раствор щелочи разных концентраций на 14 суток, затем доставали из среды, промывали, высушивали, фиксировали массу и затем добавляли к культуре 8.1 для дальнейшей биодеструкции. Полученные данные представлены в таблице 4.

По литературным данным известно, что повсеместно распространенный почвенный гриб *Penicillium glabrum*, при росте на среде LB (состав представлен в таблице 3), защелачивает среду до pH 8,20, значит, выделяет щелочные компоненты,

которые вполне могут повлиять на разрушение структуры полимера.

Таблица 3. Состав жидкой среды LB [4]

Компонент	Концентрация, г/л
глюкоза	20
дрожжевой экстракт	5
пептон	10
NaCl	2

Таким образом, в работе данная культура была использована в качестве преобразующего компонента для последующей биодegradации пластиков. Для этого грибы *Penicillium glabrum* (рис. 2) культивировали на питательной жидкой среде LB с добавлением образцов пластика в течение 14 суток при температуре 25⁰C. После заявленного времени пластик доставали, промывали дистиллированной водой, высушивали и фиксировали массу. Обработанные образцы далее отправлялись в колбы, содержащие минеральную среду LCFBM и культуру 8.1 – биодеструктор полимерных материалов.

Рис. 2. Культура *Penicillium glabrum* на скошенной агаризованной среде

Культивирование проводили также в течение 14 суток при температуре 25⁰C. По истечении времени проводили промывку и сушку образцов, фиксировали массу. Данные представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнительные данные по эффективности биодegradации пластиковых материалов без обработки и после обработки.

Пластик	Потеря массы пластика после биодegradации культурой 8.1, г/м ²				
	Без преобработки	После обработки			
		NaOH 46%	NaOH 23%	NaOH 11,5%	<i>Penicillium glabrum</i>
ПП	0	0,24	0,55	1,42	0,16
ПВД	0	0,32	0,72	0,56	0,96
ПНД	0	0	1,10	0,86	0,61
ПВХ	0,11	10,13	26,46	1,35	0,79
ПЭТ	0,37	2,71	2,43	1,86	0,14
ПС	0,71	0	0	0,25	0,25

В таблице 4 показано, как предобработка пластика улучшает последующую потерю массы при биодеструкции.

Стоит отметить, что в случае ПВД наилучшей оказалась обработка полимера микроорганизмами *Penicillium glabrum*, что позволяет сделать выводы о перспективности использования данной культуры.

Заключение

Результаты позволяют сделать вывод о положительном влиянии предварительной обработки полимеров на их последующее разрушение микроорганизмами. Дальнейшие исследования продолжаются.

Список использованной литературы:

1. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году // Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации URL:

https://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_o_kruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2021_/ (дата обращения: 30.05.2023).

2. Bombelli P., Howe C. J., Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella* // *Curr. Biol.* 2017. Т. 27. №8 С. R292–R293.

3. Вруцкая Е.В., Астахов П.С., Шулаев С.В. Биодеструкция пластиков после их щелочной предобработки // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ». - Иваново: Студенческое научное общество ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 2023. - С. 58.

4. Особенности биосинтеза внеклеточной металлопротеиназы *Proteus mirabilis* / Н. М. Замалютдинова, М. Р. Шарипова, Л. М. Богомольная [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия биологическая. – 2015. – № 1. – С. 27.

УДК 66.097.3

Гавва М.А., Нишукова М.А.

Процессы сернокислотного выщелачивания соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов

Гавва Мария Алексеевна – студентка 1 курса магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; mariagavva@gmail.com

Нишукова Мария Александровна – студентка 3 курса бакалавриата группы Э-33 факультета биотехнологии и промышленной экологии.

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

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

В статье рассмотрены процессы гидрометаллургического извлечения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов производства серной кислоты контактным способом. Получены значения эффективности выщелачивания в условиях кипения растворов серной кислоты различной концентрации. Установлено, что при нагревании процессы извлечения соединений ванадия интенсифицируются с ростом концентрации кислоты. Наилучшие показатели извлечения достигаются при использовании 40%-ной серной кислоты в течение 1 часа.

Ключевые слова: ванадий, ванадиевый катализатор, извлечение ванадия

Processes of Sulfuric Acid Leaching of Vanadium Compounds from Spent Vanadium Catalysts

Gavva M.A., Nishukova M.A.

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

The article discusses processes of hydrometallurgical extraction of vanadium compounds from spent vanadium catalysts for the production of sulfuric acid by the contact method. The values of leaching efficiency under conditions of boiling sulfuric acid solutions with various concentrations are obtained. It has been established that upon heating, the extraction of vanadium compounds intensifies with an increase in the acid concentration. The best extraction's rates are achieved using 40% sulfuric acid for 1 hour.

Key words: vanadium, vanadium catalyst, vanadium extraction

Введение

Серная кислота – крупнотоннажный продукт, необходимый для эффективной реализации различных химических производств. Серная кислота широко используется в гидрометаллургии, для получения минеральных фосфорных удобрений, а также для получения неорганических кислот. Серная кислота не менее востребована и в органическом синтезе образования спиртов, эфиров, органических красителей [1].

Использование ванадиевого катализатора позволяет достичь высокой степени конверсии $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ – обязательной стадии процесса получения серной кислоты контактным методом [2]. С течением времени, эксплуатационные свойства ванадиевого катализатора начинают ухудшаться (отравление), конверсионная способность значительно снижается, и отработанные ванадиевые катализаторы становятся отходом (ОВК).

В информационно-технологическом справочнике наилучших доступных технологий имеется информация, что основными отходами производства серной кислоты являются кек-отход процесса фильтрации серы и отработанные ванадиевые катализаторы [3]. Производство серной кислоты является крупнотоннажным, а ее ежегодное производство в Российской Федерации превышает 10 млн тонн [4], в связи с чем проявляется проблема обращения и утилизации ОВК. По некоторым данным [5], в ОВК может содержаться до 5,6% V_2O_5 . В некоторых исследованиях, ванадий успешно

извлекается из различных отходов различных производств химическими методами [6, 7].

Ванадий – ценный металл, благодаря своим свойствам он нашел применение в химической промышленности [8], черной металлургии в качестве легирующих добавок [9] и даже может использоваться в радио- и электрооборудовании [10].

Несмотря на высокое содержание ванадия в земной коре ($9 \cdot 10^{-3}$ % масс.), металл встречается только в виде примесей к основным рудам [11]. Наиболее высокое среднее содержание ванадия в магматических породах отмечается в габбро и базальтах (230-290 г/т). Извлечение ванадия рудным способом – трудоемкий и энергоемкий процесс, который влияет на конечное ценообразование получаемого продукта.

Все перечисленное выше факторы обуславливают высокую актуальность проблемы и делает необходимым поиск новых эффективных технологий переработки ванадиевых катализаторов с извлечением основных ценных компонентов. Внедрение новых технологий переработки неорганических отходов позволит не только снизить объемы образования и размещения отходов, но и сделать шаг к поиску новых сырьевых источников и реализации принципа Zero Waste в рамках экономики замкнутого цикла [12-13].

Экспериментальная часть

Основной целью данной работы является изучение процессов выщелачивания V_2O_5 растворами серной кислоты различных концентраций, сравнение

полученных эффективностей в различных условиях проведения эксперимента, а также определение наиболее эффективных условий извлечения V_2O_5 .

Объектом исследования является ОВК химического производства Красноярского края. На основании данных рентгенфлуоресцентного анализа проводимого на базе центра коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева определено, что содержание ванадия в ОВК достигает 4,77 % по массе. Определение содержания V_2O_5 в жидких пробах проводили методом фотометрии с вольфраматом натрия по ГОСТ 14657.13-96. «Методы определения оксида ванадия (V) (ИСО 9208-89)».

Извлечение соединений ванадия из ОВК проводили дистиллированной водой, 10%, 30%, 40%-ными растворами серной кислоты в течение до 1,5-2 часов. Отбор проб для проведения фотометрического анализа на содержание V_2O_5 производили каждые 30 минут.

На рис. 1 представлены зависимости извлечения V_2O_5 дистиллированной водой в условиях кипячения и без нагревания.

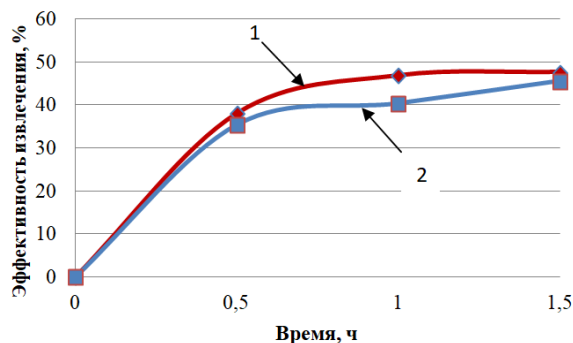


Рис. 1. Извлечение ванадия во времени при кипячении и без кипячения дистиллированной водой. 1 – с кипячением, 2 – без нагревания.

По приведенным выше данным можно сделать вывод, что использование дистиллированной воды имеет относительно низкую эффективность (менее 50%), при этом температура не оказывает существенного влияния на эффективность извлечения.

На рис. 2 представлены данные по зависимости извлечения V_2O_5 10%-ной серной кислотой при температуре кипения и без нагревания.

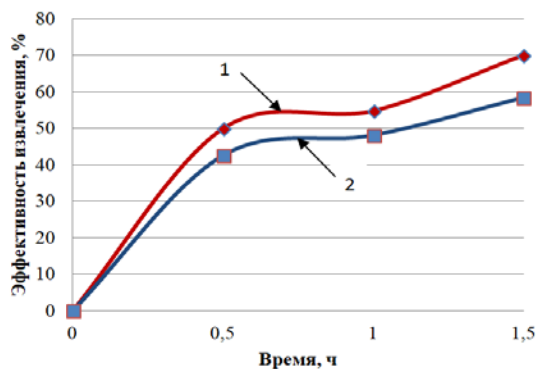


Рис. 2. Извлечение ванадия во времени при кипячении и без кипячения 10%-ной серной кислотой. 1 – с кипячением, 2 – без нагревания.

Исходя из представленных на графике рис 2 данных, видно, что применение 10%-ной серной кислоты позволяет незначительно повысить эффективность извлечения соединений ванадия из ОВК, Проведение процесса в условиях нагрева дополнительно повышает степень извлечения соединений ванадия на 12 %.

На графике рис. 3. представлены данные по зависимости извлечения V_2O_5 30%-ной серной кислотой при температуре кипения и без нагревания.

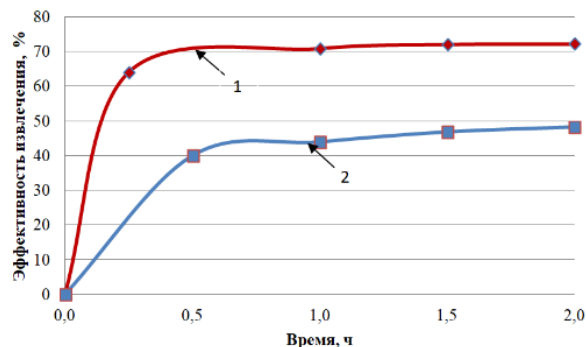


Рис. 3. Извлечение ванадия во времени при кипячении и без кипячения 30%-ной серной кислотой. 1 – с кипячением, 2 – без нагревания.

Из представленных на графике рис. 2 данных хорошо видно, что для 30%-ной серной кислоты, влияние температуры более существенно и позволяет почти в 1,5 раза повысить степень извлечения соединений ванадия из ОВК.

На рис. 4 представлены данные по зависимости извлечения V_2O_5 40%-ной серной кислотой при температуре кипения и без нагревания.

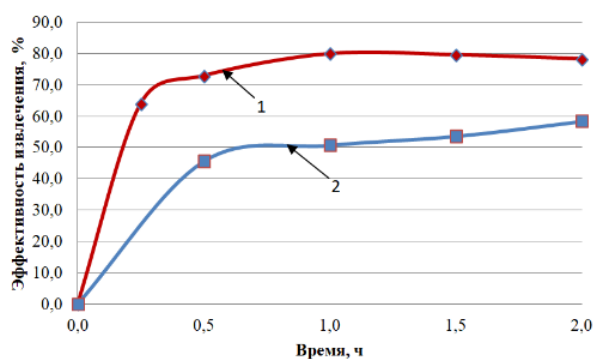


Рис. 4. Извлечение ванадия во времени при кипячении и без кипячения 40%-ной серной кислотой. 1 – с кипячением, 2 – без нагревания.

Из представленных данных следует, что извлечение V_2O_5 40%-ой серной кислотой при нагревании позволяет повысить степень извлечения соединений ванадия до 80%, при этом рост степени извлечения ванадия имеет прямую зависимость от концентрации серной кислоты.

Заключение

В ходе проделанной работы были получены данные, позволяющие говорить о перспективности процессов сернокислотного извлечения соединений

ванадия из ОВК. С ростом концентрации кислот наблюдается повышение эффективности извлечения ванадия. Повышение температуры интенсифицирует процессы извлечения ванадия из ОВК, а следовательно повышает производительность. Наиболее оптимальными условиями были выбраны: концентрация серной кислоты - 40%, время процесса - 1 час, при температуре кипения раствора. Степень извлечения соединений ванадия при данных условиях составляет 80%.

Список литературы

1. Москвичев Ю. А. Теоретические основы химической технологии : учебное пособие / Ю. А. Москвичев, А. К. Григоричев, О. С. Павлов. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — ISBN 978-5-8114-4983-5. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/130185> (дата обращения: 19.05.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей. — С. 150.).
2. Бесков В. С. Общая химическая технология: Учебник для вузов. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. — 452 с.: ил.
3. ИТС 2-2022 «Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот».
4. Анализ мирового рынка серной кислоты в 2014–2018 гг., прогноз на 2019–2023гг. // [Businessstat.ru](https://businessstat.ru/images/demo/sulfuric_acid_world_2019_demo_businessstat.pdf): [сайт]. https://businessstat.ru/images/demo/sulfuric_acid_world_2019_demo_businessstat.pdf (дата обращения: 19.05.2023).
5. Жарский, И. М. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов / И. М. Жарский [и др.] // Свиридовские чтения – 2008: сборник статей. – Минск, 2008. – Вып. IV. – С. 55–59.
6. Степанов С.И. Переработка отработанного катализатора гидроочистки нефтяных фракций в водных карбонатных системах/ С.И. Степанов, А.В. Бояринцев// Успехи в химии и химической технологии.- 2019. –Т.33. – № 1. – С.51-53.
7. Зайцев, А. Н. Переработка и утилизация ванадийсодержащих шламов тепловых энергетических станций / А. Н. Зайцев, М. Н. Русакова // Новое в российской электроэнергетике. – 2002. – № 9. – С. 21–24.
8. Сараев А. А., Селиванова А. В., Каичев В. В. Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в физике и химии: ванадий-титановые катализаторы окислительного дегидрирования пропана //Современные физические методы для междисциплинарных исследований. – 2019. – С. 8-8.
9. Туробов Ш. Н., Хасанов А. С. Легирование сталей феррованадиевой лигатурой //Universum: технические науки. – 2021. – №. 8-1. – С. 16-18.
10. Vanadium Dioxide: A Revolutionary Material For Tomorrow's Electronics // EEWORLD ONLINE URL: <https://www.eeworldonline.com/vanadium-dioxide-a-revolutionary-material-for-tomorrows-electronics/> (дата обращения: 19.05.2023).
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 3.: учебное пособие / П. С. Киндяков [и др.]; под ред. К. А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 320 с.
12. Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства // Черные металлы», 2022 № 10. С. 79 - 82
13. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Костылева Е. В, Концепт-схема совместной переработки красного шлама и крупнотоннажных отходов нефтедобывающей и нефтехимической промышленности // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27, В. 2. С. 26-31.

УДК 579.264

Горчакова Л.Д., Смирягин Е.А., Евдокимова С.А., Кареткин Б.А., Шакир И.В.

Сравнительное культивирование бифидобактерий с использованием полисахаридов инулинового типа, выделенных из желудей

Горчакова Любовь Дмитриевна, студентка 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: l6tel@mail.ru

Смирягин Егор Антонович, студент 4 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии, e-mail: egorsmiryagin876@yandex.ru

Евдокимова Светлана Александровна, ассистент кафедры биотехнологии;

Шакир Ирина Васильевна, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Кареткин Борис Алексеевич, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

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

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

В данной работе проведена оценка применения желудей как источника пребиотических полисахаридов инулинового типа. Сравнили рост чистых культур р. Bifidobacterium на питательных средах, содержащих в качестве углеводного субстрата концентраты высокомолекулярных и концентраты низкомолекулярных веществ экстракта желудей. Установлено, что полисахариды, выделенные из желудей, подходят для культивирования бифидобактерий. Выделение короткоцепочечных жирных кислот (КЦЖК) и уменьшение pH в процессе культивирования свидетельствует о защите питательной среды от патогенов. Наибольший выход КЦЖК наблюдали при культивировании B. longum на питательной среде с пермеатом, полученным при экстракции на гидромодуле 24, и с ретенатом, полученным при экстракции на гидромодуле гидромодуля 12.

Ключевые слова: пребиотики, полисахариды, бифидобактерии, водная экстракция, желудь

COMPARATIVE CULTIVATION OF BIFIDOBACTERIA USING INULIN-TYPE POLYSACCHARIDES ISOLATED FROM ACORNS

Gorchakova L.D., Smiryagin E.A., Evdokimova S.A., Karetkin B.A., Shakir I.V.

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

In this work, we evaluated the use of acorns as a source of prebiotic polysaccharides of the inulin type. Comparative cultivation of pure cultures of Bifidobacterium on nutrient media containing high-molecular-weight concentrates and low-molecular-weight concentrates of acorn extract as carbohydrate substrates. The results show that the polysaccharides isolated from acorns are suitable for the cultivation of bifidobacterium. The release of SCFA and a decrease in pH during cultivation indicate the protection of the nutrient medium from pathogens. The highest yield of SCFA is observed in the cultivation of B. longum on nutrient medium with water:solid of 24 permeate concentrate and water:solid of 12 retentate.

Keywords: prebiotics, polysaccharides, bifidobacterium, water extraction, acorn

В современном мире вопрос питания населения является серьезной проблемой. Употребление некачественных продуктов питания, отсутствие в рационе достаточного количества необходимых микро- и макроэлементов, нерегулируемое потребление углеводов наносят серьезный вред человеку, провоцируя развитие заболеваний желудочно-кишечного тракта и сердечно-сосудистой системы, эндокринных патологий [1]. Ситуация усугубляется неблагоприятной экологической обстановкой и стрессовыми условиями жизни в крупных городах [2].

Отдельного внимания заслуживает проблема регулярного потребления антибиотиков, провоцирующих нарушения в работе здоровой микробиоты человека, изменяющих её качественный и количественный состав [3]. Чаще всего патогены появляются в кишечнике человека после курса приема антибиотиков, которые частично уничтожают нормальную микробиоту [4]. Это приводит к развитию вторичных госпитальных инфекций. Также опасность представляют пищевые контаминанты — конкурентоспособные организмы по отношению к

представителям здоровой микробиоты кишечника человека [2].

Поэтому для поддержания благосостояния человека помимо обычных компонентов питания необходимы также специализированные продукты, не только содержащие все необходимые питательные вещества, но и обладающие лечебными свойствами [5].

Для подавления активности и жизнедеятельности пищевых контаминантов и патогенов используются различные методы. Конструирование функциональных продуктов питания, представляющих собой продукты с добавлением пребиотиков, пробиотиков или их комбинации - синбиотиков, является одним из способов решения данной проблемы [6].

Пребиотики — это вещества, неусвояемые и невсасываемые в верхних отделах желудочно-кишечного тракта, и попадающие неизменными в толстый кишечник, где избирательно стимулируют рост и развитие полезной микробиоты, пробиотиков, что, в конечном итоге, приносит пользу макроорганизму [7]. Пробиотики — живые микроорганизмы, которые, при введении в адекватном

количестве, оказывают благотворное воздействие на здоровье хозяина [8]. Нормальная работа пробиотиков способствует укреплению иммунитета, снижению ожирения, лечению сахарного диабета второго типа [9, 10], воспалительных заболеваний ЖКТ (болезнь Крона и язвенный колит), микробных инфекций, лечению гастрита и язвы желудка (вызванных *Helicobacter pylori*). Особое значение имеют синбиотические композиции пробиотиков и пребиотиков. Такие комбинации более эффективны, чем использование про- и пребиотиков по отдельности [6].

К основным критериям выбора пребиотических веществ относятся три параметра: сохранение активности в кислой среде желудка, устойчивость к воздействию ферментов верхнего отдела желудочно-кишечного тракта и стимуляция роста и развития кишечной микробиоты [11]. Наибольшей доказательной базой пребиотического эффекта обладают такие вещества как инулин и фруктоолигосахариды, которые в промышленных масштабах получают из клубней топинамбура и корней цикория [12]. Исследователи обнаружили, что фруктаны инулинового типа также можно выделять из желудей. При этом структура такого инулина подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии [9].

На территории России произрастает большое количество дубов. Следует заметить, что их урожайность довольно высокая. Одиночные дубы плодоносят ежегодно, в насаждениях обильное плодоношение повторяется через 4—8 лет. Отдельные деревья дают до 40—100 кг желудей. Урожайность желудей в дубовом лесу — 700—2000 кг/га [13]. Однако в России плоды дубов не используются в промышленных масштабах. Следовательно, выделение из желудей пребиотиков – перспективное направление [14, 15].

В предыдущей работе был определён общий химический состав желудей, осуществлён подбор условий экстракции и предварительной обработки желудей для оптимального выделения пребиотических полисахаридов (ПС) инулинового типа [14].

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование роста чистых культур *p. Bifidobacterium* в питательных средах, содержащих в качестве углеводного субстрата концентраты высокомолекулярных и концентраты низкомолекулярных веществ экстракта желудей.

Объектом исследования являлись пробиотические штаммы бифидобактерий из ВКПМ: *B. adolescentis* (AC-1662), *B. bifidum* (AC-1666), *B. bifidum* 8 (AC-2136), *B. longum* subsp. *longum* (AC-1665), *B. pseudolongum* subsp. *pseudolongum* (AC-1785), *B. breve* (AC-1911), *B. longum* subsp. *infantis* (AC-1912) – облигатные анаэробы, неспорообразующие, грамположительные палочки, со специфичными утолщениями на концах и бифуркациями.

Экстракцию ПС проводили по методике, описанной в [14]. Высушенные желуди дробили до образования частиц размером 1x1 мм. Далее проводили водную экстракцию ПС с варьированием гидромодуля (ГМ) от 12 до 32 и оценивали содержание ПС в экстрактах по методу Бертрана-Шорля. После экстракции жом желудей отделяли центрифугированием. Полученный супернатант разделяли на пермеат и ретентат на ультрафильтрационной установке с полисульфоновой мембраной с размером пор 20 кДа. Затем пермеат обесцвечивали активированным углем ОУ-А (20 г/л) и концентрировали в роторно-пленочном испарителе Nei-Var Advantage (модель 561-01110-00 с комплектом стекла G1, Heidolph, Германия).

Для накопительных культур использовали полуагаризованную бифидум-среду. Для подготовки инокулятов использовали среду, приготовленную по Rossi et al. [16] с модификациями. Растворы глюкозы готовили с расчётом достижения итоговой концентрации углеводов в среде 10 г/л, стерилизовали отдельно и добавляли стерильно перед засевом культур. Ферментация проводилась в CO₂-инкубаторе на качалке (170 об/мин) при 37 °С в анаэробных условиях (2% CO₂, 98% N₂) в течение 12 часов. Для культивирования бифидобактерий также использовали данную среду. Растворы пребиотиков готовили с расчётом итоговой концентрации общих углеводов в среде 25 г/л, стерилизовали отдельно и добавляли стерильно перед засевом культур. Культивирование проводили в CO₂-инкубаторе на качалке (170 об/мин) при 37 °С в анаэробных условиях (2% CO₂, 98% N₂) в течение 10 часов.

Определяли основные параметры роста пробиотических штаммов бифидобактерий: pH, оптическая плотность среды, потребление ПС, выделение КЦЖК (молочной и уксусной кислот). На основе этих данных делали вывод о росте и развитии бактерий. Результаты экспериментов представлены на рисунке 1.

В результате сравнительного культивирования можно сделать вывод, что ПС, выделенные из желудей обладают пребиотическим эффектом и подходят для культивирования *B.* На питательной среде с ПС пермеатов лишь один штамм характеризовался слабым ростом – *B. longum* subsp. *infantis*. На питательной среде на основе ретентатов слабым ростом отличались 3 штамма: *B. longum* subsp. *infantis*, *B. pseudolongum* subsp. *pseudolongum* и *B. bifidum* AC-1666. Остальные штаммы показали хороший рост – высокая выработка КЦЖК, понижение кислотности среды, что обуславливает антагонизм против патогенов, увеличение оптической плотности культуральной жидкости и уменьшение концентрации ПС в питательной среде.

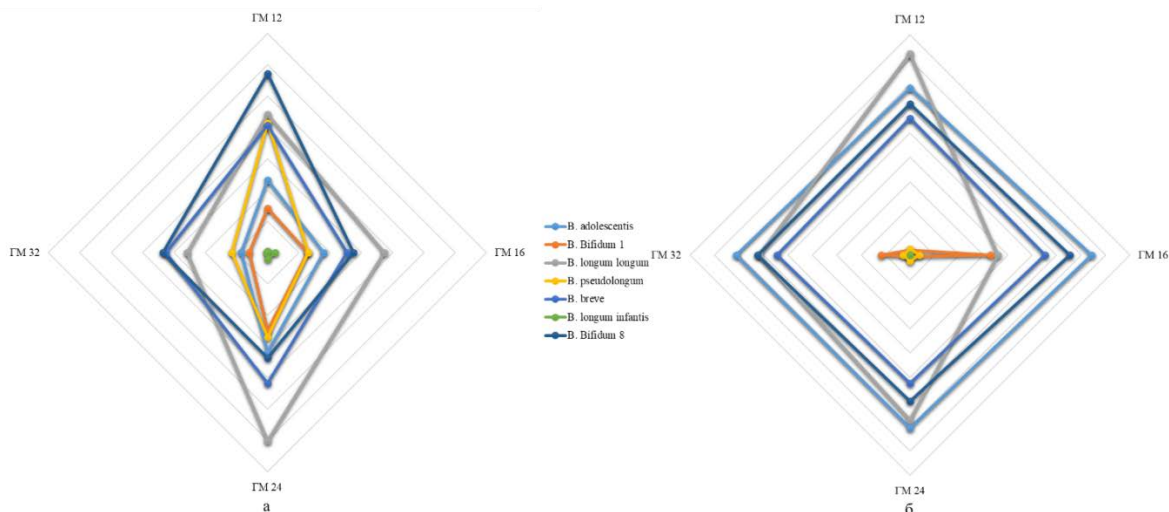


Рисунок 1. Диаграммы суммарного выхода КЦЖК (уксусная и молочная кислоты) при культивировании различных штаммов бифидобактерий (а – пермеат, б - ретенат)

Таким образом, наилучшие параметры роста показал штамм *B. longum* subsp. *longum*, при культивировании на питательной среде с добавлением пермеата (ГМ 24) или культивировании на питательной среде с добавлением ретентата (ГМ 12).

Список литературы

- Ramos S., Martín M. Á. Impact of diet on gut microbiota // *Current Opinion in Food Science*. – 2020. – Т. 37. – С. 83-90.
- Кайшев В.Г., Серегин В.С. Функциональные продукты питания: основа для профилактики заболеваний, укрепления здоровья и активного долголетия // *Пищевая промышленность*. – 2017. – №. 7. – С. 8-14
- Beloborodova N.V. Integration of metabolism in man and his microbiome in critical conditions. *Obshchaya Reanimatologiya = General Reanimatology*. 2012; 8 (4): 42-54.
- Николаева И. В., Царегородцев А. Д., Шайхиева Г. С. Формирование кишечной микробиоты ребенка и факторы, влияющие на этот процесс // *Российский вестник перинатологии и педиатрии*. – 2018. – Т. 63. – №. 3. – С. 13-18.
- Roberfroid, M.B. (2007). Concepts and strategy of functional food science: The European perspective. *American Journal of Clinical Nutrition*, 66(4), 1190S-1196S.
- ГОСТ Р 52349 – 2005 Продукты пищевые. Продукты функциональные. Термины и определения. - М.: Изд-во «Стандартинформ», 2006. - 10 с
- Gibson G. R. et al. Expert consensus document: The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics // *Nature reviews Gastroenterology & hepatology*. – 2017. – Т. 14. – №. 8. – С. 491-502.
- Плотникова Е. Ю., Захарова Ю. В. Место пробиотиков в современной клинической практике // *Педиатрия. Приложение к журналу Consilium Medicum*. – 2018. – №. 1. – С. 95-99.
- Ahmadi S. et al. Effects of different drying methods on the physicochemical properties and antioxidant activities of isolated acorn polysaccharides // *Lwt*. – 2019. – Т. – С. 1-9.100
- Touyz, R. M. (2003). Functional foods for hypertension. *Functional Foods in Health and Disease*, 5(5), 156-163.
- Храмцов А.Г. и соавт. Пребиотики как функциональные пищевые ингредиенты: терминология, критерии выбора и сравнительной оценки, классификация // *Вопросы питания*. – 2018. – Т. 87. – №. 1. – С. 5–17.
- Wan X. et al. The physiological functions and pharmaceutical applications of inulin: A review // *Carbohydrate Polymers*. – 2020. – Т. 246. – С. 116589
- Савельева Л. Целебные растения вокруг нас. – Litres, 2022.
- Смирягин Е.А., Горчакова Л.Д. и соавт. Перспективность выделения полисахаридов инулинового типа из плодов желудей // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI*. – С. 109.
- Горчакова Л.Д., Смирягин Е.А., Шакир И.В. Перспективы использования желудей в биотехнологии // *химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации // II Школа молодых ученых // Тезисы докладов*. – С. 93.
- Rossi M. et al. Fermentation of fructooligosaccharides and inulin by bifidobacteria: a comparative study of pure and fecal cultures // *Applied and environmental microbiology*. – 2005. – vol. 71. – №. 10. – P. 6150- 6158.

УДК 579.64

Демидова А.Ю., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичев Н.С.

Оценка гибели микроорганизмов-контаминантов при СВЧ-стерилизации субстратов для поверхностного культивирования грибов

Демидова Анна Юрьевна¹ - студент бакалавриата, группы Э-45, кафедры биотехнологии, эл. почта: dem1dovaanna@yandex.ru;

Журавлева Александра Сергеевна¹ – инженер кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович¹ – ассистент кафедры биотехнологии;

Марквичев Николай Семёнович¹ – к.т.н, доцент кафедры биотехнологии;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*В исследовании оценено влияние СВЧ-стерилизации на микроорганизмы-контаминанты различных субстратов органического и неорганического происхождения для поверхностного культивирования грибов. Показано, что для микроорганизмов *Aspergillus niger* и *Rhizopus sp.* значение константы гибели наибольшее при СВЧ-стерилизации пшеницы.*

Ключевые слова: твёрдые субстраты, обсеменённость, СВЧ-стерилизация, константа гибели.

Investigation of the kinetics of micromycete death on solid substrates during microwave sterilization

Demidova A.Y., Zhuravleva A.S., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

*The effect of microwave sterilization on microorganisms-contaminants of various substrates of organic and inorganic origin for surface cultivation of fungi was evaluated during the study. It has been shown that for microorganisms *Aspergillus niger* and *Rhizopus sp.* the value of the death constant is the greatest during the sterilization of wheat.*

Keywords: solid substrates, contamination, microwave sterilization, death constant.

Введение

Поверхностное культивирование на субстратах – один из способов производства мицелия, спор (конидий) и плодовых тел грибов для использования в различных отраслях - от пищевой промышленности до сельского хозяйства. Поверхностным способом культивирования получают, например, вешенку [1], шампиньоны [2] и другие грибы. Кроме того, поверхностное твердофазное культивирование используют при производстве различных препаратов для применения в сельском хозяйстве – фунгицидов [3], удобрений и инсектицидов [4] на основе культур микроскопических грибов. Особенность поверхностного культивирования состоит в том, что в условиях твердофазного культивирования микромицеты способны к образованию воздушных спор [3]. Как известно, конидии грибов обладают более высоким процентом выживаемости по сравнению с высушенным мицелием. Также важно, что производство воздушных конидий с использованием ферментации на твердом субстрате в наибольшей степени сходно с естественным процессом поверхностного роста грибов, и поэтому такое культивирование является наиболее целесообразным для получения конидий. С другой стороны, существуют штаммы грибов, образующие кожистый мицелий и малое количество воздушных спор, поэтому поверхностное культивирование таких микромицетов является малопродуктивным. Однако твердофазное культивирование с целью получения воздушных спор остается наиболее эффективным и наименее затратным методом

промышленного производства спор на сегодняшний день. [5]

В качестве субстрата для поверхностного культивирования микроорганизмов, наиболее выгодного с точки зрения продуктивности и экономики, могут быть использованы как продукты сельского хозяйства, так и инертные носители. Они могут различаться по влажности, площади поверхности, сыпучести, концентрации редуцирующих сахаров, наличию ингибиторов или активаторов роста микроорганизмов, пористости и т. д. [6, 7]

Кроме возможного внесения определённых питательных компонентов, калибрования влажности и иных мероприятий, обязательным подготовительным этапом перед культивированием является стерилизация субстрата. Зачастую субстраты органического происхождения, поступающие на биотехнологическое производство, контаминированы теми или иными микроорганизмами. Известно, что солома и зерно очень часто заражаются грибами *Fusarium spp.*, которые секретируют широкий спектр микотоксинов [8]. Также проводились исследования по оценке влияния загрязнения субстрата *Trichoderma harzianum* и *Penicillium brevicompactum* на культивирование *Lentinula edodes* – выход целевой культуры снижался и производительность процесса падала [9]. Такие микроорганизмы-контаминанты могут иметь более высокую скорость роста, нежели целевая выращиваемая культура, а также ингибировать своими метаболитами развитие последней. Поэтому стерилизация – один из ключевых процессов при подготовке субстратов для

поверхностного культивирования. В большинстве случаев субстраты стерилизуют острым паром в автоклавных установках. Однако, кроме этого, существует ещё один, менее распространённый метод стерилизации - с помощью сверхвысокочастотного излучения [10, 11]. Микроволны, испускаемые магнетроном СВЧ-печи, заряжают полярные молекулы дополнительной энергией, заставляя последние колебаться сильнее, благодаря чему и происходит электромагнитный нагрев вещества. Так как молекулы воды обладают дипольным моментом, то любые субстанции, содержащие влагу, нагреваются от воздействия микроволн. В большинстве своём субстраты, используемые для выращивания грибов, дополнительно увлажняют для оптимизации условий культивирования, поэтому СВЧ-стерилизация является альтернативой паровой стерилизации. Более того, СВЧ-стерилизация занимает меньше производственного времени, что является выгодным с точки зрения экономики.

Несмотря на универсальность и простоту механизма нагрева материалов с помощью микроволн, твёрдые субстраты различаются между собой по влажности, химическому составу и физико-химическим свойствам. Поэтому СВЧ-стерилизация по эффективности может варьироваться от одного вида твёрдого материала к другому. При недостаточном изучении определенного материала и его стерилизации возможно развитие содержащихся в нём контаминантов в процессе культивирования.

Таким образом, целью данного исследования является оценка гибели микроорганизмов-контаминантов в субстратах для поверхностного культивирования при СВЧ-стерилизации.

Также были сформулированы следующие задачи:

- определить основные микроорганизмы-контаминанты на различных субстратах;

- оценить влияние микроволн на гибель микроорганизмов-контаминантов при СВЧ-стерилизации твёрдых субстратов.

Экспериментальная часть

Как было описано ранее, субстратами для твердофазного культивирования могут быть различные крупы, инертные носители и отходы сельского хозяйства и пищевой промышленности. На первом этапе исследования необходимо определить, какие микроорганизмы преобладают в различных субстратах. Для этой цели в качестве субстратов были выбраны инертные носители (перлит и вермикулит), а также органические – крупы различной степени очистки и обработки (пшеница, перловая крупа, рис длиннозёрный и пшено). Для оценки обсеменённости выбранных материалов оценивали концентрацию содержащейся в них микрофлоры с помощью метода последовательных разведений (метода Коха). Полученные результаты представлены на рис.1.

В результате исследования различных субстратов на наличие микроорганизмов и оценки их количественного соотношения было определено, что основными контаминантами круп являются *Rhizopus spp.* и *Aspergillus spp.* Так, на перловой и рисовой крупах концентрация *Aspergillus spp.* достигает 10^3 КОЕ/г, а *Rhizopus spp.* в наибольшем количестве содержится в пшенице и вермикулите. Кроме этого, на зерновых субстратах в меньших концентрациях были обнаружены и другие микроорганизмы: бактерии и широкий спектр грибов (*Penicillium sp.*, *Alternaria spp.*, *Cladosporium spp.*, *Fusarium sp.*). На инертных носителях обсеменённость была значительно ниже, однако на вермикулите также был обнаружен *Rhizopus sp.* Таким образом, *Rhizopus spp.* и *Aspergillus spp.* являются наиболее распространёнными контаминантами на различных субстратах, в особенности органической природы.

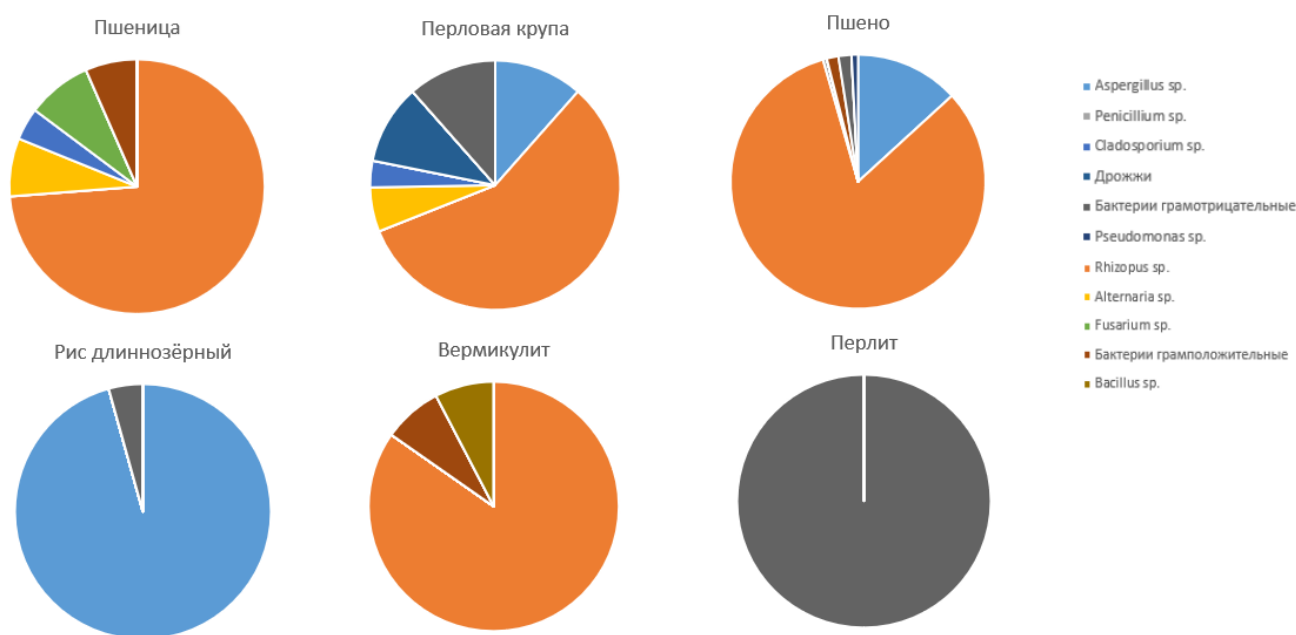


Рис.1. Анализ обсемененности различных твердых субстратов

Так как уже сформировано представление об основных микроорганизмах-контаминантах на различных субстратах, были проведены следующие испытания. Исследование заключалось в том, чтобы смоделировать наполнение субстратов исследованной преобладающей микрофлорой, после чего оценить влияние микроволновой обработки на гибель микроорганизмов-контаминантов при стерилизации данных субстратов для поверхностного культивирования. Для этого в качестве модели контаминантов взяли культуры *Aspergillus niger* и *Rhizopus sp.*, предоставленные коллекцией кафедры биотехнологии Российского химико-технологического университета. Для того, чтобы исследовать процесс гибели микроорганизмов-контаминантов, их вносили во все субстраты. В стеклянные банки объёмом 500 мл вносили по 250 мл субстрата, после чего спорово-мицелиальную массу модельных грибов помещали в банки с агаризованной питательной среды до достижения концентрации 10^5 КОЕ/г. Субстраты с мицелием и спорами внесённых микроорганизмов встряхивали на протяжении 2 минут. После этого банки с заражённым материалом стерилизовали в СВЧ-печи мощностью 700 Вт на протяжении 5 минут. В процессе стерилизации на различных временных интервалах определяли концентрацию модельных микромицетов в субстратах с помощью метода Коха. На основании полученных данных о гибели микроорганизмов рассчитывали время, за которое концентрация выживших клеток исследуемых микроорганизмов снижается в 10 раз на каждом из субстратов. Значения этих показателей рассчитывали по формулам (1) и (2).

$$k = \ln \frac{[X]_0}{[X]} \div \tau \quad (1),$$

$$\tau_{10} = 2,303 \div k \quad (2),$$

где τ_{10} – время, за которое концентрация выживших клеток снижается в 10 раз, мин,
 k – удельная константа гибели микроорганизма, мин^{-1} ,
 $[X]_0$ – начальная концентрация микроорганизма, КОЕ/г,
 $[X]$ – конечная концентрация микроорганизма, КОЕ/г,
 τ – время обработки субстрата, мин.

Результаты расчёта удельных констант гибели *Aspergillus niger* и *Rhizopus sp.* на пшенице, пшене, рисовой крупе, перловой крупе, перлите и вермикулите представлены на рис. 2.

Самое высокое значение τ_{10} микромицетов наблюдали на перлите. Наиболее высокая скорость гибели грибов была на пшенице. Наименьшее τ_{10} *Aspergillus niger* показал на пшенице и вермикулите, а *Rhizopus sp.* - на пшенице и рисе. На всех субстратах, кроме рисовой крупы, концентрация *Aspergillus niger* снижается быстрее, нежели *Rhizopus sp.* При этом стоит отметить, что на пшенице скорость гибели обоих микроорганизмов практически одинакова, в то время как в случае других носителей скорость гибели двух грибов различается. На вермикулите показатель τ_{10} *Rhizopus sp.* в 2,5 раза превышает τ_{10} *Aspergillus niger*, а на перловой крупе – почти в 2 раза.

Возможно, это является свидетельством более высокого уровня выживаемости *Rhizopus sp.* по сравнению с *Aspergillus niger* в условиях обработки микроволнами. Данный результат требует дальнейших исследований гибели этого гриба при различных условиях стерилизации с помощью микроволн. Возможным объяснением различий в показателях τ_{10} органических субстратов являются различия в химическом составе и физических свойствах самих круп, например, влажность, насыпная плотность, пористость, площадь поверхности субстрата и т.д.

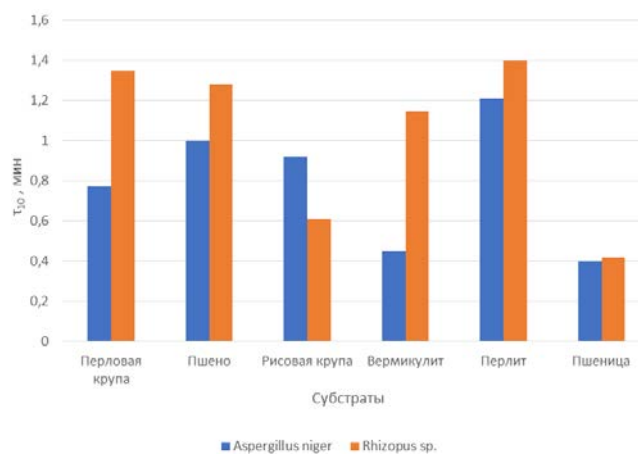


Рис.2. Показатели времени, за которое концентрация *Aspergillus niger* и *Rhizopus sp.* снижается в 10 раз в процессе стерилизации различных субстратов

Заключение

В данном исследовании показано, что основными микроорганизмами-контаминантами субстратов для поверхностного культивирования являются *Aspergillus spp.* и *Rhizopus spp.* Также оценено влияние СВЧ-стерилизации на гибель микроорганизмов *Aspergillus niger* и *Rhizopus sp.* Результаты исследования показывают, что *Rhizopus sp.* менее подвержен воздействию микроволн, нежели *Aspergillus niger*. По данным экспериментов, наибольшее значение константы гибели обоих микроорганизмов наблюдали на пшенице.

Литература

1. Eirini-Maria Melanouri Cultivating *Pleurotus ostreatus* and *Pleurotus eryngii* mushroom strains on agro-industrial residues in solid-state fermentation. Part II: Effect on productivity and quality of carposomes / Eirini-Maria Melanouri, Marianna Dedousi, Panagiota Diamantopoulou // *Carbon Resources Conversion*. – 2022. – Vol. 5. – Is. 1. – P. 52-60
2. Eustáquio Souza Dias Physiologic response of *Agaricus subrufescens* using different casing materials and practices applied in the cultivation of *Agaricus bisporus* / Eustáquio Souza Dias, Diego Cunha Zied, Danny Lee Rinker // *Fungal Biology*. – 2013. – Vol. 117. – Is. 7-8. – P. 569-575

3. Зиганшин Д.Д. Особенности глубинного и поверхностного культивирования грибов *Trichoderma* для получения биопрепаратов на основе клеток гриба / Зиганшин Д.Д., Сироткин А.С. // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20. - №10. – С. 155-158
4. Lucas Portilhoda Cunhaa *Metarhizium anisopliae* conidia production in packed-bed bioreactor using rice as substrate in successive cultivations / Lucas Portilhoda Cunha, Fernanda Perpétua Casciatori, Isabela Valente Vicente, Renata Laurito Garcia, João Cláudio Thoméo // *Process Biochemistry*. – 2020. – Vol. 97. – P. 104-111
5. Stefan T.Jaronski Chapter VIII - Mass production of entomopathogenic *Hypocreales* / Stefan T.Jaronski, Mark A.Jackson // *Manual of Techniques in Invertebrate Pathology (Second Edition)*. – 2012. – P. 255-284
6. Marianny Silva Canedo Porosity and pore size distribution of beds composed by sugarcane bagasse and wheat bran for solid-state cultivation / Marianny Silva Canedo, Maria Fernanda Santos Figueiredo, Maximilian Thomik, NicoleVorhauer-Huget, Evangelos Tsotsas, João CláudioThoméo // *Powder Technology*. – 2021. – Vol. 386. – P. 166-175
7. Priscilla Zwiercheczewskide Exploring cocoa pod husks as a potential substrate for citric acid production by solid-state fermentation using *Aspergillus niger* mutant strain / Oliveira Priscilla Zwiercheczewskide Oliveira, Luciana Portode Souza Vandenberghe et. al. // *Process Biochemistry*. – 2022. – Vol. 113. – P. 107-112
8. Erik Nordkvist *Fusarium* mycotoxin contamination of cereals and bedding straw at Swedish pig farms / Erik Nordkvist, Per Häggblom // *Animal Feed Science and Technology*. – 2014. – Vol. 198. – P. 231-237
9. Yoshie Terashima Influence of contamination by *Penicillium brevicompactum* and *Trichoderma harzianum* during *Lentinula edodes* spawn run on fruiting in sawdust-based substrates / Yoshie Terashima, Hisao Igusa, Shoji Ohga // *Mycoscience*. – 2002. – Vol. 43. - Is. 3. – P. 277-280
10. Birgitta Wäppling Raaholt Reference Module in Food Science [Text] / Birgitta Wäppling Raaholt. – 2020
11. Aparna Das Chapter 8 - Microwave-assisted sterilization / Aparna Das, Bimal Krishna Banik // *Microwaves in Chemistry Applications*. – 2021. – P. 285-328

УДК 542.943:535.247:628.349.094.3

Дубровина В.Н., Кулебякина А.И.

Сравнение эффективности различных источников излучения на примере фотолиза терефталевой кислоты в установке квазипараллельного пучка

¹Дубровина Валерия Николаевна – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; kaleria0510@gmail.com

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

²Кулебякина Анна Игоревна – заведующая сектором ФХТ ООО «НПП «Мелитта»; Россия, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, д. 16/10; annkulebiakina@gmail.com

В статье рассмотрены параметры, необходимые для сравнения эффективности использования источников ультрафиолетового излучения, различных по излучательным характеристикам. Проведены экспериментальные исследования фотолиза терефталевой кислоты при использовании эксимерной, импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления в установке квазипараллельного пучка. Показана необходимость учета спектрального состава, мощности излучения, геометрических параметров ламп для сопоставления результатов фотолиза под действием различных источников.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, ультрафиолетовое излучение, фотолиз, импульсная ксеноновая лампа, эксимерная лампа, терефталевая кислота

COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF DIFFERENT RADIATION SOURCES ON THE EXAMPLE OF TPA PHOTOLYSIS IN A QUASI-COLLIMATED BEAM REACTOR

Dubrovina V.N.¹, Ivantsova N.A.¹, Vetrova M.A.¹, Kulebyakina A.I.²

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

²NPP Melitta LLC, Russia, Moscow, 117997, st. Moscow, st. Miklukho-Maclay, 16/10

The article discusses the parameters necessary to compare different ultraviolet radiation sources. Experimental studies of the photolysis of terephthalic acid were carried out using an excimer lamp, xenon flash lamp, and a low-pressure mercury lamp in a quasicollimated beam reactor. We show that spectra, radiation power, geometrical parameters of lamps should be taken into account for comparing the results of photolysis.

Key words: wastewater, treatment, ultraviolet radiation, photolysis, xenon flash lamp, excimer lamp, terephthalic acid

Введение

Современный уровень промышленного производства, сельского хозяйства требует значительных водных ресурсов, при этом, сброс предприятиями сточных вод в открытые водоемы, почву неизбежно приводят к загрязнению окружающей среды. Сточные воды - один из глобальных загрязнителей окружающей среды, их очистка, от химических веществ, трудно поддающихся обработке обычными способами, – актуальная задача. В этой связи сравнительно недавно началось активное развитие и внедрение ряда методов очистки, которые получили название Advanced Oxidation Processes (AOPs) или интенсивные окислительные процессы. Интенсивные окислительные процессы могут разложить соединения, устойчивые к озонированию или окислению пероксидом водорода, биологической очистке. Анализ современных публикаций показывает, что при помощи AOP технологий возможно эффективное удаление из обрабатываемой воды поверхностно-активных веществ, продуктов нефтепереработки, пестицидов, продуктов фармакологической промышленности, красителей, очистка стоков пищевых и целлюлозно-бумажных производств [1].

Наряду с многообразием методов AOP-технологий, таких как фотолиз, фото-Пероксон,

фотокатализ и др., существует так же высокая вариативность выбора источников ультрафиолетового излучения. Они различаются по излучательным характеристикам, потребляемой мощности, размерам и тд. Однако, выбор наиболее эффективного источника излучения для какой-то конкретной задачи представляется затруднительным. Это связано с тем, что во многих исследованиях упускаются детали постановки эксперимента, по которым можно было бы воспроизвести полученные данные, применительно к другому источнику излучения или другой модели облучения. В литературных источниках чаще всего встречается обработка результатов экспериментов по эффективности процесса в зависимости от времени облучения. Однако сравнение различных источников излучения с разной мощностью и спектральными характеристиками неправомерно в силу разности доз излучения, приходящейся на раствор за одинаковое количество времени.

Основной задачей данной работы являлся подбор необходимых и достаточных параметров фотохимической деструкции терефталевой кислоты в установке параллельного пучка, для сравнения эффективности трех источников излучения – эксимерной лампы, импульсной ксеноновой лампы и ртутной лампы низкого давления. Параметры ламп приведены в таблице 1.

Табл. 1. Характеристики изученных ламп

Характеристики/лампа	Импульсная ксеноновая лампа	Ртутная лампа низкого давления*	Экцимерная лампа
Характер работы	импульсный	непрерывный	непрерывный
Частота, Гц	6,6	-	-
Спектр, нм	Сплошной	254/254	222
Средняя мощность излучения, Вт	20,75	11,27/10,74	2,47
Длина лампы, см	12	77,2	12

*В работе использовались одновременно две идентичные ртутные лампы низкого давления для сокращения времени, необходимого для достижения доз, сопоставимых с другими используемыми источниками. Значения приведены для каждой лампы.

Как видно из приведенных характеристик, средняя мощность излучения различается почти в десять раз, соответственно сравнение данных источников по эффективной константе скорости не представляется возможным, необходимо оценивать величину облученности (E_0) от каждого источника.

Но падающее излучение (E_0) не полностью описывает процесс, необходимо вводить поправочные коэффициенты (факторы), которые учитывают неоднородность распределения излучения на поверхности пробы (Reflection Factor), отклонение луча от параллельности (Divergence Factor), отражение излучения на границе раздела сред (Petri Factor), разное поглощение лучей с разной длиной волны образцом (Water Factor). [2]

В данной работе при расчете средней дозы излучения были учтены все необходимые параметры для наиболее точного сравнения разных источников излучения.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили в установке квазипараллельного пучка (рис.1). Модельный раствор терефталевой кислоты (начальная концентрация 10 мг/л) заданным объемом 250 мл ставился в стакане под источником излучения на мешалку и облучался при непрерывном перемешивании.

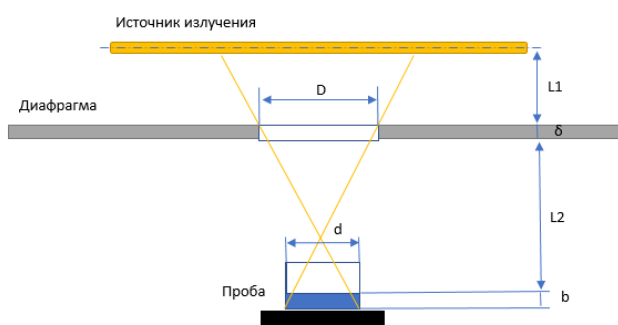


Рис. 1. Установка квазипараллельного пучка
 D – диаметр диафрагмы; $L1$ – расстояние между источником излучения и диафрагмой; $L2$ – расстояние между диафрагмой и поверхностью раствора, d – диаметр стакана, b – толщина слоя облучаемого раствора.

Во время экспериментов были зафиксированы расстояния между выбранными источниками излучения и слоем раствора, толщина слоя раствора,

оптическая плотность облучаемого раствора, площадь стакана. Все эти значения использовались в дальнейшем для расчета средней дозы излучения, приходящегося на раствор для каждого источника.

Анализ проб с терефталевой кислотой проводили в испытательном центре «Химтест» по методике ФР.1.31.2008.01736 (модификация). Определение массовой концентрации проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием спектрофотометрического детектирования.

Экспериментальная часть

Графическая зависимость концентраций терефталевой кислоты, выраженных в полулогарифмических координатах, от времени (рис.2). И средней дозы облученности (рис.3) с эксимерной лампой, импульсной ксеноновой лампой и ртутной лампой низкого давления представлены ниже.

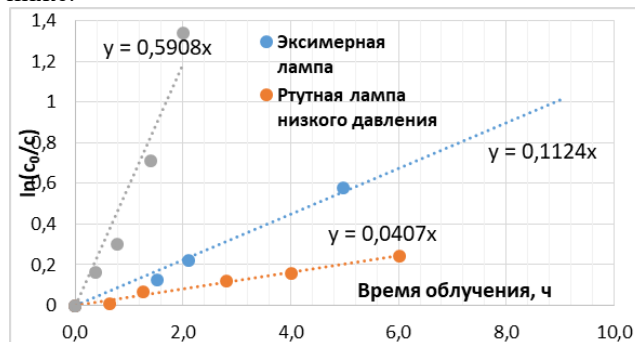


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых разложения терефталевой кислоты в процессе фотолиза от времени облучения

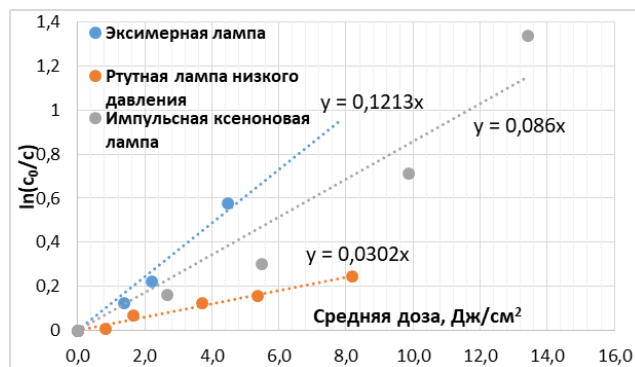


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых разложения терефталевой кислоты в процессе фотолиза от средней дозы излучения

Из графиков видно, что при одних и тех же значениях средней дозы излучения, приходящейся на раствор, эффективность деструкции при использовании различных источников излучения различается не так явно, как в зависимости от времени облучения. Для достижения высокой степени очистки (максимальная для ртутной лампы низкого давления), средняя доза для эксимерной лампы составила 1,8 Дж/см²; для импульсной ксеноновой лампы 2,5 Дж/см²; для ртутной лампы низкого давления 7 Дж/см². Время облучения составило, соответственно, 2; 0,4; 5,2 часа. Наиболее эффективной при одинаковой дозе излучения показала себя эксимерная лампа, тогда как самую высокую эффективность от времени облучения показала импульсная ксеноновая лампа. Стоит отметить, что сравнительно одинаковой эффективности деструкции, средние дозы от импульсной ксеноновой лампы и эксимерной лампы не так существенно различаются (в 1,4 раза), как время облучения (в 5 раз).

Заключение

Оценка эффективности фотохимической деструкции целевых загрязняющих веществ в растворе должна включать в себя наиболее полный перечень параметров эксперимента. При проведении таких исследований необходимо учитывать не только

модель облучения и эффективную константу скорости разложения экополютантов, но и характеристики источников излучения и оптические параметры обрабатываемой среды, которые были рассмотрены в данной работе.

Список литературы

1. Masroor Mohajerani, Mehrab Mehrvar, Farhad Ein-Mozaffari. An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment // International Journal of Engineering. 2009. Vol. 3. №2. pp. 120-146.
2. James R. B., Sara Beck, Karl G. Linden. Protocol for the determination of fluence (UV dose) using a low-pressure or low-pressure high-output UV lamp in benchscale collimated beam ultraviolet experiments.
3. Michael Grapperhaus, Raymond Schaefer, and Karl Linden. Modeling of a new UV test cell for evaluation of lamp fluence rate effects in regard to water treatment, and comparison to collimated beam tests // Journal of Environmental Engineering and Science. 2007. Vol. 6 № 3, pp. 271-276.
4. Sarah E Page, William A Arnold, Kristopher McNeill. Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical // J Environ Monit. 2010 Sep;12(9) pp.1658-65.

УДК 579.22, 579.66

Егорова А.А., Миняковский И.О., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В.

Выделение и характеристика экстремально галофильных микроводорослей рода *Dunaliella* из соленых водоемов

Егорова Александра Андреевна – студентка 3-го курса бакалавриата кафедры биотехнологии факультета биотехнологии и промышленной экологии, aegorova0501@gmail.com;

Миняковский Иван Олегович – студент 3-го курса бакалавриата кафедры биотехнологии факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Побережный Даниил Юрьевич – аспирант кафедры биотехнологии;

Калёнов Сергей Владимирович – д.т.н.; профессор кафедры биотехнологии;

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

*Исследование посвящено выделению из различных природных источников галофильных одноклеточных водорослей рода *Dunaliella*, проведена их первичная микробиологическая характеристика и оценка биотехнологического потенциала как продуцентов β -каротина.*

Ключевые слова: галофильные микроводоросли, *Dunaliella* sp., каротиноиды, экстракция, накопительные культуры.

ISOLATION AND CHARACTERISTICS OF EXTREMELY HALOPHILIC MICROALGAE OF THE GENUS *DUNALIELLA* FROM SALINE WATER BODIES

Egorova A.A., Minyakovskiy I.O., Poberezhniy D.Y., Kalenov S.V.

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

*The study is devoted to the isolation of halophilic unicellular algae of the genus *Dunaliella* from various natural sources. Their primary microbiological characterization and assessment of biotechnological potential as producers of β -carotene were carried out.*

Keywords: halophilic microalgae, *Dunaliella* sp., carotenoids, extraction, enrichment cultures.

Введение

В современном мире большая доля населения подвержена заболеваниям, возникающим вследствие нехватки жизненно важных биологически активных веществ (витаминов, жиров, белков и других) из-за несбалансированности питания. Химически синтезированные витамины обладают рядом недостатков: невозможностью в точности воссоздать пространственную структуру вещества со всеми функциональными группами и балластными молекулами, которые влияют на свойства витамина и его биодоступность, недостаточной очисткой целевого продукта и многими другими. Таким образом, перед человечеством возникает задача поиска источников натуральных витаминов и получения их в промышленных масштабах. Микроводоросли, обитающие в соленых водоемах, помимо множества других полезных соединений, вырабатывают β -каротин – важное вещество для человека, которое является антиоксидантом и защищает клетки от опасного воздействия свободных радикалов, которые разрушают биомолекулы, такие как ДНК, белки и мембранные липиды, что приводит к развитию многих тяжелых заболеваний, включая рак, ишемическую болезнь сердца, ожирение, диабет, инсульт и болезнь Альцгеймера [1, 2]. Особенно высокая продукция β -каротина приходится на экстремально галофильные микроводоросли рода *Dunaliella* – в них его содержание в сухой биомассе может составлять около 10-14% [3, 4]. Кроме того, такие микроводоросли используются как корм для моллюсков и рыб, а также как составляющая сухих

кормов и пищевых добавок для птицеводства и животноводства. Из-за повышенного спроса на природные ценные вещества, постоянно разрабатываются новые методы культивирования микроводорослей в искусственных условиях, а также ведется поиск новых продуцентов [5].

Экспериментальная часть

В данном исследовании рассматриваются одноклеточные микроводоросли *Dunaliella* sp., выделенные из соленых озер различных стран, включая Тунис (озеро Шотт-Эль-Джерид; 33.740362, 8.355691), Болгарию (Поморийского озера; 42.617059921024364, 27.626607635924252) и Грецию (остров Родос, город Линдос, прибрежный район с пересыщенными солью заливами после штормов; 36.076560, 28.034050). Выделение производилось методом накопительных культур на модификации среды Ben-Amotz следующего состава (г/л): KCl – 2; NaCl – [120-250]; MgSO₄*7H₂O – 20; KNO₃ – 2; FeSO₄*7H₂O – 0,009; Трилон-В – 0,037; K₂HPO₄ – 0,2; CaCl₂ – 0,1; раствор микроэлементов – 10 мл/л. Состав раствора микроэлементов (г/л): H₃BO₃ – 2,86; MnCl₂*4H₂O – 1,81; ZnSO₄ – 0,222; MoO₃ – 0,176; NH₄VO₃ – 0,229.

Из вышеперечисленных водоёмов были отобраны пробы кристаллов соли, грунта и воды, которые в равных количествах были помещены в конические колбы объемом 250 мл с заранее подготовленными средами с концентрациями NaCl 120 и 250 г/л для каждого из образцов. Культивирование производилось в течение двух месяцев в диапазоне температур от 18 до 26 градусов Цельсия и при

освещении с помощью фитоламп полного спектра. Из шести представленных к исследованию проб успешные результаты культивирования показали образцы из озера Шотт-Эль-Джерид (выращенные на среде с содержанием NaCl 120 г/л), Поморийского озера (120 г/л NaCl) и из соленых заливов острова

Родос (120 и 250 г/л NaCl). Посредством многократных пересевов с жидкой среды на твердую получены чистые культуры водорослей, которые были исследованы методом световой микроскопии (рис. 1).

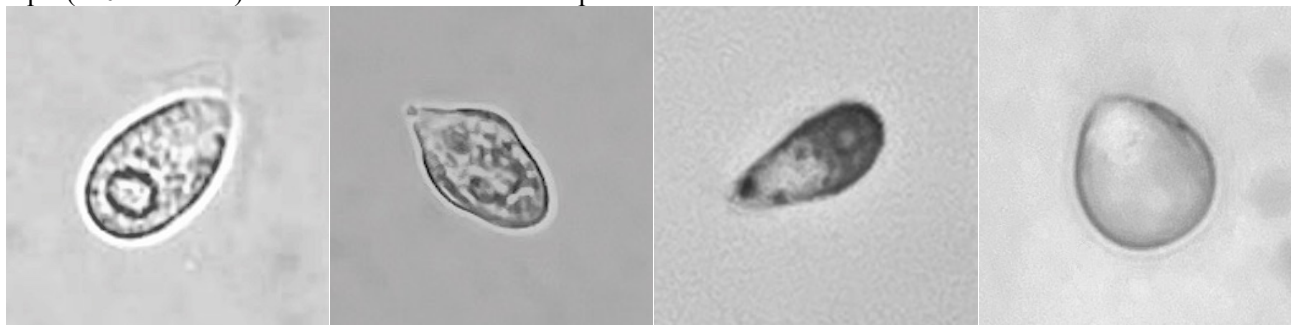


Рис. 1. Микроводоросли из: а – озера Шотт-Эль-Джерид; б – соленых заливов о. Родос, Греция (250 г/л NaCl); в – Поморийского озера, Болгария (120 г/л NaCl); г – соленых заливов о. Родос, Греция (120 г/л NaCl).

Клетка культуры из озера Шотт-Эль-Джерид (рис. 1а) вытянутая, овоидной формы с заостренным передним концом, имеет четкие границы клеточной стенки. На рисунке можно заметить два жгутика, имеющих относительно равную длину, которые обеспечивают движение клетки в толще среды. Не наблюдается ярко выраженного светочувствительного красного глазка, как, например, у культур на рис. 1в и 1г. Содержимое внутриклеточного пространства клетки высокодифференцированное с видимыми структурами и органоидами. Клетка имеет округлый пиреноид с запасными питательными веществами.

производился с забором меньшего количества биомассы (рис. 2б).

На рис. 1б показан снимок культуры из соленых заливов в прибрежной зоне города Линдос, о. Родос. Форма клетки овальная с диаметрально-противоположными утолщениями по бокам клетки. Внутриклеточное содержимое гетерогенное. Аналогично с культурой на рис. 1а, светочувствительный глазок не фиксировался с помощью светового микроскопа.

На изображении 1в представлена клетка микроводоросли, выделенной из Поморийского озера, имеющая узкую каплевидную форму. Содержимое клетки хорошо определимо с помощью световой микроскопии.

Клетка, изображенная на рис. 1г, имеет овоидно-сферическую форму. Внутриклеточные структуры не прослеживаются, световой глазок большой и вытянутый, в то время как у клетки на рисунке 1в глазок круглый.

При выращивании на твердой питательной среде первые колонии появлялись на 14-20 день. Из-за высокой концентрации соли питательная среда быстро начинает выкристаллизовываться, подвижность водорослей также мешает получению отдельных колоний, часто колонии сливаются в сплошной слой (рис. 2а). Для ускорения роста колоний и предотвращения кристаллизации среды высев на питательную среду истощающим штрихом

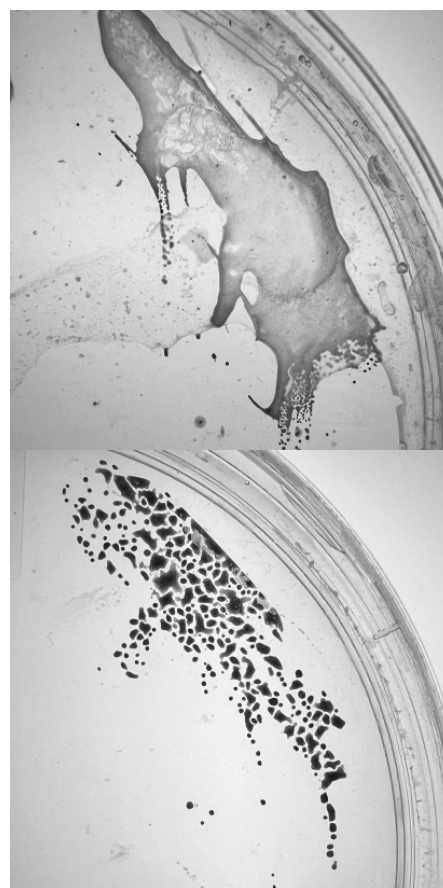


Рис. 2. Колонии а) до оптимизации условий культивирования; б) после оптимизации условий культивирования

Чашки Петри были помещены в закрытый стерильный контейнер, в который предварительно было добавлено небольшое количество воды. Добавление воды позволяло повысить влажность и тем самым предотвратить кристаллизацию соли из среды. В таких условиях первые колонии начинали появляться через 7 дней, контейнер также

существенно снижал риск заражения среды посторонними микроорганизмами.

Интенсивное периодическое культивирование выделенных микроводорослей проводилось с помощью аппарата следующей конструкции (рис.3): компрессор подает поток воздуха со скоростью 3,4 л/мин через распылитель, изготовленный из песка, смешанного с полиэфирной смолой, в цилиндрический сосуд объемом 1 литр. Мелкопористая структура распылителя обеспечивает маленький диаметр пузырьков, которые активно насыщают воду углекислым газом, что способствует ускоренному росту микроводорослей.

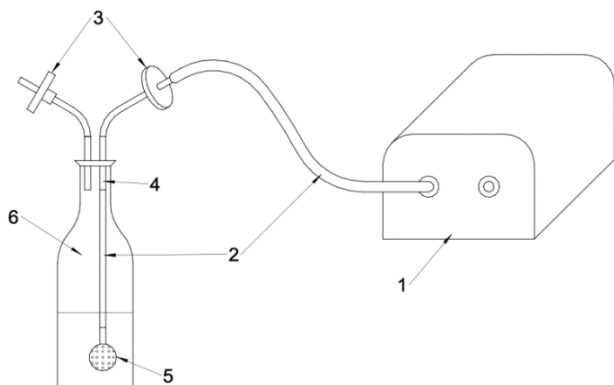


Рис.3. Биореактор: 1 – компрессор; 2 – соединительные силиконовые трубки; 3 – фильтры для воздуха; 4 – стеклянные переходники; 5 – распылитель; 6 – емкость реактора

Была проведена первичная оценка выделенных микроводорослей *Dunaliella* sp. как перспективных продуцентов β-каротина. Экстракция проводилась в несколько стадий, так как определение содержания целевого продукта в первичном спиртовом экстракте не представляется возможным вследствие перекрытия спектров β-каротина и хлорофилла. Разделение хлорофиллов и каротиноидов производилось по методике, принципиальные стадии которой описаны ниже [6]:

1. Центрифугирование образца на 8000 об./мин в течение 15 минут;
2. Добавление 8 мл этилового спирта с дальнейшей гомогенизацией на протяжении 7 минут при 12000 об./мин;
3. Экстракция в течение часа при 40 градусах Цельсия и центрифугирование пробы на 8000 об./мин в течение 15 минут для отделения посторонних фракций клетки;
4. Добавление к 2 мл полученного спиртового экстракта 25 мл петролейного эфира с последующим перемешиванием до обесцвечивания спиртовой фазы;
5. Добавление 25 мл этилового спирта к смеси из пункта 4 и 1-2 мл воды для лучшего разделения фаз;
6. Отделение нижней спиртовой фазы, содержащей хлорофиллы и флавоноиды, с помощью делительной воронки;

7. Добавление к оставшейся фракции петролейного эфира, который содержит каротиноиды и хлорофиллы, 10 мл 20%-го раствора едкого натра, вследствие чего происходит омыление хлорофилла;

8. Добавление 25 мл этанола с последующим разделением фаз, в результате чего в растворе петролейного эфира остаются каротиноиды без примесей хлорофилла.

С помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2600 был получен спектр фазы петролейного эфира (рис. 3). При сравнении полученного спектра со спектром стандартного образца β-каротина [7] было установлено наличие β-каротина в клетках исследуемых микроводорослей. Была проведена первичная оценка содержания β-каротина в исследованных культурах – максимумы поглощений наблюдаются при длинах волн 472, 445 и 423 нм (точки 1, 2 и 3 соответственно). Концентрация суммарных каротиноидов рассчитывалась по формуле:

$$C = K \cdot \frac{D_{480} \cdot V}{m \cdot 1000} \cdot 100\%, \quad \text{где: } D_{480} - \text{оптическая плотность на длине волны 480 нм, } V - \text{объем экстракта, мл, } m - \text{масса навески, мг, } K - \text{объединенный коэффициент для каротиноидов, равный 4, мг/л.}$$

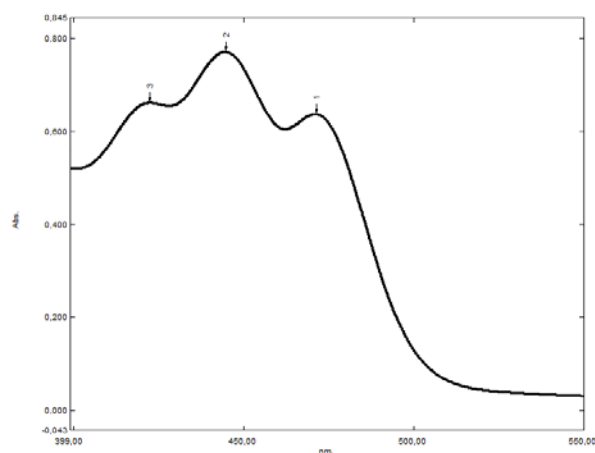


Рис. 3. Спектр фазы петролейного эфира, содержащей β-каротин

Таблица 1. Содержание β-каротина в биомассе

Место выделения микроводоросли	Концентрация каротиноидов, %
Тунис	0,6
Родос (120 г/л NaCl)	1,4
Родос (250 г/л NaCl)	2,03
Болгария	1,8

Таким образом, в качестве перспективных продуцентов β-каротина для дальнейших исследований были отобраны микроводоросли, выделенные из образцов о. Родос (на среде с содержанием 250 г/л NaCl) и Поморийского озера (Болгария) (на среде с содержанием 120 г/л NaCl), которые продемонстрировали наибольшее накопление β-каротина.

Заключение

Была произведена сравнительная характеристика микроводорослей рода *Dunaliella*, выделенных из различных соленых водоемов для определения их биотехнологического потенциала. Исследуемые образцы показали себя как перспективные продуценты β -каротина, в частности культуры, выделенные из образцов острова Родос (на среде с содержанием 250 г/л NaCl) и Поморийского озера (на среде с содержанием 120 г/л NaCl). Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию условий культивирования и питательной среды с целью увеличения выхода β -каротина и определение вида водорослей секвенированием 18S рРНК.

Список литературы

1. Young, A.J.; Lowe, G.L. Carotenoids—Antioxidant Properties. *Antioxidants* 2018, 7, 28.
2. Khan M. I., Shin J. H., Kim J. D. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products // *Microbial cell factories*. – 2018. – Т. 17. – №. 1. – С. 1-21.
3. Pourkarimi S. et al. Factors affecting production of beta-carotene from *Dunaliella salina* microalgae // *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. – 2020. – Т. 29. – С. 101771.
4. Sathasivam R. et al. Modified medium for enhanced growth of *Dunaliella* strains // *Int J Curr Sci*. – 2013. – Т. 5. – С. 67-73.
5. Тренкеншу Р. П., Геворгиз Р. Г., Боровков А. Б. Основы промышленного культивирования дуналиеллы солонowodной (*Dunaliella salina* teod.). – 2005.
6. Патент №2659165 Российская Федерация, МПК А61К 36/185 (2006.01), В01D 11/02 (2006.01), С07С 403/00 (2006.01), С07С 403/24 (2006.01) Способ разделения каротинов, ксантофиллов и хлорофиллов листьев крапивы двудомной : №20171115145 : заявл. 27.04.2017 : опубл. 28.06.2018 / А.Г. Курегян, С.В. Печинский, Э.Ф. Степанова. – 3 с.
7. Рудометова Н. В., Кулишова К. Е. Разработка способа экстракции бета-каротина для его определения в комплексных пищевых добавках // *Техника и технология пищевых производств*. – 2021. – Т. 51. – №. 2. – С. 374-386.

УДК 504.06:62-784.43:537.523.9

Ефимов А.Е., Бубнов А.Г., Овчинников Г. Д.

Очистка воздуха от формальдегида в присутствии электродов из различных материалов

Ефимов Артём Евгеньевич – аспирант 2-го года обучения кафедры промышленной экологии; artem.efimov.1995@list.ru.

Бубнов Андрей Германович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры промышленной экологии; Овчинников Григорий Денисович – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, Иваново, 153000, проспект Шереметевский, дом 7.

*Оценены надёжностные характеристики газоразрядных ячеек с диэлектрическим барьерным разрядом при очистке воздуха от формальдегида. Показано, что очистка воздуха от выбранного поллютанта при помощи барьерного разряда в присутствии электрода из нержавеющей стали позволяет многократно увеличить наработку на отказ устройства. Выявлено значительное снижение показателя кратности резервирования системы с реакторами такого типа.**Ключевые слова: формальдегид, показатели надёжности, диэлектрический барьерный разряд, степень превращения, наработка на отказ.***AIR PURIFICATION FROM FORMALDEHYDE IN THE PRESENCE OF ELECTRODES FROM VARIOUS MATERIALS**

Efimov A.E., Bubnov A.G.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

*The reliability characteristics of gas-discharge cells with a dielectric barrier discharge during air purification from formaldehyde are estimated. It is shown that air purification from the chosen pollutant by means of a barrier discharge in the presence of a stainless steel electrode makes it possible to multiply the time between failures of the device. A significant decrease in the redundancy ratio of a system with reactors of this type was revealed.**Key words: formaldehyde, reliability indicators, dielectric barrier discharge, conversion degree, mean time between failures.*

Надёжность компонентов в системах плазменно-химических технологий (ПХТ), в том числе реакторов с диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР), оказывает значительное влияние на их эффективность очистки. В действительности, низкий уровень безотказности и ремонтпригодности элементов очистного оборудования является причиной частых отказов и возникновений вынужденных простоев, кроме того, из-за частой замены компонентов, увеличивается стоимость технического обслуживания и ремонта. Повышение уровня надёжности той или иной технической системы возможно благодаря резервированию и/или замене компонентов на более надёжные. Однако, первое может оказаться чрезвычайно дорогостоящим решением и поэтому актуально проведение определительных испытаний перспективных систем ПХТ с целью повышения их надёжности. Поскольку, в настоящее время в научной литературе отсутствуют данные по надёжностным характеристиками реакторов с ДБР, то исследование последних с использованием электродов из различных материалов и различной надёжностью является целью работы.

Проведение эксперимента осуществлялось в присутствии 2-х различных установок с плазменно-химическим реактором - ДБР с коаксиальным расположением изолированного и неизолированного электродов (рис. 1). Материалом последнего являлись нержавеющая сталь (НС) марки AISi 304/08X18N10T, алюминий (Al), титан (Ti). Изолированный электрод был выполнен из Al крошки. Одно из основных отличий реакторов заключалось в материале внешних

оболочек (молибденового (1) и боросиликатного (2) стекла). Газоразрядные ячейки имели неоднородные диэлектрические промежутки и состояли из воздуха и стекла. Плазменная среда возбуждалась высоковольтным трансформатором, при этом действующее значение напряжения между электродами было постоянным 15,4 кВ (удельная мощность, вкладываемая в разряд, составляла 0,04 Вт/см³), а значение величины переменного тока не превышало 50 мкА (частота 50 Гц). Второе отличие реакторов представлено в различном материале электродов (Al и Ti использовались в реакторе 1, а нержавеющая сталь в реакторе 2).

В качестве органического соединения, загрязняющего воздух, применялся формальдегид. Оценка содержания поллютанта в воздухе до и после очистки проводилась при помощи фотометрического метода с применением серной и хромотроповой кислот [1], при этом исходные концентрации загрязнителя (C_0) без использования ДБР составляли 30 (1) и 10 мг/м³ (2).

Руководствуясь [2], проводилась оценка основных показателей надёжности. Экспериментально определяемыми величинами были наработка на отказ (снижения степени превращения (T_o)) и среднее время восстановления (T_v). Полученные значения применялись для расчёта коэффициента готовности (K_g), интенсивности отказов, вероятности безотказной работы (P) и кратности резервирования (m). Предполагая, что T_o принимает постоянные значения, то для оценки P использовалось экспоненциальное распределение [3].

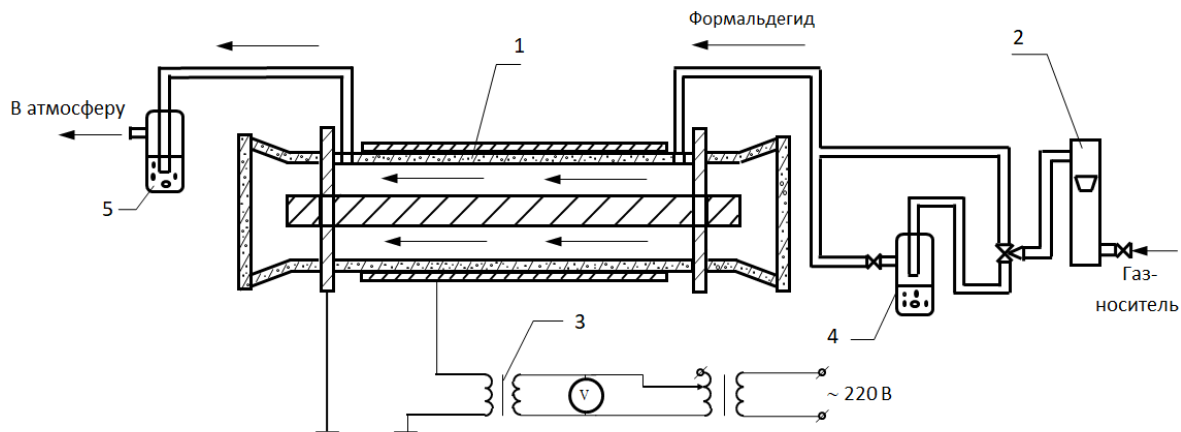
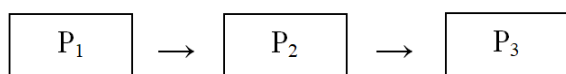


Рис. 1. Схема лабораторной установки [2]

1 – разрядное устройство, 2 – ротаметр, 3 – высоковольтный источник питания, 4 – сосуд с параформальдегидом, 5 – поглотительный сосуд с дистиллированной водой

Для того, чтобы оценить кратности резервирования системы, в работе определялась $P_{сист}$, которая являлась теоретической для большинства элементов и оценивалась для очистной установки, состоявшей из 3 элементов: системы подачи воздуха ($P_1 = 0,99$), системы питания (отказ трансформатора ($P_2 = 0,99$), системы генерации активных частиц (реактор с ДБР (P_3 определялась экспериментальным путём)). Время, используемое для оценки вероятности безотказной работы ячеек, составляло 8 ч (480 мин). И, поскольку, в нормативной документации и литературе отсутствуют требования к индивидуальным и системным P технических средств, то для сравнения, в качестве опорного значения P для резервирования выбрано 0,99.

Пример оценки вероятности снижения степени превращения формальдегида в системе с ДБР при очистке воздуха (в течение 480 мин) с использованием структурной схемы надёжности функционирования аппарата для очистки воздуха с последовательным соединением:



P_1 – система подачи воздуха (расходомер), P_2 – система питания, P_3 – система генерации активных частиц в ДБР

1. Расчёт отказа системы при измерении потока воздуха (отказ расходомера): $\lambda = 2,18 \cdot 10^{-2} \text{ год}^{-1}$. Зная интенсивность отказа [4] для показательного распределения, то вероятность отказа составит: $P_1 = e^{-\lambda t} = e^{-0,0218 \cdot 0,0009} = 0,9999$.

2. Расчёт отказа системы питания: $\lambda = 1 \cdot 10^{-6} \text{ год}^{-1}$. По интенсивности отказов [5] вероятность безотказной работы $P_2 = e^{-\lambda t} = e^{-0,000001 \cdot 0,0009 \cdot 10} = 0,9999$.

3. Оценка отказа системы генерации активных частиц в ДБР. Чтобы определить вероятность отказа разрядного устройства, воспользуемся табл.

$$P_{общ.} = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 = 0,97843 \cdot 0,99999 \cdot 0,9999 \cdot 0,9231 = 0,9229$$

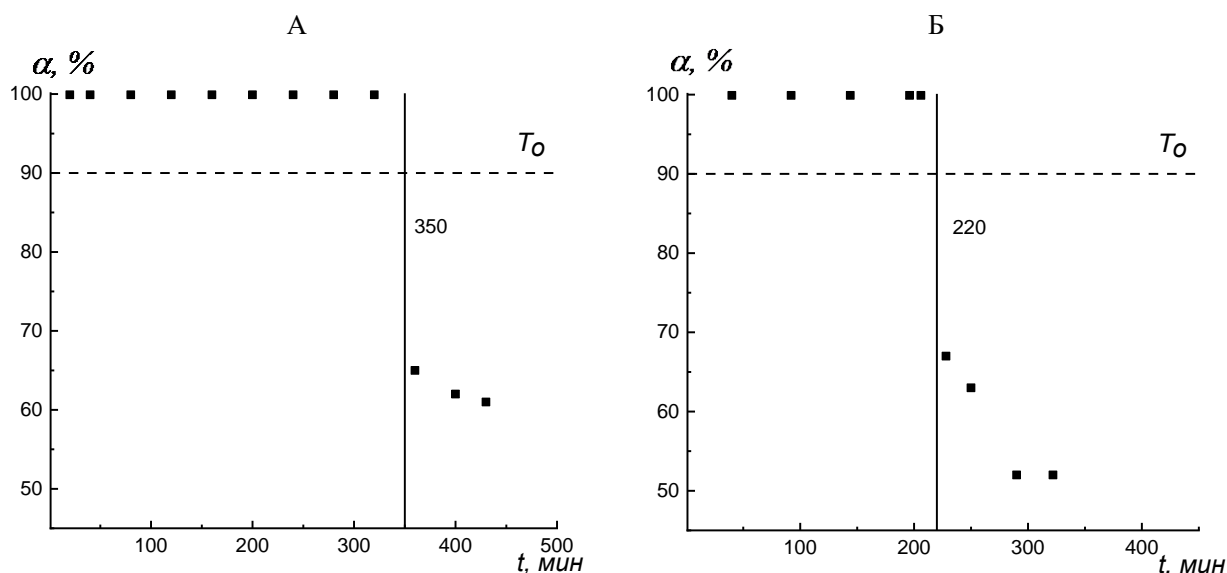
Результаты оценки показателей надёжности коаксиальной системы с ДБР представлены в табл. Из последнего видно, что материал неизолированного электрода в значительной степени влияет на выбранные надёжностные характеристики реактора. В частности, время снижения степени превращения формальдегида до 90 % при использовании Al или Ti электродов не превышало 360 мин., при этом применение НС в качестве неизолированного электрода позволило достигнуть значения наработки, превышающего 6000 мин. Несмотря на то, что реального отказа в случае с НС не произошло, в сравнении с Al и Ti (рис. 1), применение первого электрода до достижения фактического T_o в значительной степени позволяет улучшить надёжностные показатели реактора.

Исходя из описанного выше, для соответствия требуемому значению P , система генерации активных частиц (ячейка ДБР с электродами из Al , Ti и НС) должна быть прорезервирована, 40 ($m=39$), 11 ($m=10$) и 2 раза ($m=1$) соответственно. При этом, систему очистки воздуха от формальдегида (с начальными концентрациями 30 и 10 мг/м³), состоящую из 3 элементов, необходимо прорезервировать всего 1 раз ($m=1$) – для достижения $P_{сист} = 0,99$.

Следует отметить, что относительно низкие значения T_o для ячейки с ДБР в присутствии электродов из Al или Ti , вероятно, обусловлено присутствием конденсированной фазы, образующейся в результате воздействия активных частиц плазмы на молекулы формальдегида. При этом, отсутствие образования конденсированной фазы, по-видимому, обуславливает высокое значение снижения степени превращения в системе с электродом из НС.

Таблица. Надёжностные характеристики реактора ДБР

Показатели	Материал электрода		
	Ti	Al	HC
	C_o , мг/м ³		
	30		10
Наработка на отказ (T_o), мин	220	350	6000
Время восстановления (T_e), мин	55	55	55
Коэффициент готовности (K_z)	0,80	0,86	0,99
Вероятность безотказной работы элемента системы (P_3)	0,11	0,25	0,92
Количество ячеек с ДБР для резервирования, шт.	40	11	2

Рис. 1. Степень превращения (α) формальдегида ($C_o = 30$ мг/м³) от времени работы ячейки с ДБР в присутствии Al (а) и Ti (б) при $\tau = 16,4$ с (1,5 см³/с) и $W = 0,04$ Вт/см³

Список литературы

1. ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли формальдегида в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом с хромотроповой кислотой. М.: ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия», 2005. 18 с.

2. Острейковский, В.А. Теория надежности. -М.: Высшая школа, 2003. - 463 с.

3. Ефимов, А.Е. Надёжность очистки воздуха от паров муравьиной кислоты в реакторе с диэлектрическим барьерным разрядом / А.Е. Ефимов, А.Г. Бубнов // Российский журнал прикладной экологии. 2022. № 3. С. 43–49. DOI: 10.24852/2411-7374.2022.3.44.50.

4. Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем. -М.: Химия, 2002. -608 с.

5. Белов, П.Г. Управление рисками, системный анализ и моделирование. Том 2. - М.: Изд.-во Юрайт, 2015. - 460 с.

Жилкина П.Е., Миронова М.Д., Исаева А.С., Сергеев Е.Е., Суясов Н.А.

Влияние окислительного стресса на рост сообщества метанооксиляющих бактерий на основе *Methylococcus capsulatus*

Жилкина Полина Евгеньевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: polinazhilkina4@gmail.com

Миронова Мария Дмитриевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Исаева Анастасия Сергеевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Сергеев Егор Евгеньевич, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

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

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

*В данной статье рассматривается влияние окислительного стресса на сообщество метанооксиляющих бактерий. Описана динамика роста сообщества на основе *Methylococcus capsulatus* при различных концентрациях пероксида водорода. Исследован эффект высоких и низких концентраций пероксида на скорость роста биомассы.*

Ключевые слова: метанотрофы, сообщество метанооксиляющих бактерий, окислительный стресс.

INFLUENCE OF OXIDATIVE STRESS ON THE GROWTH OF THE COMMUNITY OF OF METHANOXIDIZING BACTERIA BASED ON METHYLOCOCCUS CAPSULATUS

Zhilkina Polina Evgenievna, Mironova Maria Dmitrievna, Isayeva Anastasia Sergeevna, Sergeev Egor Evgenievich, Suyasov Nikolay Alexandrovich

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

*This article discusses the impact of oxidative stress on the community of methane-oxidizing bacteria. The growth dynamics of a community based on *Methylococcus capsulatus* at various concentrations of hydrogen peroxide is described. The effect of high and low peroxide concentrations on the biomass growth rate was studied.*

Keywords: methanotrophs, methane-oxidizing consortia, oxidative stress

Метанотрофные бактерии – бактерии, отличительной способностью которых является использование метана в качестве единственного источника углерода и энергии. [1].

Основное применение метанотрофы находят в производстве одноклеточного белка, но помимо этого они вырабатывают довольно широкий спектр продуктов, которыми могут являться компоненты для применения в нанотехнологии (поверхностные слои), растворимые метаболиты (метанол, формальдегид, органические кислоты, и эктоин), липиды (пищевые добавки), и витамин B12, используя метан в качестве источника углерода. Они могут быть генетически модифицированы для получения новых соединений, таких как каротиноиды или фарнезен [2].

Использование метана для получения белка одноклеточных обладает определенными преимуществами по сравнению с жидкими углеводородами:

- высокая чистота;
- растворимость в воде;
- обладает хорошей транспортабельностью;
- возможно получать готовый продукт без добавочных стадий его очистки от субстрата [3, 7].

Изучение метанотрофов показало, что бактериальная биомасса содержит незаменимые аминокислоты и многие витамины.

Микробный белок гаприн – бактериальная биомасса, полученная из природного газа. Содержание белка в гаприне может достигать 75-79%. По составу гаприн представляет собой белковый продукт, насыщенный витаминами группы В, а также аминокислотами и микроэлементами.

Метанотрофные бактерии в благоприятных условиях активно наращивают биомассу,

перерабатывая природный газ. Одним из часто используемых и наиболее изученных микроорганизмов для получения биомассы на природном газе является *Methylococcus capsulatus*. В мире кормовых белков из бактерий и газа получение биомассы метанооксиляющих бактерий является растущим сегментом рынка с большим потенциалом.

В процессе культивирования довольно часто микроорганизмы испытывают стресс, и довольно важным является способность микроорганизмов переносить его без потери качества продукта и снижения ростовых характеристик.

Стресс — это неспецифическая реакция организма, которая направлена на формирование повышенной резистентности и адаптации в ответ на изменяющиеся условия и неблагоприятные воздействия внешней среды.

Одним из видов стресса является окислительный стресс. Под окислительным стрессом понимают, в частности, образование активных форм кислорода и свободных радикалов, которые обладают высокой реакционной способностью. Такие формы веществ могут вступать в реакцию с компонентами окружающей среды, окисляя их, что приводит к повреждению клеток микроорганизмов или их гибели.

Но также можно сказать, что малый окислительный стресс может приводить к улучшению производительности и увеличению скорости роста биомассы метанооксиляющих бактерий.

Данный подход позволяет мобилизовать адаптивные ресурсы микроорганизмов на уровне стимуляции их метаболизма. В результате микроорганизмы становятся более устойчивы к подобным воздействиям, что может проявляться в способности потреблять тяжело

усваиваемый субстрат или сверх синтезе метаболитов, а также в повышении активности роста [5].

В качестве фактора окислительного стресса используют воздействие пероксидом водорода. Такое воздействие моделирует реальные условия пребывания культуры микроорганизмов в неблагоприятных условиях среды культивирования, а также выступает фактором отбора, направленного на селекцию и адаптацию более активной популяции микроорганизмов [4].

Таким образом, окислительный стресс потенциально может быть использован для улучшения эффективности культивирования.

Экспериментальная часть

Культивирование вели в колбах с номинальным объемом 500 мл на среде №4 с добавлением солей $MgSO_4 - 0,1$ г/л, $(NH_4)_2SO_4 - 0,3$ г/л.

С целью определения влияния окислительного стресса пероксид водорода, концентрация которого в серии опытных образцов варьировалась от $3 \cdot 10^{-4}$ г/л до 10^{-7} г/мл, вносили в колбу перед началом культивирования.

Оптическую плотность определяли турбидометрическим методом.

В статье представлены полученные графики.

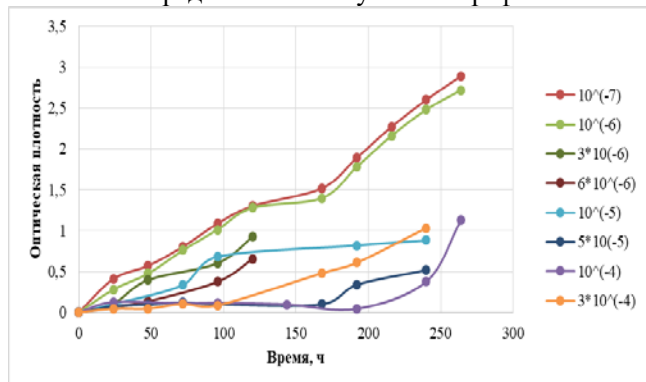


Рис. 1. Зависимость динамики роста от концентрации перекиси водорода

Как видно из полученных за период культивирования данных, активный рост наблюдался у биомассы, культивируемой с добавлением концентраций 10^{-6} г/мл и 10^{-7} г/мл, оптическая плотность при этом достигала значений, примерно равных 2,7 и 2,9. При внесении больших концентраций было отмечено падение скорости роста, с значениями оптической плотности, не превышающими 1,3. Наиболее низкая скорость роста и наиболее длительный период адаптации наблюдался у биомассы, культивируемой на среде, содержащей 10^{-4} г/мл H_2O_2 .

Для более подробного изучения влияния низких концентраций перекиси на рост биомассы было проведено сравнение роста на среде с добавлением 10^{-5} г/мл, 10^{-6} г/мл 10^{-7} г/мл H_2O_2 и среде, в которой перекись водорода отсутствовала.

При отсутствии в среде H_2O_2 наблюдался стабильный рост исследуемого сообщества, о чем свидетельствует постепенное увеличение оптической плотности. При культивировании биомассы на среде, содержащей перекись водорода в концентрациях 10^{-6} г/мл и 10^{-7} г/мл можно было заметить увеличение

скорости роста с небольшими флуктуациями, что может являться признаком активации культуры в условиях стресса. Наиболее активный рост наблюдался у биомассы, культивируемой на среде с концентрацией H_2O_2 10^{-7} г/мл. Однако, при добавлении больших концентраций перекиси происходило резкое снижение скорости роста. Полученную зависимость можно объяснить угнетением роста культуры под действием окислительного стресса.

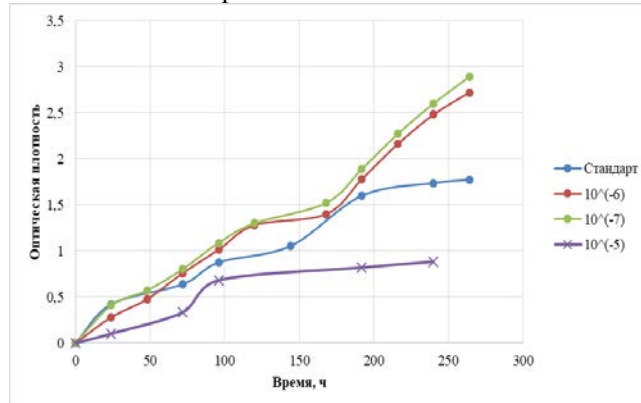


Рис. 2. Сравнение роста культуры без перекиси водорода и с ее разными концентрациями

Таким образом, в ходе изучения влияния окислительного стресса на сообщество метанооксиляющих бактерий было установлено, что наиболее активный рост наблюдался у биомассы, культивируемой на среде с добавлением 10^{-7} г/мл пероксида водорода, в то время как при добавлении концентраций 10^{-5} г/мл и выше происходило угнетение роста.

Список литературы

1. Kalyuzhnaya, M. G., Gomez, O. A., & Murrell, J. C. (2019). The Methane-Oxidizing Bacteria (Methanotrophs). Taxonomy, Genomics and Ecophysiology of Hydrocarbon-Degrading Microbes, 245–278.
2. Strong, P. J., Xie, S., & Clarke, W. P. (2015). Methane as a Resource: Can the Methanotrophs Add Value? Environmental Science & Technology, 49(7), 4001–4018.
3. Технологические инновации и научные открытия / Сборник трудов по материалам VII Международного конкурса научно-исследовательских работ. – Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2021. – 64 с.
4. Патент № 2728345 С1 Российская Федерация. Штамм *Methylococcus capsulatus* ВКПМ В-13479 - продуцент микробной белковой массы, устойчивый к агрессивной среде: опубл. 29.07.2020 / Н. Б. Пыстина, А. З. Шайхутдинов, В. А. Семенова [и др.]; заявитель Публичное акционерное общество "Газпром".
5. Окислительный стресс как способ повышения биосинтеза каротиноидов дрожжей рода *Rhodotorula* / О. П. Червякова, П. В. Симагина, М. И. Макарова, Н. А. Суясов // Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы международного форума. Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Русские Экспо Дни Групп", 2018. – С. 634–636.
6. Продукты микробного синтеза в решении проблемы белкового дефицита. С. Н. Белик, Е. В. Моргуль, В. В. Крючкова, З. Е. Аветисян.

УДК 577.114.7: 577.181.6

Жиляева М.А., Красноштанова А.А.

Исследование экстракции белковых фракций из нутовой муки

Жиляева Марина Аркадьевна, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: zhilyaevama@icloud.com

Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

e-mail: aak28@yandex.ru

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

Нутовая мука, содержащая до 20 % белка по массе, является ценным сырьем для получения белковых продуктов. В данной статье приведено исследование экстракции белковых фракций из нутовой муки и подбор наилучших условий для экстракции проламинов и альбуминов. Подобраны условия экстракции, позволяющие достичь выхода проламинов 8,8%, а альбуминов и глобулинов - 90,6% от содержания сырого протеина в муке.

Ключевые слова: нутовая мука, белок, проламины, альбумины, экстракция.

STUDY OF THE EXTRACTION OF PROTEIN FRACTIONS FROM CHARM FLOUR

Zhilyaeva Marina Arkadievna, Krasnoshtanova Alla Albertovna.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

Chickpea flour, containing up to 20% protein by weight, is a valuable raw material for the production of protein products. This article presents a study of the extraction of protein fractions from chickpea flour and the selection of the best conditions for the extraction of prolamins and albumins. Extraction conditions were selected to achieve the yield of prolamins of 8.8%, and albumins and globulins - 90.6% of the crude protein content in flour.

Keywords: chickpea flour, protein, prolamins, albumins, extraction.

Введение

С увеличением численности населения планеты растет также потребность в полноценном белковом питании. Данные ВОЗ свидетельствуют о том, что сейчас дефицит белков испытывают около 1/3 населения Земли [1]. В настоящее время в России возрос интерес к белку зернобобовых культур, который используется в пищевых продуктах, что обусловлено его высокой питательной ценностью и низкой стоимостью по сравнению с другими видами кормов [2]. Белковые гороховые концентраты и изоляты в нашей стране преимущественно импортные, они используются для производства хлебобулочных изделий, макаронных изделий из натурального молока или йогурта, продуктов детского питания и т. д. Технология концентрированных форм растительного белка с высокой биологической ценностью и функциональными свойствами актуальна [3]. Чтобы устранить дефицит белков в рационе человека и животных как альтернативу полимерам животного происхождения разрабатывают современные способы выделения белковых препаратов из различных видов растительного сырья, например, зернобобовых культур (гороха или нута) с использованием современных физико-химических и биотехнологических приемов.

Нут - важная сельскохозяйственная культура, которая служит источником белка для человека и животных в форме семян или продуктов их переработки. По химическому составу для нутовой муки характерно преобладание крахмальной (36,7 %) и белковой (23 %) фракций. Массовая доля жира - 4,6%, золы - 3,1 %. Также нутовая мука в своем составе содержит: β -каротин - 0,06 г/100 г, белка - 30 %, жира - 4,4 %, гемицеллюлозы - 4,4 %, массовую долю

безазотистых экстрактивных веществ - 57,9 %. Преобладающими фракциями белков нута являются альбумины и глобулины (суммарное содержание - около 97 %); содержание проламинов составляет 0,3-1,3 %, глютелинов - 1,6-2 %. Трипсин-ингибирующая активность нута - 2,23-5,56 мг/г. Аминокислотный состав нутовой муки позволяет говорить о ее высокой биологической ценности (аминокислотный скор (АС), г/100 г по лизину: 7,17; триптофану: 0,92) [4, 5].

Области применения белковых изолятов нутовой муки обширны и с каждым днем число направлений использования нута растет. Созданы новые виды сахаристых кондитерских изделий с добавлением термообработанной нутовой муки [6]; запатентованы композиции ингредиентов для получения икры овощной, рецептуры соусов с добавками продуктов переработки зерна нута, что позволяет отнести их к группе специализированных пищевых продуктов с низким содержанием глютена [7]. Для приготовления комбинированных мясных паштетов используются пюре из зерна нута (в количестве 25%) вместо основного мяса и растительные масла в качестве заменителя животного жира. Это позволяет уменьшить массовую долю жирной кислоты в продуктах питания, повысить количество полиненасыщенных жирных кислот для физиологической ценности [8]. С помощью добавления нутовой муки в рецептуры сахаристых восточных кондитерских изделий типа мягких конфет, которые готовятся из сахара, можно увеличить срок хранения готового продукта [9]. Установлено, что применение белкового изолята для получения майонезов и майонезных соусов способствует увеличению вязкости продуктов с низким содержанием холестерина. Это позволяет снизить содержание основного эмульгирующего компонента

(яичного порошка) их рецептуры и получить продукт с пониженным содержанием холестерина [10]. В результате был получен продукт с пониженным содержанием жира.

Целью исследования был подбор условий экстракции проламинов и альбуминов из нутовой муки.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служила нутовая мука производства ООО «Агрокомбинат Тамбовкрахмал», содержащая 15,4% сырого протеина, измеренного методом Кьельдаля. Содержание белка в экстрактах определяли с помощью биуретового и микробиуретового метода [11]. Перед экстракцией белка проводили отмывку муки от крахмала по методу, описанному в работе [12], с последующим ее высушиванием на воздухе. Сухую отмывку муку измельчали до однородного порошка в ступке.

На первом этапе исследования стояла задача подобрать условия для экстракции проламинов. Экстракцию проводили 96%-м раствором этанола, поскольку проламины хорошо растворимы в спиртах. Сначала определяли наилучший гидромодуль экстрагента, который варьировали от 2 до 10. Процесс экстракции осуществляли в течение 1,5 ч при непрерывном перемешивании суспензии при 50°C. По окончании экстракции биомассу муки отделяли центрифугированием при 6500 об/мин в течение 5 мин. В полученных экстрактах определяли концентрацию белка микробиуретовым методом и рассчитывали его выход по отношению к содержанию сырого протеина к его содержанию в отмывке. Результаты эксперимента приведены на рис. 1.

Результаты анализа показали, что при разных гидромодулях этилового спирта выход белка меняется незначительно. Максимальный выход, равный 8,8 %, наблюдается при гидромодуле равном 10.

Затем подбирали наилучшую температуру процесса. Экстракцию проводили 96%-м раствором этанола с гидромодулем 10 в интервале температур от 40 до 60°C в течение 180 минут. На рис. 2 представлены полученные экспериментальные данные.

По полученным данным видно, что выход белков снижается при температурах выше 50°C, что обусловлено возможной деструкцией белка.

Следующий этап работы был посвящен исследованию динамики процесса экстракции проламинов. Экстракцию проводили 96%-й раствором этанола с гидромодулем 10 при температуре 50°C с перемешиванием вручную. На рис. 3 представлены полученные экспериментальные данные.

Экстракцию проводили в течение 3 часов, и, согласно графику, до момента времени 1,5 ч происходило увеличение выхода проламинов. Увеличение продолжительности экстракции более 1,5 часов приводит к их уменьшению вследствие распада до низкомолекулярных пептидов. Максимальная концентрация белка в растворе при времени экстракции 1,5 ч составила 1,36 г/л. Итак, наиболее эффективный режим для экстракции проламинов из

нутовой муки: гидромодуль 10 при температуре 50°C и в течение 1,5 часов.

Следующим шагом был подбор условий экстракции альбуминов из твердого остатка, полученного после экстракции проламинов. В качестве экстрагента, согласно литературным данным, использовали 1%-й раствор хлорида натрия. Сначала, как и в случае проламинов, подбирали гидромодуль экстрагента, который варьировали от 6 до 12. Экстракцию проводили при 50°C в течение 1,5 ч. На рис. 4 приведены результаты эксперимента.

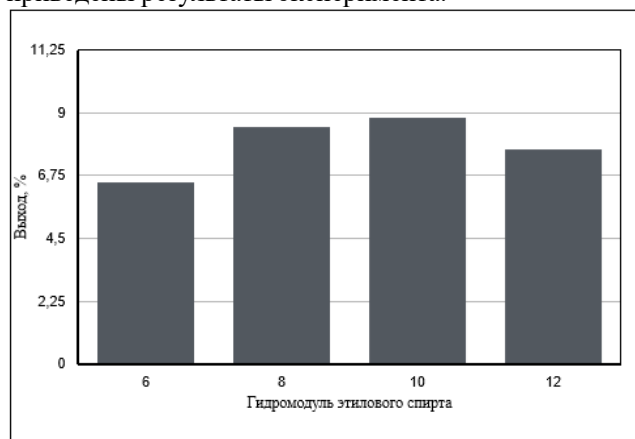


Рис. 1. Зависимость выхода проламинов от гидромодуля этилового спирта

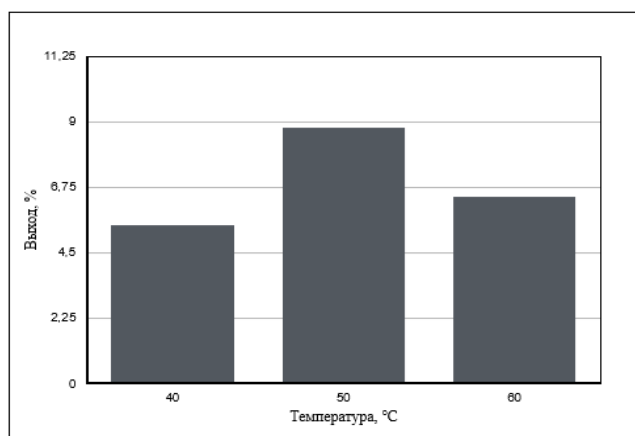


Рис. 2. Зависимость выхода проламинов от температуры экстракции.

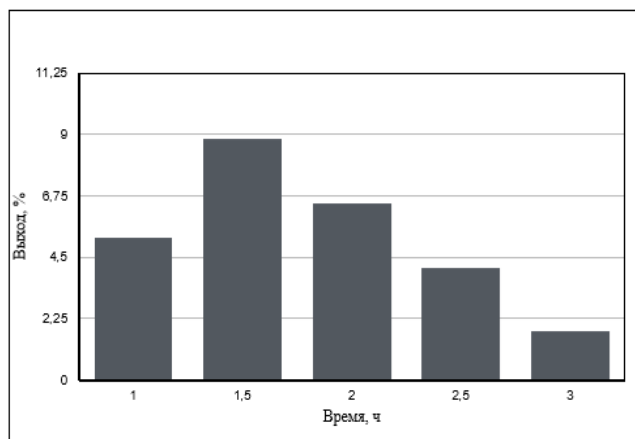


Рис. 3 Зависимость выхода проламинов от времени экстракции

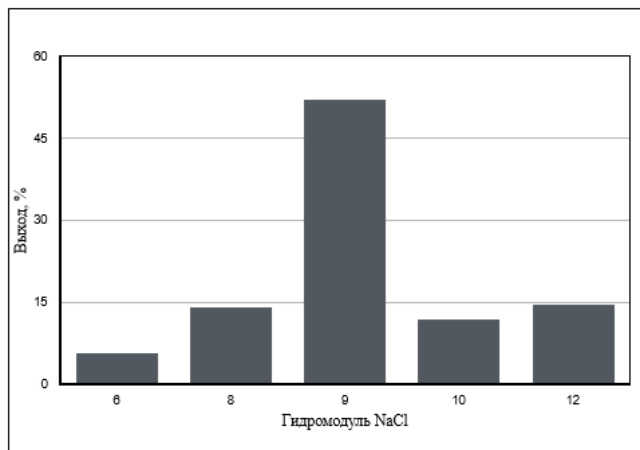


Рис. 4. Зависимость выхода альбуминов от гидрофильного модуля 1%-го раствора хлорида натрия

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что эффективность экстракции альбуминов резко повышается при гидрофильном модуле равном 9 и затем падает. При этом достигается максимальный выход альбуминов, равный 52,1%.

Следующим этапом исследования было изучение влияния температуры на процесс экстракции альбуминов 1% раствором хлорида натрия. Исследования проводили в интервале температур 40-80°C. Экспериментальные данные приведены на рис.5.

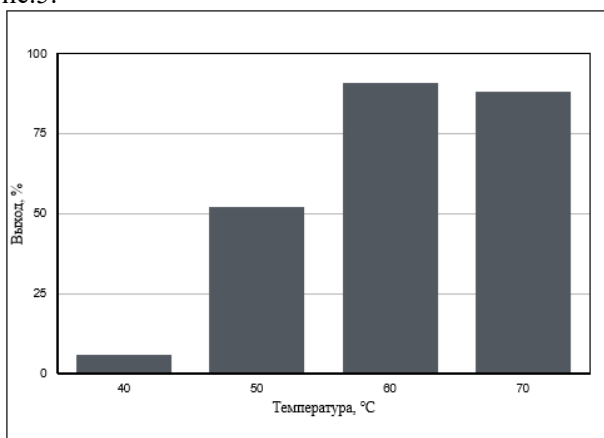


Рис. 5. Зависимость выхода альбуминов от температуры экстракции

Анализ полученных результатов показывает, что выход альбуминов растет с повышением температуры до 60°C, при 70°C он остается практически неизменным. При температуре 80°C белок разрушился с образованием неразделяемой суспензии. Таким образом, при 60°C достигается наибольшая концентрация альбуминов в растворе равная 16,2 г/л, что соответствует выходу 90% от содержания сырого протеина.

На заключительном этапе работы подбирали время проведения экстракции, которую проводили при ранее подобранных гидрофильном модуле и температуре. Экстракцию проводили в течение 3 ч с периодическим отбором проб, в которых после отделения твердой фазы определяли содержание белка биуретовым методом и

рассчитывали его выход по отношению к сырому протеину. На рис. 6 представлены полученные экспериментальные данные.

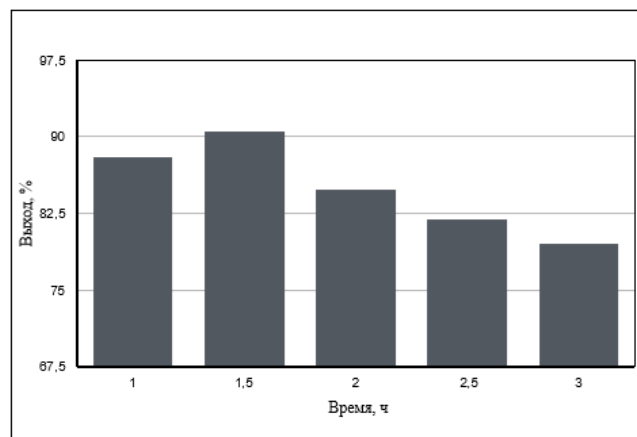


Рис. 6. Зависимость выхода альбуминов от времени экстракции

На основании полученных результатов видно, что при увеличении времени экстракции свыше 1,5 часов ее эффективность снижается. Таким образом, продолжительность экстракции 1,5 ч является наилучшей. При этом максимальный выход белка составил 90,6%.

Заключение

По результатам исследования были подобраны наилучшие условия выделения проламинов: температура – 50°C, гидрофильный модуль 96%-го этилового спирта - 10 и время - 1,5 ч. Однако из-за низкого содержания этой фракции белков в муке (8,8%) выделение этих фракций белка нецелесообразно. Для экстракции альбуминов наилучшими условиями являются температура - 60°C, гидрофильный модуль – 9 и время - 1,5 ч. В результате выход белка составил 91% от общего содержания сырого протеина в муке, поэтому можно предположить, что произошло совместное выделение альбуминовой и глобулиновой фракции. Для их дальнейшего разделения предполагается использовать осаждение глобулинов в изоэлектрической точке. После отделения осадка глобулинов альбумины предполагается осаждать из супернатанта этиловым спиртом. Подбор режимов этих технологических операций и будет предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. FAO/WHO (2018). Driving commitment for nutrition within the UN Decade of Action on Nutrition: policy brief. Geneva: WHO.
2. Pruter, T. (2018). Alternative crops for a traditional potato starch producer 69th Starch Convention in Detmold, Germany.
3. Куликов, Д.С., Колпакова, В.В., Уланова, Р.В., Чумкина, Л.В., Бессонов, В.В. (2020). Биологическая переработка зерна гороха с получением пищевых и кормовых белковых концентратов. Биотехнология, 36(4), 49-58. <https://doi.org/10.21519/0234-2758-2020-36-4-49-58>

4. Шарипова, Т.В. Перспективы использования зернобобовой культуры нут в производстве мясорастительных продуктов для геродиетического питания / Т.В. Шарипова, Н.М. Мандро // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2012. – №12(98). – С. 102-106.
5. Тырсин Ю.А., Казанцева И.Л. Перспективы использования продуктов переработки нута в безглютеновой диете. Вопросы детской диетологии. 2015. Т. 13. № 1. С. 5-10.
6. Казанцева И.Л. Влагодерживающие агенты в технологии сахаристых кондитерских изделий / И.Л. Казанцева, Л.Ф. Рамазаева, А.К. Жукушева // Сб. матер. Межд. науч.-практич. конф. «Инновационные технологии продуктов здорового питания, их качество и безопасность». – Алматы: АТУ, 2010. – С. 46-48.
7. Казанцева И.Л. Использование нутовой муки в рецептуре овощных соусов с низким содержанием глютена / Ю.А. Тырсин, И.Л. Казанцева, И.В. Тимофеев // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. – №4. – С. 42-46.
8. Казанцева И.Л. Влияние добавки из семян нута на органолептические и физико-химические показатели мясорастительных консервов / Л.Ф. Рамазаева, И.Л. Казанцева // Известия вузов. Пищевая технология. – 2010. – №2-3. – С. 28-30.
9. Казанцева И.Л. Восточные сладости с добавкой нутовой муки / Ю.А. Тырсин, Н.А. Поткин, И.Л. Казанцева, Л.Ф. Рамазаева // Кондитерское производство. – 2013. – № 1. – С. 24-27.
10. 44. Казанцева И.Л. Использование белкового изолята из нута в технологии майонезов / И.Л. Казанцева, Л.Ф. Рамазаева, Н.В. Воробьева // Сб. матер. Межд. науч.-практич. конф. «Инновационные технологии продуктов здорового питания, их качество и безопасность». – Алматы: АТУ, 2011. – С. 50-53.
11. Шульц Л. В., Красноштанова А. А. Оптимизация процесса экстракции белка из кукурузной муки //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV. – 2020. – С. 19
12. Белодед А.В. Химия биологически активных соединений. Практикум: учебное пособие/ А. В. Белодед. - М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 87: а-ил.- Библиогр.: с. 87. – 2017.

УДК 669.793, 542.06

Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н.

Оценка возможности выделения соединений скандия в процессе соосаждения из фторидных растворов

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

Сергей Сергеевич Галактионов smeta85@yandex.ru

Александр Николаевич Краснощеков Krasnoshekov81@mail.ru.

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

Извлечение скандия – сложный и многостадийный процесс. Существует несколько технологических схем получения скандия из множества источников сырья. Одним из наиболее перспективных источников для добычи соединений скандия является диопсид – материал группы пироксенов. В качестве наиболее используемых экстрагентов применяют растворы Ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты и трибутилфосфата в керосине или твердые экстрагенты на их основе. В рамках работы предложена технология реэкстракции соединений скандия с поверхности твердых экстрагентов с использованием бинарной смеси фторида и сульфата аммония. Для выделения соединений скандия из фторидных растворов были использованы оксиды кальция и магния. Доказано, что сочетание процессов реэкстракции и оксидного соосаждения позволяет извлекать соединения скандия из раствора с эффективностью до 95 %.

Ключевые слова: диопсид, скандий, реэкстракция, твердый экстрагент, соосаждение

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF ISOLATION OF SCANDIUM COMPOUNDS DURING CODEPOSITION FROM FLUORIDE SOLUTIONS

Zaytseva A. D., Galaktionov S. S., Krasnoshekov A. N.

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

The extraction of scandium is a complex and multi-stage process. There are several technological schemes for obtaining scandium from many sources of raw materials. One of the most promising sources for the extraction of scandium compounds is diopside, a material of the pyroxene group. As the most used extractants, solutions of Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid and tributyl phosphate in kerosene or solid extractants based on them are used. Within the framework of the work, a technology was proposed for the re-extraction of scandium compounds from the surface of solid extractants using a binary mixture of fluoride and ammonium sulfate. Calcium and magnesium oxides were used to isolate scandium compounds from fluoride solutions. It has been proven that the combination of stripping and oxide co-precipitation processes makes it possible to extract scandium compounds from solution with an efficiency of up to 95%.

Keywords: diopside, scandium, re-extraction, solid extractants, coprecipitation

Введение

На сегодняшний день объемы промышленных производств постоянно возрастают, в результате чего все актуальнее становится вопрос повышения качества и эффективности технологий производства различной продукции. Стремительный рост промышленности и необходимость применения новых высокоэффективных материалов диктует спрос на редкие и рассеянные металлы. Одним из наиболее ярких примеров широко востребованных металлов применяемых для повышения эксплуатационных свойств различных материалов является скандий. Добавка скандия в количестве порядка 1 % значительно улучшает эксплуатационные характеристики алюминиевых сплавов [1-2].

Скандий содержится более чем в 200 минералах, но при этом лишь 5 из них можно использовать для извлечения относительно недорогого металла. Основными источниками получения рассеянных металлов являются минеральные источники, такие как: монацит (для цериевой группы), бастнезит, эвксенит (один из главных источников иттриевой группы) и т.д. [3].

Сегодня извлечение скандия из руды является сложным и многостадийным процессом. Основной фактор, который усложняет процесс — это малое содержание извлекаемого металла в добываемой руде. В результате увеличения объемов перерабатываемой руды происходит увеличение стоимости процесса добычи и, как следствие, увеличение рыночной стоимости производимого металла. Одним из возможных способов снижения стоимости производства является комплексное использование сырья, благодаря чему появляется возможность получения вторичных крупнотоннажных продуктов.

В настоящее время существует несколько технологий извлечения скандия из различного вида природного и техногенного сырья. Ключевой операцией добычи скандия является экстракционное и сорбционное извлечения из различного рода кислых растворов [4-6]. После извлечения Sc проводят процесс реэкстракции или десорбции металла и сопутствующих элементов, затем процесс осаждения, разделения и перечистки с получением скандиевого концентрата [7].

В рамках проделанной работы проведена оценка возможности извлечения соединений скандия из

серноокислых растворов переработки диопсида с использованием твердофазной экстракции смесью Ди (2-этилгексил) фосфорной кислоты и трибутилфосфата (далее ТВЭКС) [8] с последующей реэкстракцией смесью фторида и сульфата аммония и осаждением оксидами кальция и/или магния.[9].

Экспериментальная часть

В рамках ранее проделанной работы было установлено, что твердые экстрагенты (импрегнаты), полученные пропиткой макропористых углей смесью Д2ЭГФК/ТБФ с высокой селективностью извлекают из раствора до 99 % скандия. Предельная концентрация соединений скандия в импрегнате при экстракции из серноокислого раствора вскрытия диопсида составляла 2 г/л.

Процессе реэкстракции соединений скандия с поверхности импрегната проводили 8 %-ным раствором бифторида аммония с добавкой 100 г/л сульфата аммония. Аналогичная аммонийная смесь хорошо зарекомендовала себя в процессах реэкстракции скандия в процессах его извлечения из растворов подземного выщелачивания урана [8].

Реэкстракцию (десорбцию) проводили в динамическом режиме при линейной скорости пропускания раствора 2 м/ч. Результаты исследования эффективности реэкстракции скандия с помощью бинарной смеси аммонийных солей представлены на графике рисунок 1.

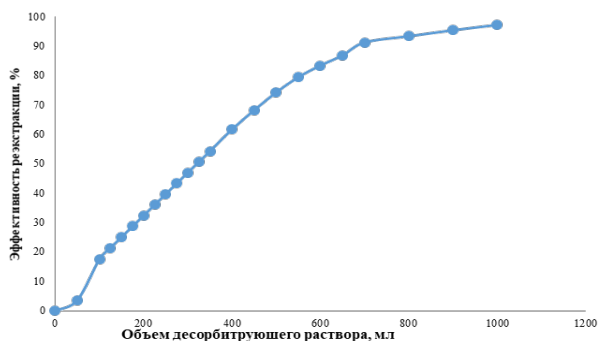


Рисунок 1. Реэкстракция скандия бинарной смесью аммонийных солей

Из представленных на графике рис. 1 данных, можно сделать вывод о том, что применение раствора бифторида аммония с добавкой сульфата аммония позволяет эффективно реэкстрагировать соединения скандия с поверхности импрегната. Эффективность реэкстракции описанной ранее смесью превысила 95%.

Для осаждения соединений скандия из фторидных растворов использовали оксиды кальция или магния. Образуются плохорасторимые фториды соответствующих металлов, вероятно, будут

адсорбировать на своей поверхности соединения скандия. Полученную смесь фторидов планируется направлять на перечистку или, при возможности, перерабатывать пирометаллургическим способом для получения чистых соединений скандия или скандийсодержащих сплавов (например алюминиевых).

В полученные скандий-фторидсодержащие растворы вносили навески оксидов кальция или магния и интенсивно перемешивали в течение 10 минут. Полученную смесь осаждали в течение 30 минут и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой на приборе «Спектроскай» анализировали остаточное содержание соединений скандия [10-11]. Полученные в результате эксперимента данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Эффективность выделения соединений скандия

Тип осадителя	Доза реагента осадителя, г	Эффективность осаждения, %
CaO	2,0	62
	3,0	84
	4,0	99
MgO	2,0	55
	3,0	78
	4,0	95

Из данных таблицы 1 видно, что применение осадителей на основе оксидов кальция или магния позволяет с высокой эффективностью (более 95 %) осаждать из фторидных растворов соединения скандия. Необходимо отметить, что соединения кальция в качестве осадителей были в среднем на 5 % эффективнее реагентов на основе соединений магния.

Заключение

Таким образом, предлагаемый способ получения концентрата скандия позволяет значительно повысить эффективность экстракции и осаждения соединений скандия из растворов, заменить дорогостоящие и дефицитные реагенты-осадители (оксалаты и пр.) на более дешевые оксидные. Модифицированная схема переработки диопсида с учетом полученных в рамках работы данных представлена на рис. 2.

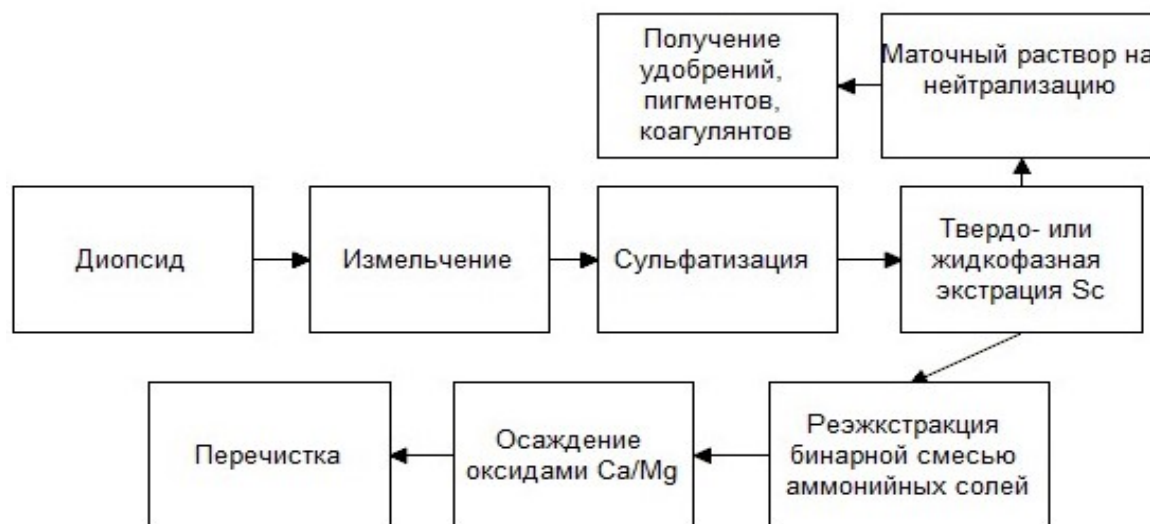


Рисунок 2. Схема переработки диопсида с получением скандиевого концентрата

Список используемой литературы

1. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М: Металлургия, 1987. 184 с.
2. Дмитренко В. П., Мануйлова Н.Б. Материаловедение в машиностроении // Инфра- М. 2017. С. 245-246.
3. Обзор рынка скандия в России и мире: аналит. обзор, сентябрь, 2019 / ООО «ИГ «Инфолайн». – М. – 2019. – С. 101.
4. Немцев А. С., Сибилев А. С., Смирнов А. В., Нечаев А. В., Шестаков С. В. Особенности извлечения скандия из гидролизных стоков титанового производства // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, 2018 (9), №1. С. 332-336.
5. Stepanov S.I., P'eiKh., Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Chekmarev A.M., Aung M.M. Use of Machining to Increase the Recovery of Scandium from refractory Silicate Raw Material // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018. -Vol . 52. No. 5.P. 973–977.
6. Smirnov, A. L., Titova, S. M., Rychkov, V. N., Bunkov, G. M., Semenishchev, V. S., Kirillov, E. V., ... Svirsky, I. A. Study of scandium and thorium sorption from uranium leach liquors. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2017. - № 312(2). – P. 277–283.
7. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч.2. Подред. К.А. Большакова. Учеб. Пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб.идоп. - М.: Высшая школа, 1976. - 360 с.
8. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе ДЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диопсида // Вестник Казанского технического университета. 2020, Т. 23, №.1, С. 64-68.
9. Кручинина Н. Е. Кузин Е. Н. Зайцева А. Д. Краснощеков А. Н. Галактионов С. С. «Способ получения скандиевого концентрата»: пат. Рос. Федерация. № 2781712; заявл. 17.05.2022; опубл. 17.10.2022
10. Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства // Черные металлы», 2022 № 10. С. 79 – 82/
11. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диопсид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд Москва 2019 .N 4.- С. 38-43.

УДК 661.183.2:66.092-97

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

Поглощение паров *n*-бутанола из потока воздуха активным углем на базе ископаемого сырья месторождения тиджит

Зо Е Наинг – к.т.н., докторант, e-mail: zawye7@mail.ru,

Нистратов Алексей Викторович - к.т.н., доцент,

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

*В статье раскрываются результаты аналитических исследований ископаемого угля месторождения Тиджит (Мьянма). Раскрываются результаты исследований процесса пиролиза данного сырья и активации водяным паром. Охарактеризованы побочные продукты названных стадий, кинетика и равновесие адсорбции полученными активными углями *n*-бутанола из его паровоздушных смесей.*

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

ABSORPTION OF N-BUTANOL VAPORS FROM THE AIR STREAM BY ACTIVATED CARBON BASED ON FOSSIL RAW MATERIALS OF THE TIGYIT DEPOSIT

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

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

*The article reveals the results of analytical studies of the fossil coal of the Tigyit deposit (Myanmar). The results of studies of the pyrolysis process of this raw material and activation by water vapor are disclosed. The by-products of these stages, the kinetics and the equilibrium of adsorption by the obtained active carbons of *n*-butanol from its vapor-air mixtures are characterized.*

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

Введение

Республика Союз Мьянма в настоящее время практически не располагает собственным производством активных углей [1], хотя ансамбль технологических и экологических проблем ее интенсивно развивающейся экономики обуславливает все возрастающую необходимость их использования. Доступность же этих адсорбентов существенно ограничена их значительными ценами на мировом рынке [2], что в условиях развивающихся стран вызывает целесообразность изыскания решения проблемы путем вовлечения в их производство собственных сырьевых источников в виде ископаемых углей и широкой номенклатуры крупнотоннажных растительных отходов деревообрабатывающих, сельскохозяйственных и пищевых производств [3].

Исследованиями авторов показана, в частности, возможность использования с названной целью добываемого в Мьянме открытым способом ископаемого угля месторождения Тиджит одним из наиболее традиционных путей переработки подобного сырья, заключающемся в дроблении его представительного образца, отсева из продукта измельчения определенной фракции, ее пиролизе и активации водяным паром полученного карбонизированного материала [4]. Ряд структурно-адсорбционных и технических показателей целевых продуктов обеих термических операций охарактеризован в работах [5].

Эксплуатационные свойства полученного активного угля в прикладных областях его возможного применения требуют экспериментальной оценки. Одной из таких областей является широкая сфера глубокой газоочистки [6], в рамках которой

данним адсорбентам принадлежит ведущая роль в решении, в частности, задач рекуперационного извлечения из газовых потоков и выбросов паров летучих органических растворителей (ЛОР) [7]. В этой связи в лабораторных условиях на проточной установке с пружинными весами Мак Бена [8] с использованием относительно безопасных паровоздушных смесей (ПВС) *n*-бутанола при комнатной температуре изучены кинетика и равновесие их поглощения образцом целевого продукта, полученного из названного сырья Мьянмы.

Указанный образец приготовлен пиролизом данного ископаемого угля (зерна фракции 3-5 мм, интенсивность нагревания 15 °С/мин до 800 °С, время изотермической выдержки при этой температуре 60 мин), активацией его карбонизата водяным паром (удельный расход пара 10 г на 1 г целевого продукта, интенсивность нагревания 10 °С/мин до 900 °С, длительность изотермической выдержки 30 мин) и высевом товарного продукта в виде зерен фракции 1-2 мм.

Кинетику поглощения паров *n*-бутанола этим адсорбентом из потока ПВС, подаваемой в реактор с удельным расходом 2,5 л/(мин·см²) с целью подавления влияния на процессы адсорбции фактора внешней диффузии [9].

Экспериментальная часть

Исследования процессов пиролиза сырья в виде зерен размером 3-5 мм выполнены на установке лабораторного масштаба, оснащенной стальным трубчатым реактором, размещенным в вертикальной цилиндрической электропечи, и средствами контроля обеспечиваемой в нем температуры и управления ею, в области варьирования скоростей нагревания 5-20 °С/мин, предельных температур 650-850 °С и времени

выдержки при этих температурах 30-90 мин. Показатели карбонизированных продуктов оценены путем установления величин выхода, суммарной пористости по воде (V_{Σ}), объемов сорбирующих пор (V_s) по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, а также значений поглощения йода (I_2) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов в зависимости от изменяемого параметра пиролиза при прочих идентичных условиях этого процесса. Совокупностью полученных результатов констатируется, что целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 15 °С/мин, 800 °С и 60 мин, соответственно. Карбонизированный в этих условиях остаток характеризуют выход 39 %, величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O, CCl_4, C_6H_6 , поглощения I_2 и МГ, составляющие соответственно 0,23, 0,12, 0,08, 0,07 cm^3/g , 311 и 260 mg/g .

При изучении описанным выше способом процесса активации такого карбонизированного остатка водяным паром в интервале удельных его расходов 5-15 г на 1 г целевого продукта, интенсивностей нагревания 5-15°С/мин, предельных температур 750-950 °С и времени выдержки при этих температурах 0-60 мин выявлено, что рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают удельный расход пара 10 г/г, интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 10 °С/мин, 900 °С и 30 мин, соответственно. Целевой продукт, образовавшийся в этих условиях, характеризуют выход к указанному карбонизату 52

%, величины V_{Σ} и V_s по парам H_2O, CCl_4, C_6H_6 , поглощения I_2 и МГ, составляющие соответственно 1,75, 0,27, 0,47, 0,39 cm^3/g , 610 и 263 mg/g .

Результаты изучения кинетики адсорбции паров н-бутанола из его паровоздушных смесей при 20 °С активным углем паровой активации характеризуют данные рис. 1.

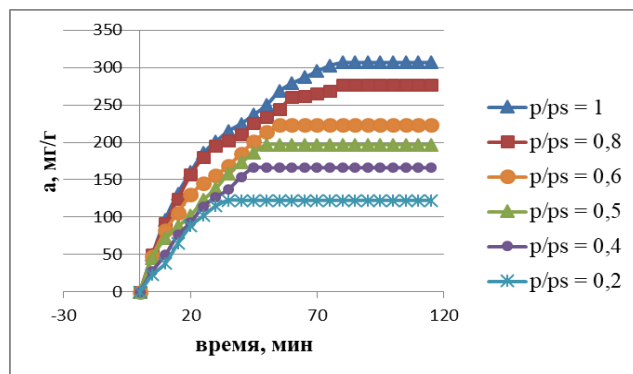


Рис. 1. Кинетика адсорбции паров н-бутанола активным углем паровой активации из их ПВС различной концентрации

Данные рис. 1 указывают на технологически приемлемые показатели времени полного насыщения адсорбента в изученных системах и значительные его величины в области относительно низких p/ps .

Восходящие ветви охарактеризованных на рисунках 1 зависимостей, как и таковых, изученных в аналогичных условиях с использованием активных углей марок АГ-3 и СКО описывает формально привлекаемое уравнение $a = A(1 - e^{-B\tau})$, значения коэффициентов А и В которого характеризует информация таблицы 1.

Таблица 1. Величины коэффициентов А и В уравнения $a = A(1 - e^{-B\tau})$

Активный уголь	Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) при P/Ps					
	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1
Активации паром	122,59/0,12	166/0,13	197/0,08	223/0,07	277,14/0,09	306,57/0,08
АГ-3	168/0,20	-	254/0,21	-	263/0,22	279/0,22
СКО	80/0,05	139/0,04	157/0,04	167/0,04	197/0,05	208/0,05

Охарактеризованные сведения указывают, что интенсивность насыщения парами н-бутанола зерен сопоставленных активных углей указанной фракции закономерно зависит от их концентрации и качества адсорбента, в целом практически завершаясь в пределах 40 и 60 минут.

Построенные по данным предельного насыщения для кинетических зависимостей рисунков 1 равновесные кривые сопоставлены на рисунке 2 с изученными кривыми адсорбционного равновесия для названных выше активных углей.

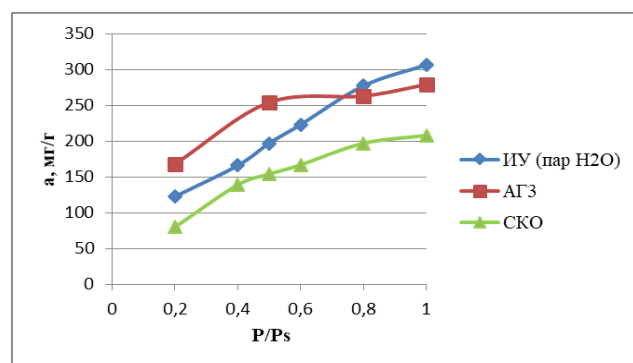


Рис. 2. Изотермы адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из его смесей с воздухом для активных углей марок СКО (▲), АГ-3 (■) и полученных из ископаемого угля паровой активацией (◆)

Данные отображенные в таблице на рис.2 очевидно демонстрируют, что активный уголь, полученный паровой активацией ископаемого угля месторождения «Тиджит» по своим характеристикам близок к заводскому углю марки АГ-3 и значительно превосходит уголь марки СКО. Это позволяет сделать вывод о целесообразности применения такого метода получения активного угля для решения поставленных задач.

Формальное описание изотермы рис. 2, иллюстрируемое данными рис. 3, возможно с использованием уравнения вида $a = K(P/P_s)^n$, значения коэффициентов K и n которого составляют 317 и 0,6057, соответственно.

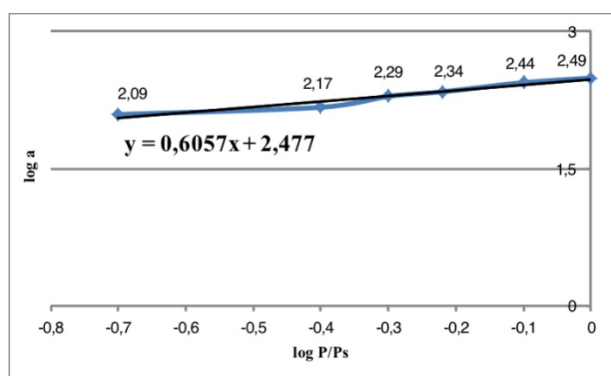


Рис. 3. Изотерма адсорбции при 20 °С активным углем паров *n*-бутанола из его ПВС в координатах уравнения $\log a = \log K + n \log (P/P_s)$

Величины коэффициентов уравнений, формально описывающих изотермы рисунка 3, представлены в табл. 2.

Таблица 2. Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/P_s)^n$

Коэффициент	Значение коэффициента для активного угля:		
	СКО	АГ-3	ИУ (Пар H ₂ O)
K	222	289	317
n	0,608	0,28	0,606

Активный уголь паровой активации, поученный из ископаемого угля потенциально может представлять собой представлять собой эффективный и конкурентоспособный агент для решения задач защиты окружающей среды. Прежде всего, это касается задач очистки воздуха от опасных компонентов промышленных выбросов, а именно

задач рекуперации паров летучих органических соединений.

Заключение

Описанные технологические аспекты переработки ископаемого угля месторождения «Тиджит» с применением процесса пиролиза и активации водяным паром, и дальнейшее использование полученных активных углей при улавливании паров *n*-бутанола из их смесей с воздухом представляют собой практически значимую информацию для оценки целесообразности организации производства этих адсорбентов в условиях Республики Союз Мьянма.

Список литературы

1. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol., Volume 212, 1 August 2019, pp. 103-251.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н., Активные угли России. 2000, 352 С. 48.
3. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: <http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html> (дата обращения: 15.02.2019).
4. Зо Е Найнг, Эпштейн С.А., Нистратов А.В., Клушин В.Н. Петрографическое исследование ископаемого угля месторождения Тиджит как сырья для получения активных углей // Материалы V всероссийской научных конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 30 июня – 2 июля 2021 года. Иваново, «Серебряный Плес», С. 68 – 70.
5. Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Условия термических переделов технологии активных углей на базе ископаемого угля месторождения Тиджит // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том. XXXV, У78 № 13(247). -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. С. 69 -72.
6. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки. : Учеб. пособие/ А.Г. Ветошкин. - Пенза.: ПГУ, 2006. - 297 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. – 592 с.
8. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия. 1979. 301с.
9. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962 – 250 с.

УДК 579.26

Зуева Т.Е., Астахов П.С. Мурзина Е.Д.

Оценка эффективности биodeградации предобработанных органическими кислотами полимеров

Зуева Т.Е. – студентка 4-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии, zte2002@mail.ru;

Астахов Павел Сергеевич – студент 2 курса магистратуры кафедры промышленной экологии;

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

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

В статье рассмотрено влияние слабых органических кислот и натуральных соков на эффективность процесса биodeградации пластмасс с помощью микроорганизмов. В работе использовались следующие типы пластиков: полистирол (PS), полиэтилентерефталат (PET), поливинилхлорид (PVC), полиэтилен высокой плотности низкого давления (HDPE) и полиэтилен низкой плотности высокого давления (LDPE), полипропилен (PP). Была обозначена возможность применения органических кислот для повышения эффективности биodeградации пластиковых отходов.

Ключевые слова: биodeградация, органические кислоты, пластиковые отходы.

EFFICIENCY ASSESSMENT OF BIODEGRADATION OF PRETREATED WITH ORGANIC ACIDS POLYMERS

T. Zueva, E. Murzina, P. Astakhov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

The research investigates the effect of using weak organic acids and fruit juices on the efficiency of microbial biodegradation of plastics process. Types of plastics used in the study: polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl chloride (PVC), high-density low-pressure polyethylene (HDPE) and low-density high-pressure polyethylene (LDPE), polypropylene (PP). The author examines the possibility of using organic acids in plastic-containing waste treatment.

Key words: biodegradation, organic acids, plastic waste.

Введение

Биodeградация является одним из наиболее перспективных направлений переработки пластиковых отходов [1]. Данный способ потенциально низкокзатрачен и позволяет избежать вторичного загрязнения окружающей среды [2], обладает высоким потенциалом для решения проблемы пластика на свалках несортированных отходов ТКО. Морфологический состав ТКО представлен следующими фракциями: бумага, картон 20–30%, пищевые отходы 28–45%, дерево 1,5–4%, металл черный 1,5–4,5%, металл цветной 0,2–0,3%, текстиль 4–7%, кости 0,5–2%, стекло 3–8%, кожа, резина, обувь 1–4%, камни, фаянс 1–3%, пластмасса 1,5-5%, смет (< 15 мм) 7-18%, прочее 1-3% [2]. Наличие различных минеральных солей в составе ТКО могут обеспечить микроорганизмы необходимыми компонентами для роста, а органические кислоты, содержащиеся в доле пищевых отходов, выполняют первичную деструкции пластиковых материалов, разрушая связи полимера для повышения доступности компонентов.

Экспериментальная часть

В ходе работы в качестве модельных органических кислот для предобработки пластика использовались 1% лимонная и яблочная кислоты (концентрация 10 г/л) и натуральные яблочный и лимонный соки. По результатам титрования 1Н

раствором NaOH (индикатор фенолфталеин), соки содержали в себе кислоты в следующих долях: в лимонном соке – 5,3%, яблочном соке – 0,96%. Также был измерен водородный показатель (далее pH) сред, использующихся для предобработки:

Таблица 1. pH рассматриваемых сред для предобработки

Изучаемая среда	pH
Лимонный сок	2,22
Яблочный сок	3,47
Лимонная кислота (1%)	1,89
Яблочная кислота (1%)	1,9

Предварительную обработку пластиковых образцов кислотами проводили следующим образом: в плоскодонные конические колбы объёмом 250 мл заливали 100 мл соков и растворов органических кислот, добавляли предварительно промытые гранулы используемых пластиков массой 0,5 г, стерилизовали методом автоклавирования в течение 40 мин при 1 атм. После стерилизации колбы оставляли при комнатной температуре на 14 суток.

По прошествии заявленного времени колбы открывали и профильтровывали среды с пластиком через марлевый фильтр (через фильтровальную бумагу в случае пластика PET). Пластики промывали дистиллированной водой и высушивали при

температуре 120 °С не менее 2 часов в сушильном шкафу. Затем измеряли масса пластика после предобработки (m_0).

Обработанные кислотами пластики помещали в плоскодонные конические колбы объемом 250 мл с 100 мл минеральной среды LCFBM, следующего состава:

Таблица 2. Состав минеральной среды LCFBM

Компонент	Концентрация, г
NH_4NO_3	1
KH_2PO_4	0,7
K_2HPO_4	0,7
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,7
NaCl	0,005
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,001
Вода дистиллированная	1000 мл

Затем колбы закупоривали, стерилизовали 40 мин и остужали до комнатной температуры. В остывшую среду вносили 10 мл инокулята микроорганизмов, способных к разложению пластмасс. Инокулят представлял собой чистую культуру (8.1), которая ранее была выделена из природной среды, загрязнённой пластиковыми отходами. Обработку пластиков микроорганизмами осуществляли в течение 14 суток (рис. 1)

Далее среды с пластиком профильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу (условия прописаны выше).

Полученные массы пластиков пересчитывали по формуле (1) на 1 м^2 площади поверхности образца:

$$M = \frac{1\,000\,000 \cdot m}{S_n \cdot n}, \quad (1)$$

где, M - граммы на 1 м^2 площади данного пластика, m - масса пластика после обработки, S_n - площадь

поверхности одной гранулы (полотна) пластика, n - количество гранул в эксперименте.



Рис. 1. Колбы с минеральной средой, культурой 8.1 и предобработанным пластиком.

Во избежание ошибки в подсчетах конечных масс пластиков, определяли потери масс при механическом разрушении в различных средах. Для этого пластиковые образцы на 14 суток оставляли в органических кислотах и минеральной среде без добавления культуры 8.1. Потери представлены в таблице 3.

Образец пластика PET после обработки органическими кислотами, исключая яблочный сок, искрошились до состояния порошка, и при фильтровании значительная часть массы была утеряна. В яблочном соке гранулы PET уменьшились в размерах, но также за счет крошения частично преобразовались в порошок. Таким образом, данные результаты не учитывались в дальнейшем.

Эффективность биodeградации определяли по формуле (2):

$$\mathcal{E} = \frac{M_{\text{до обработки}} - M_{\text{после обработки}}}{M_{\text{до обработки}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

Результаты по эффективности биodeградации пластиков (за вычетом механических повреждений) представлены в таблице 4.

Таблица 3. Потери (в %) пластика при механическом разрушении в минеральной среде и органических кислотах.

Потери пластика при механическом разрушении в различных средах, %					
Пластик \ Среда	Минеральная	Яблочная кислота 1%	Лимонная кислота 1%	Сок яблочный	Сок лимонный
PP	0,00	0,04	0,08	3,59	0,06
LDPE	0,04	0,06	3,93	3,17	2,58
HDPE	0,00	0,06	0,02	0,02	0,04
PS	0,02	0,04	0,06	0,02	0,00
PVC	0,02	0,39	0,02	0,28	0,48
PET	0,94	77,18	5,72	8,65	23,27

Таблица 4. Сравнительные данные по эффективности биodeградации пластиковых материалов без обработки и после обработки органическими кислотами.

Эффективность биodeградации пластиковых образцов культурой 8.1, %					
Пластик	Без предобработки	После обработки			
		Яблочная кислота 1%	Лимонная кислота 1%	Сок яблочный	Сок лимонный
PP	0,07	2,86	1,27	0,47	0,10
LDPE	0,01	0,04	0,95	0,27	0,08
HDPE	0,02	0,08	0,04	0,04	0,04
PS	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04
PVC	0,14	1,50	0,06	0,18	0,66

Отмечено, что эффективность биodeградации пластиков с применением химических кислот и соков в качестве предобрабатывающего материала выше, чем без предварительной обработки.

Заключение

По результатам проделанной работы можно заключить, что слабые органические кислоты оказывают влияние на пластик и способствуют дальнейшей биodeструкции, путем первичного разрушения структуры пластика, что облегчает его последующих контакт с микроорганизмами. Это отражается в сравнении эффективности биodeградации пластика предварительной обработкой кислотами и соками, и без неё. Выявлено, что предобработка яблочной кислотой 1% наиболее эффективна при биodeградации культурой 8.1 пластиков вида PP и PVC. Обработка 1% лимонной кислотой вызывает эффективную совместную биodeградацию пластиков PP и LDPE. Яблочный сок оказывает сильное разрушительное воздействие на

пластики PP и LDPE и немного увеличивает эффективность их биodeградации.

Список литературы

1. А. Лаврентьев Загрязнение атмосферы в районе полигонов по переработке отходов // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. - 2008. - №1. - С. 84-85.
2. Штильман М.И. Биodeградация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. - 2015. - №2. - С. 113-130.
3. Осипов А.Б., Козырева М.С. Решение эколого-экономических проблем переработки отходов в рамках концепции "зелёной" экономики // Технико-технологические проблемы сервиса. - 2018. - №2(44). - С. 61-67.
4. Федеральное агентство по образованию. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов. - Екатеринбург: «Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. - 126 с.

УДК 628.316.12

Извекова А.А., Сироткина К.Д., Квиткова Е.Ю., Гущин А.А.

Изучение процессов деструкции фармацевтических соединений, на примере ибупрофена, в диэлектрическом барьерном разряде при атмосферном давлении**Извекова Анна Алексеевна**- ассистент кафедры промышленной экологии, 1-го года обучения; esket@yandex.ru.**Сироткина Ксения Денисовна**- бакалавр 3-го обучения кафедры промышленной экологии; sirotkinaksenia043@gmail.com.**Квиткова Елена Юрьевна**- к.х.н, н.с. кафедры промышленной экологии; bur_1981@mail.ru.**Гущин Андрей Андреевич**- д.х.н., доцент, зав. кафедры промышленной экологии; a_guschin@bk.ru.

Россия, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7.

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет"

В статье рассмотрена возможность проведения процесса окислительной деструкции фармацевтических соединений, на примере ибупрофена. При изучении процессов разложения ибупрофена в реакторе ДБР определена максимальная степень деструкции исследуемого соединения (98,5 %) и оценены кинетические параметры протекающих процессов. Определено, продуктами окислительной ибупрофена являются альдегиды и карбоновые кислоты в жидкой фазе, а также CO₂ в газовой фазе.

Ключевые слова: фармацевтические препараты, ибупрофен, очистка сточных вод, загрязнение водных объектов, диэлектрический барьерный разряд, окислительные методы очистки.

Study of the processes of destruction of pharmaceutical compounds, using the example of ibuprofen, in a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure

Izvekova A.A., Sirotkina K.D., Kvitkova E.U., Gushchin A.A.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation.

The paper considers the possibility of oxidative degradation of pharmaceutical compounds by the example of ibuprofen. When studying the processes of ibuprofen decomposition in DBR reactor the maximum degree of degradation of the studied compound (98.5%) was determined and kinetic parameters of the proceeding processes were estimated. It was determined that the products of ibuprofen oxidation are aldehydes and carboxylic acids in liquid phase as well as CO₂ in gas phase.

Keywords: pharmaceuticals, ibuprofen, wastewater treatment, pollution of water bodies, dielectric barrier discharge, oxidative methods of treatment.

Введение

Фармацевтические препараты нашли широкое применение и используются при лечении болезней не только человека, но и животных. В эту группу соединений входят многочисленные соединения со специфическими индивидуальными физико-химическими свойствами и фармакологической

активностью. Согласно (www.whocc.no) они могут условно быть разделены на 14 классов (таблица 1), которые отображают области для применения соединений, причем один и тот же фармацевтический препарат может быть отнесен к разным группам в зависимости от его применения.

Таблица 1. Система классификации АТС для фармацевтических препаратов (www.whocc.no)

Код	Группа	Пример
A	Пищеварительный тракт и обмен веществ	Препарат для снижения уровня глюкозы в крови <i>метформин</i>
B	Кровь и кроветворные органы	Прямой ингибитор тромбина <i>лепуридин</i>
C	Сердечно-сосудистая система	β-адреноблокатор <i>пропранолол</i>
D	Дерматологический	Ретинол против <i>прыщей</i>
G	Мочеполовая система и половые гормоны	Эстрогеноподобный <i>этинилэстрадиол</i>
H	Системные гормональные препараты, за исключением половых гормонов и инсулины	Гонадотропин-рилизинг гормон <i>нафарелин</i>
J	Противоинфекционные препараты для системного применения	Противогрибковый <i>флуконазол</i> и антибиотик <i>ципрофлоксацин</i>
L	Противоопухолевые и иммуномодулирующие средства	Противораковый препарат <i>тамоксифен</i>
M	Костно-мышечной системы	Противовоспалительные препараты <i>диклофенак</i> и <i>ибупрофен</i>
N	Нервная система	Анальгетик <i>парацетамол</i>
P	Противопаразитарные средства, инсектициды и репелленты	Противомалярийный <i>хлорохин</i>
R	Дыхательная система	Назальный препарат <i>эфедрин</i>
S	Органы чувств	Офтальмологическое средство <i>дексаметазон</i>
V	Различный	Радиофармацевтический <i>иобенгуан</i>

Основные терапевтические классы и конкретные фармпрепараты, значимые с точки зрения загрязнения воды, показаны на рис. 1. Эти соединения обнаружены в притоках и стоках очистных сооружений, поверхностных водах, подземных водах, а некоторые из них даже в питьевой воде.

Неконтролируемые сбросы могут привести к загрязнению источников питьевой воды, перегрузке водных объектов органическими веществами (вызывая эвтрофикацию), накоплению различных загрязнителей, таких как фармацевтические препараты (ФП).

ФП не поддаются биологическому разложению и поэтому сохраняются в окружающей среде, поэтому очень важно совершенствовать и разрабатывать новые системы очистки, которые бы справились с этой задачей. В отличие от некоторых обычных загрязнителей (таких как пестициды, моющие средства, топливо и т. д.), лекарства постоянно поступают в низких количествах, что может привести к токсичности даже без высоких показателей стойкости [1]

В целом АОРs происходит при помощи окислителей, таких как: гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$), перекись водорода (H_2O_2); озон (O_3); анионные супероксидные радикалы ($\text{O}_2^{\bullet-}$); и другие, способствующие минерализации загрязнений до CO_2 , H_2O и неорганических кислот, которые способны эффективно окислять органические и неорганические соединения [2].

Согласно данным системы маркировки «Честный знак» в 2022 году объём продаж на ибупрофен составил 14,5 млрд руб., а также ибупрофен входит в список жизненно необходимых лекарственных средств по утверждённому постановлению Правительства РФ от 26.12.2015 № 2724-р, поэтому можно отнести его к приоритетному загрязнителю гидросферы.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводился на плазмохимической установке, описание которой подробно описано в статье [3]. В качестве модельных растворов использовали водный раствор ибупрофена с

концентрацией (С) 0,04 и 0,1 ммоль/л, соответствующие навески, в пересчете на активное вещество. Ибупрофен- d,1-2-(4—Изобутилфенил)-пропионовая кислота- нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП). Обладает анальгетической и умеренно жаропонижающей активностью.

Систематическое наименование (международная номенклатура IUPAC), структурная и брутто-формула, молекулярная масса ибупрофена представлена на рис. 1.

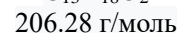
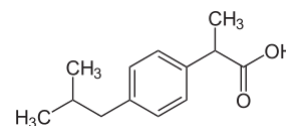


Рис. 1. Структурная и брутто- формула, молекулярная масса, ибупрофена

Концентрация ибупрофена в водном растворе до и после очистки контролировалась спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра UNICO 2804 ("United Products & Instruments, Inc.", США). Определение альдегидов и карбоновых кислот (в пересчете на CH_3COOH) как продуктов деструкции исследуемого ФП осуществлялось флуориметрическим (анализатор жидкости "Флюорат-02" (Люмэкс, Россия)), и фотометрическим (спектрофотометр UNICO 2804) методами соответственно. Выход CO_2 в газовой фазе контролировался при помощи газовой хроматографии на хроматографе "Хроматэк- Кристалл 5000" (Хроматэк, Россия).

Было установлено, что степень деструкции ибупрофена в ДБР зависит от времени контакта раствора с зоной разряда (τ) и достигает 96-98 % при его максимально возможном в условиях эксперимента значении ($\tau = 5,7 \text{ с}$) (рис. 2).

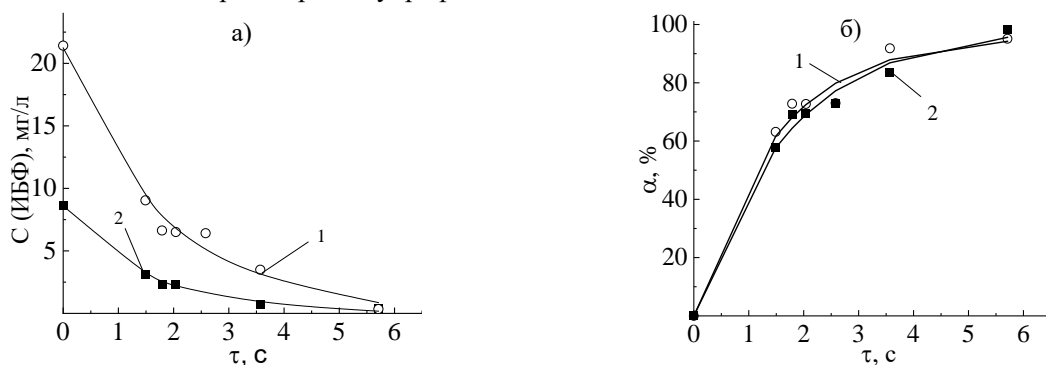


Рис. 2. Кинетика (а) и степень (б) разложения ибупрофена в ДБР:
1 – $C_n = 0,04$ ммоль/л; 2 – $C_n = 0,1$ ммоль/л

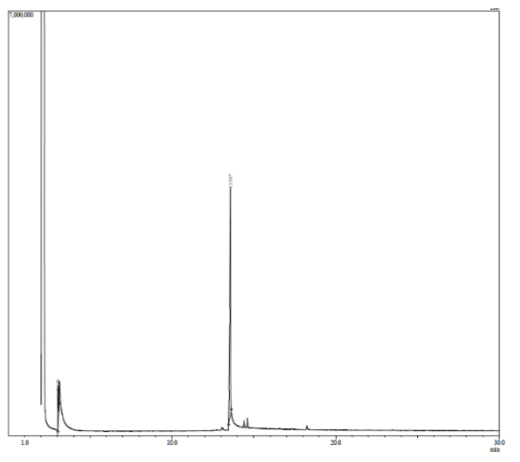


Рис. 3.1 Масс-спектр экстракции исходного раствора ибупрофена ($C_H=0,1$ ммоль/л)

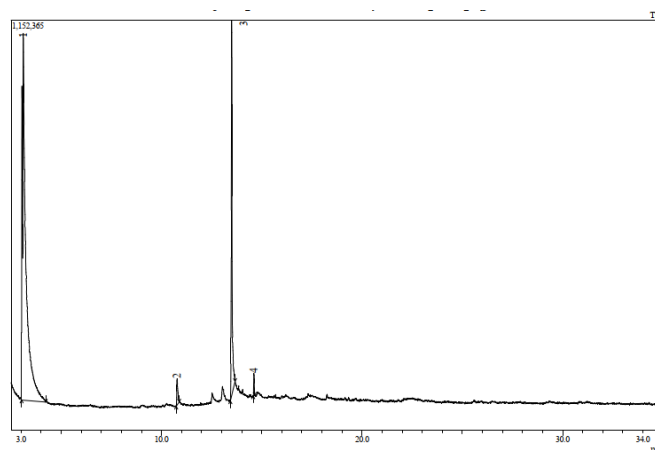
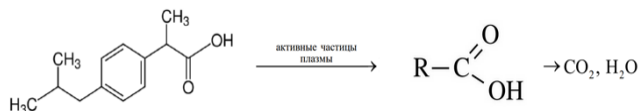


Рис. 3.2 Масс-спектр экстракции раствора ибупрофена ($C_H=0,1$ ммоль/л) после деструкции в ДБР

На представленных масс-спектрах прослеживается заметное снижение характерного пика после воздействия ДБР. Кроме того, на рисунке 3.2 можно увидеть образование новых пиков, что соответствует образованию побочных продуктов распада исходной молекулы, также подтверждающих, что под действием ДБР, молекула фармацевтического препарата претерпевает значительно разрушается.

Согласно ранее проведенным исследованиям [4], возможными продуктами разложения ибупрофена в окислительных условиях могут быть альдегиды, карбоновые кислоты и оксиды углерода. Процесс окислительной деструкции любых органических соединений протекает по схеме:



Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что процесс деструкции ибупрофена в реакторе ДБР протекает достаточно эффективно (степень деструкции достигает 98 %, а степень минерализации снижается в два раза) и этот метод можно использовать для очистки сточных вод фармацевтических производств.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671.

Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2023-0010.

Список литературы

- Halling-Sorensen B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review //Chemosphere. – 1998. – Т. 36. – №. 2. – С. 357-393.
- Гущин, А. А. Деструкция 2, 4-дихлорфенола, растворенного в воде, в плазме диэлектрического барьерного разряда/ А.А. Гущин, В.Я. Шулык, Г.И. Гусев, Т.В. Извекова //Успехи в химии и химической технологии. 2014, Т. 28, № 4 (153), С. 23-26.
- Gushchin A. et al. Reducing the Toxicity of Tetracycline Solutions and the Kinetics of Decomposition under the Action of DBD in Oxygen //Plasma Medicine. – 2019. – Т. 9. – № 2.
- Esplugas S. et al. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents //Journal of hazardous materials. – 2007. – Т. 149. – №. 3. – С. 631-642.

УДК 543.635.9

Искуснов Ф.С., Попова А., Красноштанова А.А.

Выбор параметров экстракции каротиноидов из цветков календулы лекарственной**Искуснов Филипп Сергеевич**, студент 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: ifs02@list.ru**Попова Анна**, магистрантка 1 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии.**Красноштанова Алла Альбертовна**, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

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

Приведено исследование зависимости величины извлечения каротиноидов из цветков календулы лекарственной в ходе экстракции при варьировании различными параметрами системы: температурой, временем, гидромодулем, экстрагентом. Определены оптимальные условия экстракции: для спиртовых экстрактов: температура: 70°C, время: 120 минут, гидромодуль: 1:50. Для водных экстрактов: температура: 60°C, время: 90 минут, гидромодуль: 1:50. Содержание каротиноидов в цветках календулы составило от 7,08 мг% до 19,90 мг% в зависимости от условий экстракции.

Ключевые слова: каротиноиды, календула лекарственная, экстракция, биологически-активные вещества.

SELECTION OF PARAMETERS FOR CAROTENOID EXTRACTION FROM CALENDULA OFFICINALIS FLOWERS

Iskusnov F.S., Popova A., Krasnoshtanova A.A.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

The study of the dependence of the amount of carotenoid extraction from calendula officinalis flowers during extraction with varying different parameters of the system: temperature, time, hydromodule, extractant. Optimal extraction conditions have been determined: for alcohol extracts: temperature: 70°C, time: 120 minutes, hydraulic module: 1:50. For water extracts: temperature: 60°C, time: 90 minutes, hydromodule: 1:50. The carotenoid content in calendula flowers ranged from 7.08 mg% to 19.90 mg%, depending on the extraction conditions.

Keywords: carotenoids, calendula officinalis, extraction, biologically active substances.

Введение

В настоящее время календула входит в число самых популярных по возделыванию лекарственных растений. По статистике она опережает шалфей, валериану, зверобой, уступая только ромашке аптечной, и занимает второе место по площади выращивания. Широкий спектр фармакологического действия цветков календулы (противовоспалительное, регенерирующее, антимикробное, желчегонное, отхаркивающее) обусловлен высоким содержанием различных классов биологически активных веществ, а именно: каротиноидов (β -каротин, γ -каротин, δ -каротин, ликопин, неуроспорин, фитоен, фитофлуин, рубиксантин, ксантофил (лютеин), зеаксантин, виолаксантин, флавохром, цитроксантин (мутатохром), флавоксантин, хризантемаксантин), флавоноидов (гликозиды кемпферола, кверцетина и изорамнетина), сапонинов, дубильных веществ, органических кислот (в том числе аскорбиновой кислоты). Данный фактор делает календулу перспективным источником для производства препаратов на ее основе [1-2].

Целью данной работы является подбор условий экстракции каротиноидов из цветков календулы лекарственной, при которых их выход будет максимальным.

Материалы и методы

Объектом исследования являлись цветки календулы лекарственной производства «Камелия».

Количественный анализ по определению содержания суммы каротиноидов (в пересчёте на β -каротин) проводили по методике, основанной на сравнении оптической плотности испытуемого экстракта с

оптической плотностью раствора бихромата калия определённой концентрации [3]. В качестве экстрагентов использовали воду и 96%-й этиловый спирт. Значения оптических плотностей анализируемых экстрактов измеряли на спектрофотометре Spесord M40 при длине волны 450 нм.

Содержание суммы каротиноидов в сырье вычисляли по формуле (1):

$$X = \frac{D \times V \times 0,00208 \times 100 \times 100}{D_0 \times m \times (100 - W)} \quad (1)$$

где: D – оптическая плотность испытуемого раствора.

D_0 – оптическая плотность раствора стандартного образца бихромата калия.

0,00208 – количество β -каротина в растворе, соответствующее по концентрации 1 мл раствора стандартного образца бихромата калия, мл.

m – навеска сырья, г.

V – объём извлечения, мл.

W – потеря в массе при высушивании, %.

Экспериментальная часть

В первой серии экспериментов было исследовано влияние величины гидромодуля экстрагента на выход каротиноидов. Эксперимент проводился при температуре 60°C в течение двух часов. Как видно из табл.1, наибольший выход при использовании обоих экстрагентов наблюдается при гидромодуле, равном 1:50. Тем не менее, содержание суммы каротиноидов в водном экстракте оказалось ниже, чем в спиртовом, что говорит о повышении экстрагируемости каротиноидов с увеличением полярности экстрагента.

Таблица 1. Влияние соотношения сырья и экстрагента на выход каротиноидов из цветков календулы лекарственной

Соотношение сырья и экстрагента (гидромодуль)	Содержание суммы каротиноидов, мг%	
	Экстрагент - вода	Экстрагент – этанол 96%
1:20	10,6	14,3
1:30	12,1	17,5
1:40	12,8	18,1
1:50	13,9	19,6
1:60	13,5	19,5
1:80	13,3	18,4
1:100	13,4	19,3
1:120	13,1	18,7

Следующим шагом было определение наилучшей продолжительности экстракции. Эксперимент проводили при температуре 60°C в течение двух часов. Полученные результаты приведены на рис. 1-2:

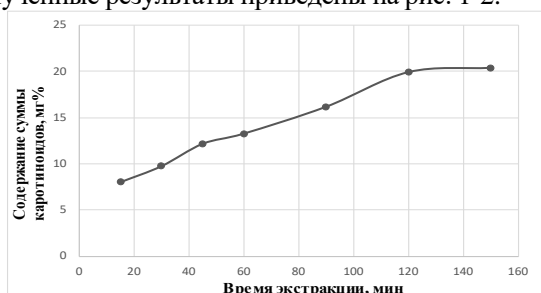


Рис. 1. Влияние времени экстракции на выход каротиноидов, экстрагент – этанол, 96%.

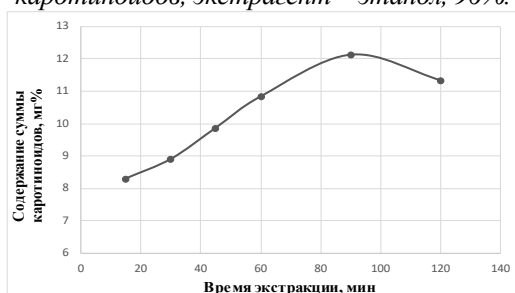


Рис. 2. Влияние времени экстракции на выход каротиноидов, экстрагент – вода.

Установлено, что наилучшая продолжительность экстракции, обеспечивающая извлечение максимального количества каротиноидов, составляет 120 мин для спиртовых экстрактов и 90 мин – для водных.

Заключительным этапом работы было исследование влияния температуры на выход каротиноидов. Эксперимент проводили в течение 90 минут, гидромодуль 1:20. Полученные результаты приведены на рис. 3-4.

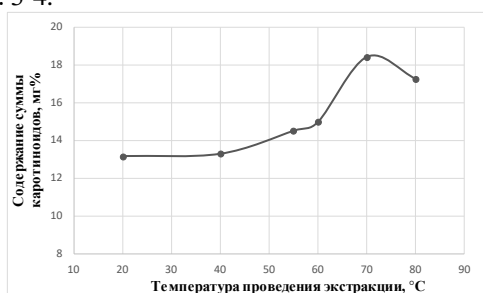


Рис. 3. Влияние температуры экстракции на выход каротиноидов, экстрагент – этанол, 96%

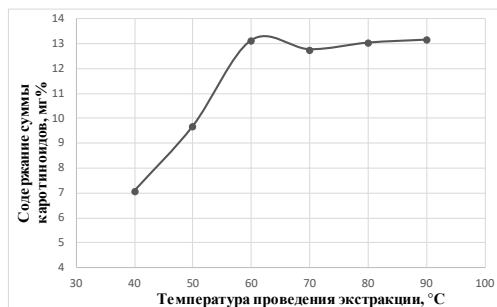


Рис. 4. Влияние температуры экстракции на выход каротиноидов, экстрагент – вода

Из представленных данных следует, что наибольший выход каротиноидов наблюдается при температуре, равной 70°C в случае спиртовых экстрактов и 60°C – в случае водных. При более высоких температурах происходит снижение выхода каротиноидов, что, скорее всего, обусловлено их деструкцией.

Заключение

В ходе работы определены наилучшие условия экстракции каротиноидов из цветков календулы лекарственной. Для экстрактов на основе 96%-го этанола: температура: 70°C, время: 120 минут, гидромодуль: 1 грамм сырья на 50 мл экстрагента. Для экстрактов на водной основе: температура: 60°C, время: 90 минут, гидромодуль: 1 грамм сырья на 50 мл экстрагента.

Содержание суммы каротиноидов в пересчёте на β-каротин составило от 7,08 мг% до 19,90 мг% в зависимости от типа экстрагента.

Стоит отметить, что при одинаковых условиях экстракции выход каротиноидов в случае водных экстрактов ниже, что позволяет сделать вывод о том, что наилучшим экстрагентом для выделения биологически активных веществ из данного типа сырья является 96%-й этиловый спирт.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение содержания и подбор эффективных условий экстракции флавоноидов, полисахаридов и липидов из данного типа лекарственного растительного сырья.

Список литературы

- Куркин В. А., Шарова О. В., Афанасьева П. В., Вельмисева Л. Е., Федоров А. В. Перспективы создания высокопродуктивной сырьевой базы календулы лекарственной // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – №. 1-9. – С. 2249-2252.
- Синеговец А. А., Бондаренко А. И., Кузьмичева Н. А., Воронкова И. П., Михайлова И. В. Сравнительный анализ содержания биологически активных веществ в *Calendula Officinalis L.*, произрастающей на территории Оренбургской области // Медицинский вестник Башкортостана. – 2021. – Т. 16. – №. 5 (95). – С. 26-28.
- Афанасьева П. В. Актуальные аспекты комплексного использования календулы лекарственной // Аспирантский вестник Поволжья. - 2014. - Т. 14. - №5-6. - С. 152-154.

УДК 628.316

Котова Ю.В., Извекова А.А., Квиткова Е.Ю.

Окислительная деструкция левомицетина в диэлектрическом барьерном разряде

Котова Юлия Вадимовна – студент магистратуры 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; julu_cat4@muctr.ru

Извекова Анна Алексеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии;

Квиткова Елена Юрьевна – к.х.н., научный сотрудник кафедры промышленной экологии;

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Россия, Иваново, 153000, Шереметевский пр., д. 7.

Работа посвящена изучению окислительной деструкции левомицетина, растворенного в воде, под действием диэлектрического барьерного разряда. Установлено, что степень разложения левомицетина в условиях эксперимента достигает 99,5 %. Оценены кинетические параметры протекающих процессов (константа скорости 0,31-0,64 с⁻¹ и скорость процесса деструкции 9,8-23,7 мкмоль/л·с). Определено, что одним из продуктов окисления левомицетина является СО₂.

Ключевые слова: диэлектрический барьерный разряд, фармацевтические препараты, левомицетин, деструкция.

Oxidative destruction of levomycetin in a dielectric barrier discharge

Kotova Yu.V., Izvekova A.A., Kvitkova E.Yu.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

The work is devoted to the study of oxidative degradation of chloramphenicol dissolved in water under the action of a dielectric barrier discharge. It was found that the degree of decomposition of levomycetin under experimental conditions reaches 99.5%. The kinetic parameters of the ongoing processes were estimated (rate constant 0.31-0.64 s⁻¹ and rate of the degradation process 9.8-23.7 μmol/l·s). It was determined that CO₂ is one of the products of levomycetin oxidation.

Key words: dielectric barrier discharge, pharmaceuticals, levomycetin, destruction.

Введение

Проблеме загрязнения окружающей среды фармацевтическими соединениями уделяется в последнее время пристальное внимание со стороны ученых. В настоящее время лекарственные препараты и их метаболиты обнаруживаются в поверхностных и грунтовых водах, в почве, растениях, тканях животных, а также в питьевой воде. Самыми часто обнаруживаемыми группами фармацевтических препаратов в природных водах ряда регионов являются антибиотики и нестероидные противовоспалительные средства, причем их концентрация в природной воде может достигать сотен мкг/л [1-3].

Фармацевтические препараты поступают в природные водные объекты со сточными водами предприятий по их производству, а также с хозяйственно-бытовыми стоками, так как эти вещества усваиваются в организме не полностью и часть их выводится в неизменном виде. И если побочные эффекты действия фармацевтических препаратов на здоровье человека и животных тщательно изучаются в рамках токсикологических исследований, то не менее опасные потенциальные экологические последствия самого фармацевтического производства и использования лекарственных средств лишь недавно стали предметом исследовательского интереса [1,2]. Особую опасность представляет попадание фармацевтических препаратов в источники водозабора, так как их регулярное употребление с питьевой водой может стать причиной снижения иммунитета, нарушения работы эндокринной системы, появления онкологических заболеваний и аллергических реакций [4, 5]. Кроме того, загрязнение водных объектов фармацевтическими препаратами оказывает негативное влияние на жизнь гидробионтов.

Одной из причин описанных негативных последствий для окружающей среды и здоровья человека является недостаточная очистка сточных вод предприятий фармацевтической промышленности от фармацевтических субстанций, что показывает острую потребность в инновационных технологиях, способных эффективно удалять подобные соединения из воды.

К перспективным способам очистки воды от стойких органических загрязнителей относят электрохимическую обработку. В плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР) происходит образование высокорекреационных частиц, таких как О₃, Н₂О₂ и ·ОН, которые окисляют загрязняющие вещества и минерализуют их до СО₂, Н₂О и более простых неорганических веществ [6].

Поэтому основной целью данной работы являлось изучение эффективности очистки воды от антибиотиков (на примере левомицетина) с использованием диэлектрического барьерного разряда.

Методическая часть

Левомицетин (хлорамфеникол, хлоромецетин, структурная формула С₁₁Н₁₂Сl₂N₂O₅) – это антибиотик широкого спектра действия, включенный в перечень основных лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения и доступный в виде универсального лекарственного средства.

Исследования проводили с модельными водными растворами левомицетина, приготовленными из таблеток (производитель АО «АЛИУМ», Россия), в диапазоне начальных концентраций (С_н) 9-45 мг/л (по действующему веществу – левомицетину). Для определения концентрации левомицетина использовался спектрофотометрический метод (спектрофотометр UNICO-2804, США).

Эксперимент выполнялся на установке, основным элементом которой являлся плазмохимический реактор с коаксиальным расположением электродов (рис. 1).

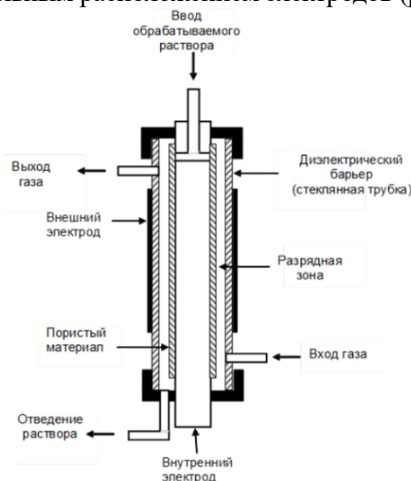


Рис. 1. Элемент реактора с коаксиальным расположением электродов.

Наружная трубка реактора была изготовлена из молибденового стекла (внутренний диаметр 18 мм, длина 720 мм), расстояние между изолированным и неизолированным электродами составляло 5 мм. Длина разрядной зоны – 120 мм. Для подачи плазмообразующего газа и удаления газообразных продуктов в стеклянный корпус реактора (диэлектрик) были вварены два патрубка на расстоянии 520 мм друг от друга. Разрядное устройство герметично закрывалось фланцами, по центру которых был укреплен неизолированный электрод (\varnothing 8 мм), изготовленный из алюминиевого сплава. В нём было высверлено отверстие, через которое осуществлялся ввод подвергнутого очистке водного раствора, поступающего на слой пористого гидрофильного материала (толщина 1 мм), покрывающего центральный электрод. Отвод очищенного раствора осуществлялся через отверстие, расположенное внизу электрода.

Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора, значение переменного напряжения между электродами составляло 13 кВ. В качестве плазмообразующего газа использовался технический кислород, который поступал в разрядное устройство противотоком жидкости с расходом $3 \text{ см}^3/\text{с}$.

Объемный расход водных растворов левомецитина изменялся в интервале 0,04 – 0,3 мл/с, что соответствовало времени контакта раствора с зоной разряда (τ) 1,5-5,9 с. Величину τ рассчитывали по формуле (1):

$$\tau = \frac{\pi \cdot D \cdot h \cdot L}{Q} (1),$$

где D – диаметр внутреннего неизолированного электрода, h – толщина пленки раствора, L – длина разрядной зоны, Q – расход раствора.

Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению гладкого ламинарного течения [7] по формуле (2):

$$h = \left(\frac{3\nu \cdot Q}{g \cdot \pi \cdot D} \right)^{1/3} (2),$$

где ν – кинематическая вязкость, g – гравитационная постоянная.

Определение содержания CO_2 в газовой фазе на выходе из разрядного устройства проводилось методом газовой хроматографии (хроматограф «Хроматэк-5000», ЗАО «Хроматэк», Россия). Хроматографический метод основан на каталитическом восстановлении оксида углерода до метана с последующим определением концентрации CO_2 с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Экспериментальная часть

Было установлено, что эффективность разложения левомецитина в ДБР зависит от его начальной концентрации. Так, при увеличении начальной концентрации левомецитина в растворе в 5 раз степень разложения снижалась с 99,5 до 79,4% (рис. 2).

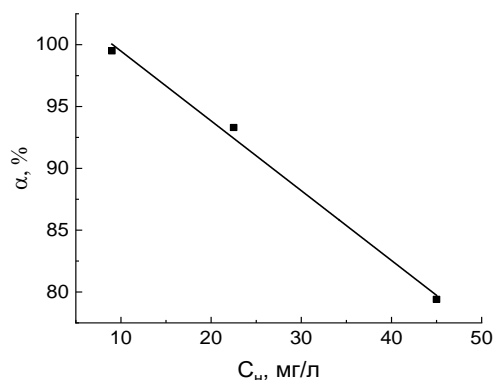


Рис. 2. Степень разрушения левомецитина в ДБР при различных начальных концентрациях.

Кроме того, величина объемного расхода жидкости также очень сильно влияла на эффективность разложения левомецитина. Более глубокая окислительная деструкция исследуемого вещества происходила при увеличении времени контакта раствора с зоной разряда (то есть уменьшении объемного расхода раствора, подаваемого на очистку), о чем свидетельствует снижение интенсивности пиков в области длин волн 277 нм при увеличении τ от 1,5 до 5,9 с (рис. 3).

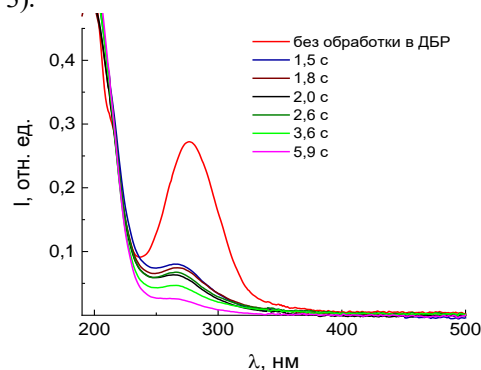


Рис. 3. УФ-спектры водного раствора левомецитина ($C_n = 9,0 \text{ мг/л}$) до и после обработки в ДБР.

На рис. 4 приведены кинетические кривые разложения левомецитина в ДБР, которые хорошо описываются уравнением первого кинетического порядка (коэффициент корреляции 0,96 и выше). На основании анализа кинетических кривых деструкции левомецитина были определены константы скорости и рассчитана скорость его разложения по формуле (3):

$$W = k \cdot C_n \cdot e^{-1} (3),$$

где k – эффективная константа скорости разложения левомецитина (с^{-1}).

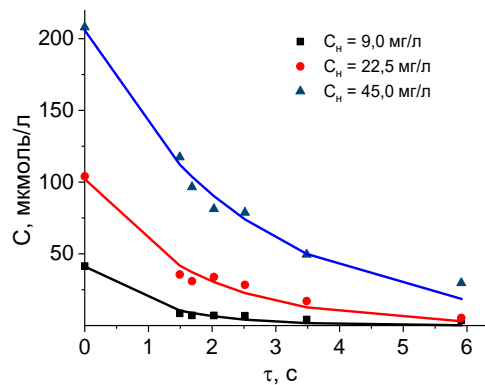


Рис. 4. Кинетика деструкции левомицетина в ДБР.

Таблица 1. Скорости, константы скорости и энергетические выходы процесса разложения левомицетина

C _н левомицетина, мг/л	Эффективная константа скоростик, с ⁻¹	Скорость разложения V, мкмоль/л·с	Энергетический выход θ, молекул/100 эВ
9,0	0,64 ± 0,06	9,8	0,008
22,5	0,45 ± 0,03	17,5	0,018
45,0	0,31 ± 0,02	23,7	0,019

По формуле (4) была рассчитана величина энергетического выхода системы (число распавшихся молекул загрязнителя на 100 эВ вложенной энергии):

$$\theta = \frac{Q \cdot C_n \cdot 0,63 \cdot N_A \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{P} \cdot 100(4),$$

где Q – расход раствора, подаваемого на очистку (мл/с), C_н – начальная концентрация левомицетина (моль/л), N_А – число Авогадро, P – мощность, вкладываемая в разряд (Вт). Значения θ оказались близки к величинам, полученным для тетрациклина в аналогичном диапазоне начальных концентраций (0,020-0,056 молекул/100эВ[8]).

Конечными продуктами окисления любого органического вещества являются CO, CO₂ и вода. В ходе экспериментов была измерена концентрация диоксида углерода в газовой фазе на выходе из разрядного устройства. Расчет выхода (φ) CO₂ в пересчете на «углерод» системы для всех трех начальных концентраций и времени контакта τ = 4 с показал, что с увеличением C_н левомицетина φ уменьшается: φ = 81,6 % (для C_н = 9,0 мг/л); φ = 36,3 % (для C_н = 22,5 мг/л) и φ = 23,5 % (для C_н = 45 мг/л). В тоже время выход CO₂ растет при увеличении времени контакта раствора: при обработке растворов левомицетина с C_н = 9 мг/л при минимальном в условиях эксперимента времени контакта (τ = 1,5 с) φ = 58,7 %, а при увеличении времени контакта τ до 5,7 с φ возрастал до 92,0 %.

Заключение

В работе исследован процесс окисления водного раствора левомицетина в плазме ДБР в среде кислорода. Результаты проведенных экспериментов показывают, что процесс окислительной деструкции левомицетина в реакторе ДБР протекает эффективно, в условиях эксперимента степени разложения достигала 99,5 %. Установлено, что степень деструкции исследуемого вещества зависит от его начальной концентрации в растворе и от объемной скорости жидкости, а следовательно, времени контакта раствора с зоной разряда. Рассчитаны константы скорости разложения левомицетина, скорости и величина энергетического

значения кинетических параметров деструкции левомицетина (таблица 1) по порядку величины совпадают с данными, полученными при обработке растворов тетрациклина в идентичных условиях [8]. При обработке водного раствора диклофенака (фармацевтический препарат с формулой C₁₄H₁₁Cl₂NO₂) в импульсном коронном разряде с начальной концентрацией 50 мг/л, скорость разложения составляла 0,39 мкмоль/л·с [9], то есть примерно в 60 раз меньше, чем в нашем случае. Поэтому ДБР с проточной системой более эффективен, чем импульсный коронный разряд.

выхода процесса. Показано, что одним из продуктов окисления левомицетина в ДБР является CO₂.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671). Работа выполнялась в рамках государственного задания на выполнение НИР: тема № FZZW-2023-0010.

Список литературы

1. Omotola E. O. et al. Occurrence, detection and ecotoxicity studies of selected pharmaceuticals in aqueous ecosystems—a systematic appraisal // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2022. – Т. 91. – С. 103831.
2. Boxall A. The environmental side effects of medication // *European Molecular Biology Organization*. – 2004. – Т. 5. – №. 12. – С. 1110-1116.
3. Sumpter J. P. *Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution* // *Green and sustainable pharmacy*. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2010. – С. 11-22.
4. M. J. Benotti *Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water* / M. J. Benotti, R. A. Trenholm, B. J. Vanderford, J. C. Holady, B. D. Stanford, S. A. Snyder // *Env. Sci. and Tech.* – 2009. – Т. 43. – №. 3. – С. 597-603.
5. Tijani J. O., Fatoba O. O., Petrik L. F. A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2013. – Т. 224. – С. 1-29.
6. Moue E. S. M. et al. Degradation of organic pollutants and microorganisms from wastewater using different dielectric barrier discharge configurations—a critical review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Т. 22. – С. 18345-18362.
7. Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN (1960) *Transport phenomena*. Wiley, New York, p 37.
8. Gushchin A. et al. Reducing the Toxicity of Tetracycline Solutions and the Kinetics of Decomposition under the Action of DBD in Oxygen // *Plasma Medicine*. 2019. Т. 9. №. 2.
9. Dobrin D. et al. Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge // *Chemical engineering journal*. – 2013. – Т. 234. – С. 389-396.

УДК 661.183.2:631.53.027.32

Кудрин И.М., Цуркин Ю.Д., Теплякова В.Д., Клушин Д.В., Клушин В.Н.

Исследование результативности переработки отходов полистирола и древесностружечных плит на активные угли

Кудрин Илья Максимович – студент магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; ilusa-iguana@mail.ru.

Цуркин Юрий Дмитриевич - студент магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии.

Теплякова Валерия Дмитриевна - студент магистратуры группы МЭ-21 кафедры промышленной экологии.

Клушин Дмитрий Витальевич – к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования.

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор-консультант кафедры промышленной экологии.

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

В статье представлены результаты исследования совместного пиролиза технологических отходов древесностружечных плит и полистирола и активации водяным паром его твердых остатков с получением активных углей, охарактеризованы выход и структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов, показана принципиальная возможность такой переработки названных отходов на углеродные адсорбенты достаточно высокого качества

Ключевые слова: отходы ДСП и полистирола, пиролиз, активация паром, выход и свойства

Investigation of the efficiency of recycling polystyrene waste and wood boards into activated carbon

Kudrin I.M., Tsurkin Yu.D., Teplyakova V.D., Klushin D.V., Klushin V.N.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Russian University of Chemical Technology named after D.I. Mendeleev, Russia, Moscow, 125047, Miussskaya square, 9

In this article present the studying results of the joint pyrolysis of technological wastes of particle wood boards and polystyrene and activation of its solid residues with water vapor to obtain activated carbons, the yield and structural-adsorption properties of the target products are characterized and shown the fundamental possibility of such processing of these wastes into carbon adsorbents of a sufficiently high quality.

Keywords: chipboard and polystyrene waste, pyrolysis, steam activation, yield and properties

Введение

Для многих промышленных производств являются актуальными проблемы эффективного использования твердых углеродсодержащих отходов производства и потребления. В этом отношении не представляют исключения действующие предприятия, изготавливающие продукцию с использованием полистирола и АБС-сополимеров, а также изделий на базе древесины в виде ДСП. Реализуемая на одном из таковых технология сопряжена с образованием не только кусковых отходов названных полимеров (в том числе армированных), но и вентиляционных выбросов, содержащих пары стирола. Очистку последних с рекуперацией стирола реализуют на данном предприятии в виде опытных отладочных испытаний в слое зерен достаточно дорогостоящего коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки AP-A отечественного производства [1].

Наряду с этим древесину используют в промышленных масштабах для производства сырцовых углей (карбонизатов) и активных углей обработкой целевых продуктов пиролиза сырья в основном водяным паром [2, 3]. Однако производимые на ее основе активные угли обычно характеризует преимущественно мезо- и макропористая структура [4, 5]. Следует отметить также, что наличие в отходах ДСП фенольных и других смол, использованных в качестве связующих,

потенциально должно благоприятствовать качеству получаемых на их основе углеродных адсорбентов [6]. С целью развития в них микропористости исследователи практикуют, в частности, совместный пиролиз древесины с различными полимерами, включая термопласты (к которым принадлежит полистирол [7]), и углеводородами, продукты термической деструкции которых приводят к отложениям пиролитического углерода на поверхности пор древесных карбонизатов, обеспечивая возможность формирования дополнительных микропор.

Таким образом, экспериментальная оценка целесообразности совместной переработки названных отходов на активные угли является четко ориентированной и практически значимой, так как ее эффективное решение с последующей его реализацией потенциально обещает существенную прибыль названному производству за счет сокращения значительных расходов на передачу таких отходов специализированным организациям с целью удаления и захоронения, полезной их утилизации с получением порошковых, зерновых и/или формованных активных углей и предположительно возможной замены последними закупаемого активного угля марки AP-A.

Характеристика объектов исследования, способов их подготовки и приемов термической обработки

Исследование выполнено с использованием двух сырьевых образцов: отходов листового полистирола белого цвета, измельченных до фрагментов с размерами поперечного сечения около 0,5-2,0 и длиной примерно 2-5 мм с насыпной плотностью, близкой 250 г/дм³ (рис. 1), и механически фрагментированных отходов ДСП, ламинированных полистиролом, в виде смеси частиц стружки и щепы еще более тонких размеров (максимально до 5 мм, рис. 2) с насыпной плотностью около 167 г/дм³.



Рис. 1. Фрагментированный отход листового полистирола



Рис. 2. Измельченный отход ДСП

С целью обеспечения наиболее качественных результатов пиролиза смеси названных отходов преследовалась задача осуществления максимального их взаимного контакта. Среди ряда возможных путей ее решения в работе изучены растворение полистирола в таких органических растворителях, как ацетон, бензол, тетрахлорметан и толуол, и последующая пропитка результирующими растворами составами охарактеризованных фрагментов ДСП. По совокупности результатов проведенных экспериментов в качестве наиболее удовлетворяющего поставленной задаче среди названных растворителей был выбран толуол. Растворимость отхода полистирола (далее ОПС) в ацетоне, в частности, была недостаточной. Установлено также, что активное перемешивание ускоряет процесс растворения. Аналогичное влияние оказывает и увеличение температуры, однако риск роста потерь растворителя наряду с необходимым усложнением функциональной схемы и незначительным сокращением времени растворения использование этого фактора нерационально. Оптимальное массовое отношение Т:Ж установлено равным 1:4. Результирующие сырьевые композиции различного вида подвергали пиролизу, а целевые

продукты последнего – активации водяным паром с использованием установок лабораторных масштабов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В сравнительных целях часть пиролитических экспериментов (серия 1) проведена с использованием основы примененных сырьевых композиций - охарактеризованных выше воздушно-сухих фрагментов ДСП при их нагревании с интенсивностью 10 °С/мин до 400 °С и последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. Их осредненные результаты в виде показателей выхода по отношению к воздушно сухому сырью и структурно-адсорбционных свойств целевых продуктов этого процесса (суммарного объема пор V_{Σ} , объемов сорбирующих пор V_s по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола, поглотительной способности по йоду I и красителю метиленовому голубому МГ) представлены в таблице 1.

Побочными продуктами пиролиза являются конденсат со значительным массовым выходом (около 50-60 % и более), представляющий собой в горячем состоянии темно-коричневую жидкость с резким неприятным запахом, и несконденсированные газы с определенным по разности весьма малым массовым выходом (на уровне долей и 2-3-х единиц %).

Сырьевые композиции (СК) для исследования влияния приемов их получения на результаты пиролиза готовили двумя различными способами.

В экспериментах серии 2 образцы фрагментов ДСП обработаны названным продуктом растворения ОПС в толуоле при массовом отношении Т:Ж=1:2, после чего приготовленная масса оставлена на неделю в открытой емкости под тягой для избавления от растворителя простым его выветриванием, а затем подвергнута пиролизу в условиях, указанных для серии 1. Осредненные результаты данной серии представлены также в таблице 1. В отношении к основному компоненту СК – ДСП выход целевого продукта составил примерно 76,9 %.

Конденсат с выходом несколько более 47 % при охлаждении представлял собой темно-коричневую жидкость с резким неприятным запахом, при хранении постепенно расслаивающуюся с образованием черной смолы и коричневой жидкости. Неконденсированные газы с определенным по разности массовым выходом около 1,5 % наряду с конденсатом составляют побочные продукты пиролиза.

При подготовке сырьевой композиции для экспериментов серии 3 фрагменты ДСП обработаны, как и в серии 2, указанным продуктом растворения ОПС в толуоле, однако удаление из нее растворителя не осуществлено. Результирующие осредненные показатели результаты данных экспериментов, выполненных в аналогичных условиях пиролиза такой СК, охарактеризованы также в таблице 1.

Данные исследования характеризуют массовый выход по отношению к СК несконденсированных газов около 0,8 % и очевидный значительно более высокий,

чем в серии 2, выход конденсата (более 78 %), также являющегося темно-коричневой жидкостью с резким неприятным запахом, при хранении постепенно расслаивающейся с образованием коричневой жидкости и черной смолы в донной части стеклянной емкости. При этом выход карбонизированного остатка пиролиза по отношению к твердым компонентам для приготовления СК (ОПС + ДСП) составляет 48,72 %, а только к ДСП – 73,08 %.

Таблица 1. Характеристики карбонизированных продуктов пиролиза серий 1-3

Показатель и его размерность	Значение показателя целевого продукта серии		
	1	2	3
Выход к СК, %	40,00	51,28	20,88
V_{Σ} , см ³ /г	0,94	0,22	0,49
V_{SH_2O} , см ³ /г	0,12	0,07	0,04
V_{SCCl_4} , см ³ /г	0,03	0,80*	0,57*
$V_{SC_6H_6}$, см ³ /г	0,10	0,70*	0,90*
I, %	8,80	1,25	3,17
МГ, мг/г	88,86	51,39	18,58

* определения выполнены эксикаторным методом при суточной выдержке образцов, имевших вид материалов, избыточно смоченных растворителем

Анализ информации, изложенной относительно экспериментальных серий 1-3, позволяет констатировать следующие обстоятельства:

во-первых, пиролиз использованных СК в аналогичных условиях нагревания обуславливает увеличение выхода карбонизированных продуктов на 8-11 % (по отношению к их твердым исходным компонентам) относительно такового пиролиза только ДСП, причем в отношении лишь к ДСП-компонентам выход возрастает с 40,00 (эксперименты серии 1) до 76,92 (эксперименты серии 2) и 73,08 % (эксперименты серии 3), что указывает на положительную роль использования ОПС в составе СК;

во-вторых, структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов этого процесса применительно к сериям 2 и 3 позволяют выбрать образцы серии 3, как демонстрирующие большие величины суммарного объема пор и объемов сорбирующих пор наряду с таковыми поглотительной способности по I и МГ, для оптимизации пиролитического воздействия на них, как при пиролизе, так и при активации водяным паром;

в-третьих, величина выхода конденсата к сырьевой композиции проходит через минимум в ряду экспериментов серий 1-2-3, превосходя таковой целевого продукта пиролиза для экспериментов серий 1 и 3, но не достигая его в серии 2, при этом относительно только ДСП-компонента СК он резко увеличивается в ряду экспериментов 1-2-3, составляя 50,7, 70,8 и 274,2 %, соответственно, тогда как формирование неконденсирующихся газов в массовом отношении к сырью в целом падает в названном экспериментальном ряду (2,5-1,5-0,8 %),

однако оно близко по отношению к ДСП-компоненту (2,5 и 2,3 % для экспериментов 1 и 2, соответственно) или существенно его превосходит, составляя 15,4 % для эксперимента 3, при этом основным источником образования неконденсируемых газов является ДСП-компонент СК, а не полистирольный отход, так как отношение объема неконденсируемых газов к массе ДСП примерно равно для всех экспериментальных серий 1, 2 и 3, составляя около 107, 116 и 106 см³/г при 24 °С, причем во всех экспериментах серий 1-3 они горючи в области температур пиролиза 380-400 °С.

Для выявления рациональных условий пиролиза СК, охарактеризованной в серии 3, в исследованиях серии 4 изучено влияние предельной температуры (400, 450 и 500 °С), в экспериментах серии 5 - скорости нагревания (7,5, 10 и 15 °С/мин) и в опытах серии 6 - длительности изотермической выдержки (30, 60 и 120 мин) на названные выше показатели продуктов этого процесса. По полученным результатам исследования влияния управляющих пиролизом параметров сделано заключение о целесообразности реализации этого процесса при интенсивности нагревания 10 °С/мин и длительности изотермической обработки СК 60 мин при конечной температуре 400 °С, как обеспечивающей максимальный выход карбонизированного остатка, хотя увеличение температуры в указанных выше пределах, сопровождаемое резким (в два с лишним раза) сокращением выхода целевого продукта, обуславливает примерно 4-8-кратное увеличение его микропористости при одновременном существенном сокращении объема сорбирующих пор по CCl_4 и C_6H_6 и слабом увеличении поглощения I и МГ. При этом интенсивность нагревания и длительность изотермической выдержки слабо и разнопланово влияют на указанные показатели, включая выход.

При исследовании влияния условий активации водяным паром (эксперименты серий 7-10) использованы карбонизированные продукты, полученные при скорости нагревания СК 10 °С/мин до 400 °С и времени изотермической выдержки при этой температуре 60 мин. Процессы активации изучены при нагревании усредненных продуктов пиролиза в основном до 700 °С при удельном расходе пара 5 г на 1 г загруженного материала с интенсивностью 20 °С/мин и длительностью изотермической выдержки при конечной температуре 45 мин. В экспериментах серий 7-9 активированы усредненные карбонизаты серий 4-6, карбонизаты серии 4 использованы и в серии 10. В последней нагрев проведен до 750 и 800 °С, причем выход продукта активации при 800 °С оказался ничтожно малым, что обусловило невозможность установления его свойств. Величины выхода и структурно-адсорбционных показателей целевых продуктов экспериментов серий 7-10 наряду с таковыми использованных усредненных карбонизатов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Выход и структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов карбонизации и активации

Показатель	Карбонизат	Активный уголь серии			
		7	8	9	10
V_{Σ} , см ³ /г	-	0,80	1,28	1,34	1,50
H ₂ O, см ³ /г	0,04	0,25	0,31	0,29	0,35
CCl ₄ , см ³ /г	0,57*	0,30	0,31	0,31	0,48
C ₆ H ₆ , см ³ /г	0,90*	0,36	0,43	0,40	0,46
I, %	8,10	25,40	76,20	70,90	88,90
МГ, мг/г	18,58	43,70	48,90	60,59	256,62
Выход, %	48,00	37,50	23,25	31,60	10,00

* см. примечание к таблице 1

Как видно из таблицы 2, активация паром уже при 700 °С обуславливает резкое возрастание поглотительной способности целевого продукта по I и МГ, однако увеличение температуры активации до 750 °С при еще большем росте названных показателей получаемого активного угля сопровождается значительное сокращение его выхода.

Таким образом, общие положительные итоги выполненных исследований указывают на существенный технический потенциал охарактеризованного их направления и свидетельствуют о целесообразности более глубокого обоснования рациональных условий, как подготовки использованных отходов к переработке, так и реализации ее обоих термических этапов.

Выводы:

Показана принципиальная возможность получения порошковых активных углей, характеризуемых развитой структурой микро- и мезопор, путем совместной термической переработки дисперсных отходов полистирола и ДСП. Сделано заключение о целесообразности и перспективности развития исследований охарактеризованного направления.

Список литературы

1. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
2. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. М.: Изд-во АН СССР. 1952. - 282 с.
3. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве // Химическая промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение // Л.: Химия, 1984. – 216 с.
5. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ctp-sorbent.ru/aktivirovannui-ygol> (дата обращения: 12.10.2018).
6. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8%>. (дата обращения: 10.03.2021).
7. Polymernagrev.ru. Термопластичные полимеры: информационная статья [Электронный ресурс] (дата обращения: 12.10.2022).

УДК 502.174.1

Кудряшова И.Д., Кузнецов О.Ю.

Разработка ресурсосберегающей технологии водоснабжения котельных г. Прокопьевска

Кудряшова Ирина Дмитриевна – студентка бакалавриата группы Э-43, кафедры промышленной экологии; irina.kudir@gmail.com.

Кузнецов Олег Юрьевич – д. т. н., профессор кафедры промышленной экологии;

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

В статье рассмотрены расширение арсенала средств борьбы с изменением климата и сокращение использования питьевой воды на технические нужды в системах теплоснабжения города Прокопьевска. В основе решения сформулированной задачи лежит технология замкнутой регенерации натрий-катионитных фильтров, которые в настоящее время работают по традиционной технологии в составе источников теплоснабжения города.

Ключевые слова: климатические изменения, ресурсосбережение, секвестрация углекислого газа, натрий-катионирование.

Development of resource-saving technology for water supply of boiler houses in Prokopyevsk

Kudryashova I.D., Kuznetsov O.Y.

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

The article considers the expansion of the arsenal of means to combat climate change and the reduction in the use of drinking water for technical needs in the heat supply systems of the city of Prokopyevsk. The solution of the formulated problem is based on the technology of closed regeneration of sodium-cation-exchange filters, which currently operate according to traditional technology as part of the city's heat supply sources.

Key words: climate change, resource saving, carbon dioxide sequestration, sodium cationization.

Введение

Изменение климата является одной из самых обсуждаемых проблем современного мира и ее главной причины – деятельности человека, приводящей к выбросам парниковых газов в атмосферу [1].

Согласно обобщающему докладу 6 оценочного отчета Межправительственной группы экспертов по изменению климата ООН (МГЭИК):

- Средняя мировая температура увеличилась на 1,1 °С в период с 1850 по 1900 год в результате деятельности человека, прежде всего из-за парниковых газов;

- Глобальное потепление превысит 1,5°С в 21 веке и, весьма вероятно, достигнет 2°С, исходя из обязательств стран сократить выбросы парниковых газов к 2030 году;

- Чтобы удержать глобальное потепление на уровне ниже 2°С, все вероятные сценарии требуют срочного сокращения выбросов парниковых газов по всем направлениям в текущем десятилетии [2].

Технологии захвата и хранения углерода (carbon capture and storage technology – CCS) признаны необходимыми для предотвращения повышения глобальной температуры на 1,5-2 °С к 2050 году. Сам термин «изменение климата» относится к увеличению среднегодовой температуры планеты, таянию ледников и повышению уровня Мирового океана. Наряду с потеплением происходит нарушение естественного биологического равновесия (природного баланса), которое приводит к температурным аномалиям, изменению режима выпадения атмосферных осадков и увеличению частоты стихийных бедствий.

Целью работы заключается в расширении комплекса мероприятий по борьбе с изменением климата путем модернизации системы водоподготовки в системах теплоснабжения г. Прокопьевска. Исследование направлено на достижение Цели 13: Принятие срочных мер по борьбе с изменением климата и его последствиями.

Появилась необходимость перевода водоподготовительных установок котельных в г. Прокопьевск в замкнутый режим эксплуатации, исключающий сброс отработанных регенерационных растворов натрий-катионитных фильтров в канализацию.

Механизм миграции углекислого газа

Есть две значимые причины эмиссии диоксида углерода в настоящее время. Первая – это то, что основным источником антропогенных выбросов углекислого газа является использование ископаемого топлива, включая уголь, нефть и природный газ. Вторая – значительную роль в этом отношении играет вырубка лесов. Среднегодовое увеличение концентрации CO₂ за последние 20 лет составило примерно 2,35 ppm. При этом среднее количество выбросов от сжигания ископаемого топлива составило около 33 млрд тонн [3, 4].

Следующая схема (рис. 1) иллюстрирует общее подвижное равновесие, существующее в окружающей среде. Это равновесие включает различные подвижные равновесия карбонатной системы во взаимодействии с гидросферой, атмосферой и литосферой [5]:

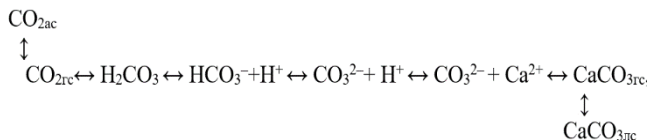


Рис. 1. Схема общего подвижного равновесия карбонатной системы, существующее в окружающей среде: CO_{2ac} – углекислый газ в атмосфере; $\text{CO}_{2гс}$ – углекислый газ в гидросфере; $\text{CaCO}_{3гс}$ – карбонат кальция в гидросфере; $\text{CaCO}_{3лс}$ – карбонат кальция в литосфере.

Согласно закону внутреннего динамического равновесия экосистем Реймерса Н.Ф., находится в динамическом равновесии. Углекислый газ (растворённый в воде, газообразный или заключенный в твердую оболочку) пребывает в равновесном состоянии со всеми своими природными формами. При образовании в гидросфере твердого карбоната кальция часть атмосферного углекислого газа должна перейти в состав гидросферы, до установления нового равновесия. То есть любое осаждение карбоната кальция ведёт к поглощению атмосферной углекислоты.

Натрий-катионирование

Метод умягчения воды основан на способности ионообменных материалов обменивать на ионы кальция и магния ионы других веществ. Замена ионов кальция и магния ионом натрия гарантирует отсутствие накипеобразований на греющих поверхностях котлов и теплообменников. По мере пропускания воды через слой катионита, катионит «истощается». Тогда его следует регенерировать (пропускают через слой катионита раствор хлорида натрия). Процессы ионного обмена обратимы. Эксплуатация таких систем сопровождается сбросом в городскую канализацию минерализованных сточных вод, представляющих собой отработанные регенерационные растворы, образующиеся в процессе восстановления катионообменной способности названных фильтров. Сбрасываемые в городскую канализацию отработанные регенерационные растворы (ОРР) характеризуются следующим качественным составом солей: CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl .

Технология замкнутой регенерации натрий-катионитных фильтров

Исходя из представленной в предыдущей главе схемы (рис. 1) общего подвижного равновесия, существующего в окружающей среде, в основу решения задачи предлагается положить технологию замкнутой регенерации натрий-катионитных фильтров, обеспечивающую утилизацию отработанных регенерационных растворов. Принципиальная блок-схема разработанной технологии приведена на рис. 2. Из блок-схемы видно, что сточные воды от процесса регенерации натрий-катионитных фильтров, представляющие собой отработанные регенерационные растворы (ОРР) и отмывочные воды натрий-катионитных фильтров, подвергают отдельной обработке реагентным и безреагентным методами. Для этого

поток ОРР направляют в блок 2, в котором его подвергают известково-содовому умягчению (при величине $\text{pH}=10,3-10,5$), затем осветляют фильтрованием в блоке 3 и подкисляют аэрацией атмосферным воздухом в блоке 4 до достижения величины $\text{pH}=8,4$. Далее его используют для очередной регенерации потерявшего обменную способность натрий-катионитного фильтра в блоке 1. Что касается отмывочных вод, получивших в свой состав при отмывке катионита часть продуктов регенерации натрий-катионитного фильтра, то их собирают в накопительной емкости блока 6 для усреднения солевого содержания. Затем отмывочные воды с усредненным солевым содержанием (в пределах 4–6 г/л) подвергают обратноосмотическому опреснению в блоке 7, после которого образовавшийся пермеат с содержанием хлоридов около 18-20 мг/л направляют в блок 1 на отмывку катионита от продуктов регенерации, замыкая цикл отмывки катионита. Образовавшийся же в блоке 7 концентрат направляют в блок электродиализа 8 для дополнительного концентрирования с целью последующей утилизации в блоке 2 известково-содового умягчения ОРР.

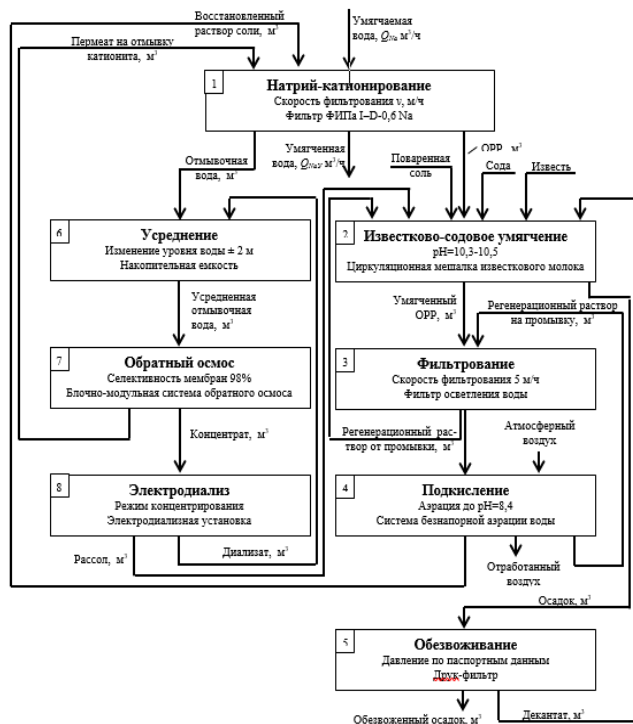


Рис. 2 Блок-схема ресурсосберегающей технологии водоподготовки котельных города.

Что касается химии процессов реагентного умягчения отработанного регенерационного раствора натрий-катионитных фильтров известью и содой в блоке 2 с получением восстановленного регенерационного раствора поваренной соли, то их известь трансформирует хлорид магния, содержащийся в отработанном регенерационном растворе, в хлорид кальция по реакции (1):



В свою очередь сода трансформирует в отработанном регенерационном растворе весь хлорид кальция, как поступивший из катионита при его

регенерации, так и возникший по реакции (1), до хлорида натрия по реакции (2):



Кроме того, сода (за счет углерода в её составе) обеспечивает включение предлагаемой системы регенерации натрий-катионитных фильтров в состав карбонатной системы окружающей среды. При этом хлорид натрия, образовавшийся по реакции (2), направляют в цикл восстановления обменной емкости катионита, замыкая цикл регенерации катионита. Осадок, выделившийся в процессе известково-содового умягчения отработанного регенерационного раствора натрий-катионитных фильтров в блоке 2 (см. рис. 2), содержащий карбонат кальция (с примесью гидроксида магния), отделяют отстаиванием, обезвоживают и используют при производстве строительных материалов и изделий. Тем самым обеспечивается не известное ранее долгосрочное захоронение и изоляция от атмосферы поглощенного углекислого газа в составе строительных материалов, поскольку в процессе анализа литературных источников установлено, что отходы, содержащие шлам карбоната кальция, могут быть использованы в строительной отрасли для производства и получения [6]: вяжущего (в силикатном кирпиче, кладочном растворе, тощих бесцементных бетонах, ячеистобетонных изделиях, древесно-цементных материалах); минеральных заполнителей (в стеновых материалах, асфальтобетонных смесях); комплексных добавок, которые затем на постоянной основе входят в состав зданий или сооружений.

В эколого-экономическом аспекте, помимо поглощения атмосферного углекислого газа, предлагаемая технология позволяет, предотвратить сброс минерализованных сточных вод, образующихся при регенерации натрий-катионитных фильтров, и тем самым исключить потребление такого же количества воды из городского водопровода.

Согласно тарифам на питьевую воду (питьевое водоснабжение) и водоотведение, осуществляемые Прокопьевским водоканалом на территории города Прокопьевска Кемеровской области, стоимость одного кубометра воды питьевого назначения в 2023 году составляет 51,41 рублей, а сброса сточных вод 20,33 рубля.

Заключение

В рамках настоящей работы:

1. Проведен анализ механизмов миграции углекислого газа в геосферах Земли. Показано, что если уровень эмиссии углекислого газа останется на том же уровне, то концентрация CO_2 в атмосфере будет быстро увеличиваться. Стабилизировать

ситуацию можно путём сокращения объёмов выбросов и разработки новых технологий поглощения диоксида углерода.

2. Разработана новая технология, позволяющая системам водоподготовки котельных г. Прокопьевска поглощать атмосферный углекислый газ. Эта ранее неизвестная технология позволяет улавливать углекислый газ и захоронить в строительных материалах, что оказывает положительное влияние на климат Земли.

3. Расчеты показали, что внедрение предлагаемой технологии позволит исключить использование на территории города Прокопьевска в около $71 \text{ м}^3/\text{сут}$ воды из городского водопровода на технические нужды котельных и тем самым обеспечит экономию около 25915 м^3 в год питьевой воды. Таким образом, котельные города Прокопьевска смогут сэкономить около 1,8 млн. руб. в год за счёт снижения Сумму, которая в перспективе может поступить в бюджет города Прокопьевска за счет снижения потребления воды из городского водопровода и сброса минерализованных сточных вод в 2023 г. [7].

Список литературы

1. Глаз Н. В., Васильев А. А. Изменение климата // Дальневосточный аграрный вестник. – 2018. – №. 4 (48). – С. 32-39.
2. Zhongming Z. et al. AR6 synthesis report: Climate change 2023. – 2023.
3. CO_2 Since 2002 // CLIMATE CHANGE: Vital Signs of the Planet URL: https://climate.nasa.gov/earth-now/#/?vitalsign=carbon_dioxide&altid=0&animating=f&start=&end=&videoId=3 (дата обращения: 24.05.2023).
4. Climate change // IEA URL: <https://www.iea.org/topics/climate-change> (дата обращения: 24.05.2023).
5. Афанасьева Д. А., Кузнецов О. Ю. Механизм поглощения атмосферного углекислого газа ресурсосберегающими системами умягчения воды // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 9 (190). – С. 65-67.
6. Калинина Е. В. Утилизация шламов карбоната кальция в производстве товарных продуктов строительной отрасли // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. - 2012. - № 1. - С. 97-112.
7. Тарифы АО "ПО Водоканал" для потребителей Прокопьевского городского округа в 2023 году // Производственное Объединение ВОДОКАНАЛ URL: <https://www.vodapr.ru/news-gl> (дата обращения: 20.05.2023).

УДК 66.097.3

Кузин Е.Н.

Использование металлургической окалины в качестве сырья для производства комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя

Кузин Евгений Николаевич – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии; kuzin.e.n@muctr.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

В статье рассмотрена возможность использования металлургической окалины – отхода процессов термообработки иковки стальных изделий в качестве сырья для производства комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя. Установлено, что получаемый в процессе растворения окалины образец коагулянта-восстановителя представляет из себя смесь хлоридов железа (II) и (III), а также тетраоксида и трихлорида титана. Доказана высокая эффективность указанных растворов в процессах удаления из воды ионов хрома (VI).

Ключевые слова: окалина процесса термообработки иковки, водные растворы тетраоксида титана, комплексный титансодержащий коагулянт-восстановитель

The use of metallurgical scale as a raw material for the production of a complex titanium-containing coagulant-reducing agent

Kuzin E. N.

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

The article considers the possibility of using metallurgical scale - a waste from the processes of heat treatment and forging of steel products as a raw material for the production of a complex titanium-containing coagulant-reducing agent. It has been established that the coagulant samples of the reducing agent obtained in the process of dissolving the scale are a mixture of iron (II) and (III) chlorides, as well as tetrachloride and titanium trichloride. The high efficiency of these solutions in the processes of removing chromium (VI) ions from water has been proven.

Keywords: scale of the heat treatment and forging process, aqueous solutions of titanium tetrachloride, complex titanium-containing coagulant-reducing agent

Введение

Вопросам очистки сточных вод электрохимической промышленности уделяется все больше внимания. Несмотря на значительные успехи в процессах выделения тяжелых и цветных металлов совершенствование процессов очистки является по-прежнему актуальной и крайне важной задачей.

Для удаления из сточных вод гальванического производства различных поллютантов могут применяться следующие методы [1]:

- Для циансодержащих стоков – окисление пероксидом водорода или гипохлоритом натрия [1]. В отдельных случаях возможно биохимическое или электрохимическое окисление;

- Для кислотно-щелочных сточных вод с высоким содержанием тяжелых металлов (медь, никель, цинк и пр.) – реагентная нейтрализация и осаждение. Для интенсификации процессов деления осадков может применяться реагентная обработка в сочетании с процессами седиментации/флотации или фильтрации [2-3].

- Для хромсодержащих сточных вод (Cr (VI)) – реагентное или электрохимическое восстановление с переводом хорошо растворимых форм хрома (VI) в форму плохо растворимого гидроксида хрома (III) с последующим осаждением. В отдельных случаях возможно применение биологических, мембранных или сорбционных методов очистки [4-6].

Несмотря на наличие широкого спектра технологий очистки остаточные концентрации

тяжелых металлов не всегда соответствуют требованиям нормативной документации. Не менее актуальной остается задача минимизации габаритов очистных сооружений (локальное исполнение) и повышение скорости процесса очистки.

В последнее время все чаще встречается информация о высокой перспективности реагентов на основе солей титана позволяющих не только эффективно удалять из воды дисперсные частицы, но и существенно повышать скорость процессов седиментации и фильтрации шламов [7-8].

Материалы и методы исследования

Основной целью данного исследования является оценка возможности получения комплексных титансодержащих коагулянтов-восстановителей в процессе обработки металлургической окалины водными растворами тетраоксида титана. Дополнительной задачей исследования является оценка эффективности полученного реагента при очистке реальной сточной воды от тяжелых металлов и соединений хрома (VI).

Образцы комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя получали обработкой металлургической окалины (машиностроительный завод Московская область) водными растворами тетраоксида титана. Соотношение Т:Ж составляло 1:20, время процесса 40 минут, при комнатной температуре, отбор проб каждые 5 минут.

Содержание тяжелых металлов в растворе реагента, а также в образцах сточной воды проводили

методом атомно-эмиссионной спектроскопии с магнитной плазмой в соответствии с разработанными ранее методиками [9-10].

Процесс восстановления и очистки проводили в лабораторном флокуляторе фирмы VELP (Италия). Время контакта реагент-вода – 2 минуты быстрого смешения, 8 минут фаза хлопьеобразования и седиментация в течение 30 минут. Образец сравнения – сульфат железа (II).

В качестве образца для исследования коагуляционной эффективности образца комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя была использована сточная вода участка нанесения гальванических покрытий машиностроительного завода Московской области. Химический состав воды представлен следующими показателями:

- Fe – 19,2 мг/дм³;
- Cu – 7,6 мг/дм³;
- Cr (VI) – 36,4 мг/дм³;
- Ni – 3,3 мг/дм³;
- pH – 2,35

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены данные о химическом составе образца используемой окалины процесса термообработки иковки стальных деталей, отобранной на машиностроительном предприятии Московской области.

Таблица 1. - Элементный состав образца металлургической окалины, %

Элемент	Fe	O	Примеси (Cr, Ni, и др)
Содержание	75,5	22,5	2,0

Из данных таблицы 1 видно, что количество железа в составе окалины не соответствует оксидам железа (II) и (III) или форме гематита (Fe₃O₄), что в первую очередь свидетельствует о наличии скрытых участков, содержащих металлическое железо.

Следующим этапом экспериментов стала оценка эффективности извлечения соединений железа в процессе обработки окалины водными растворами тетрахлорида титана различной концентрации. Полученные в результате эксперимента данные представлены на графике рис. 1.

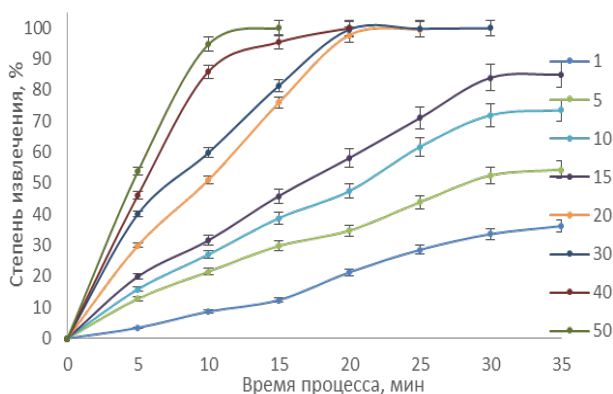


Рис. 1. Эффективность извлечения Fe водными растворами тетрахлорида титана.

Где 1 – 50 %-ная концентрация водного раствора тетрахлорида титана

Из данных графика рис. 1 видно, что водные растворы тетрахлорида титана даже при условно низкой концентрации (1-15 %) позволяют с высокой интенсивности извлекать из окалины соединения железа. Применение 20 – 50 %-ных растворов TiCl₄ позволило на 99 % извлекать из окалины соединения железа. В состав реагента-восстановителя входят: хлориды титана (III) и (IV), а также хлоридами железа (II) и (III). Наличие в составе реагента нескольких солей в различной степени окисления, вероятно, будет иметь положительный эффект и позволит существенно повысить эффективность очистки.

Сравнивая эффективность извлечения с растворами соляной кислоты аналогичной концентрации (при условии что гидролиз TiCl₄ протекает на 100 %) было отмечено, что процессы с использованием в качестве выщелачивающего реагента растворов TiCl₄ проходили на 15 – 20 % быстрее, а степень извлечения соединений железа была в среднем на 5 – 7 % выше.

Заключительным этапом исследования стала оценка возможности использования указанных растворов в процессах очистки сточных вод гальванического производства от соединений хрома (VI) и др. тяжелых металлов. Полученные в результате эксперимента данные представлены на диаграмме рис. 2.

Из данных графика рис. 2 видно, что остаточные концентрации тяжелых металлов после применения комплексных титансодержащих реагентов существенно ниже, чем при использовании традиционного сульфата железа (II).

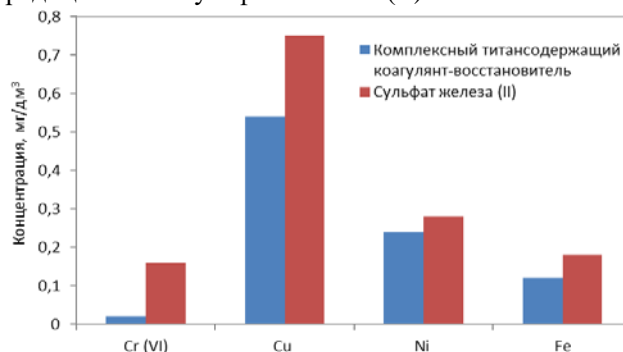


Рис. 2. Остаточные концентрации загрязнителей в сточной воде

Повышенная эффективность комплексного реагента в отношении соединений хрома (VI) обусловлена в первую очередь треххлористым титаном проявившим высокую восстановительную способность [11]. Остаточное содержание взвешенных веществ в очищенной воде при использовании комплексного реагента было в среднем в 5 раз ниже, чем при использовании сульфата железа. Образующиеся при использовании инновационных реагентов коагуляционные шламы быстрее оседали и легче фильтровались, что также является несомненным техническим преимуществом.

Заключение

На основании полученных в результате работы был сделан вывод, что получение комплексного титансодержащего коагулянта-восстановителя в процессе обработки металлургической окалины водными растворами тетрахлорида титана позволяет не только получать высокоэффективный реагент, но и решать проблемы переработки техногенных отходов.

Список литературы

1. Виноградов С. С. «Экологически безопасное гальваническое производство» – Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. – 352 с.
2. Колесников А. В., Крючкова Л. А., Кисиленко П. Н. и др. Электрофлотационное извлечение ионов тяжелых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, № 4. С. 43–50.
3. Кузин Е. Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А. Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. 2019. № 10. С. 91-96.
4. Лоскутов В. И., Залевский Д. В. Идентификация процесса осаждения шестивалентного хрома реагентным методом в технологии очистки сточных вод гальванотехники // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. 2012. Т. 5, № 3. С. 148–152.
5. Vemula Madhavi, Ambavaram Vijay Bhaskar Reddy, Kalluru Gangadhara Reddy, Gajulapalle Madhavi et.al. An overview on research trends in remediation of chromium // Research Journal of Recent Sciences. 2013. V.2, N.1. P. 71–83.
6. Аверина Ю. М., Калякина Г. Е., Меньшиков В. В., Капустин Ю. И., Болдырев В. С. Проектирование процессов нейтрализации хрома и цианосодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2019. № 3. С. 70–80.
7. Xu, J., Zhao, Y., Gao, B., Zhao, Q. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants // Environmental Science and Pollution Research. 2018. V. 25, N. 13. P. 13147–13158.
8. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Cao, B. C., Kim, J.-H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts // Journal of Hazardous Materials. 2011. V. 185, N. 2-3. P. 1536–1542.
9. Кучумов В. А., Шумкин С. С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т. 23, № 1. С. 219–225.
10. Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства // Черные металлы», 2022 № 10. С. 79 - 82 DOI: 10.17580/chm.2022.10.13
11. Kuzin E. N., Chernyshev P. I., Vizen N. S., Krutchinina N. E. The Purification of the Galvanic Industry Wastewater of Chromium(VI) Compounds Using Titanium(III) Chloride // Russian Journal of General Chemistry, 2018, V. 88, N. 13. P. 2954–2957.

УДК 579.66, 502/504

Кузнецова С.М., Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

Оценка эффективности биодegradации пластиков, предобработанных молочной кислотой

Кузнецова Софья Михайловна – студентка бакалавриата группы Э-41 кафедры промышленной экологии; sofya.kuznetsova.2001@list.ru.

Астахов Павел Сергеевич – студент магистратуры группы Мэ-21 кафедры промышленной экологии; Pavel.astakhov99@mail.ru.

Мурзина Е. Д. – к. т. н., доцент кафедры промышленной экологии.

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

*В статье была исследована биодеструкция пластика микроорганизмами, выделенными экспериментально из почвенной среды. Была изучена возможность увеличения эффективности биодеструкции полимерных материалов при помощи их дополнительной предобработки молочной кислотой различной концентрации.**Ключевые слова: микроорганизмы, биодеструкция, полимерные материалы, пластик, молочная кислота***Assessment of the biodegradation efficiency of plastics pretreated with lactic acid**

Kuznetsova S. M., Astakhov P. S., Murzina E.D.

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

*In this work the biodegradation of plastics by microorganisms isolated experimentally from the soil environment was investigated. The possibility of increasing the biodegradation efficiency of polymeric materials by additional pretreatment with lactic acid of different concentrations was studied**Key words: microorganisms, biodegradation, polymeric materials, plastic, lactic acid.***Введение**

Сегодня одной из глобальных экологических проблем является мусорное загрязнение. Растущие с каждым годом отходы все сильнее засоряют нашу планету и негативно влияют на здоровье всех ее обитателей. Одним из примеров такого загрязнения является большое тихоокеанское мусорное пятно, расположенное в северной части тихоого океана и являющееся самым крупным из известных загрязнений водных объектов. Находящийся там пластик многие животные принимают за еду, что в последствии приводит к гибели живых организмов [1].

Пластмассы состоят из сложных крупных молекул, которые практически не разлагаются в естественных условиях. В настоящий момент пластиковый мусор утилизируют сжиганием (только те виды пластика, которые не выделяют токсических веществ) или свозят на полигоны. На переработку отправляется лишь 10% всего мирового пластика [2]. Таким образом, одним из перспективных направлений утилизации пластиковых отходов является его биодegradация.

Экспериментальная часть

Ранее на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был выделен штамм микроорганизмов, использующий полиэтиленовый пакет в качестве единственного источника углерода [3].

Для определения возможности разложения данной культурой других полимерных материалов, полученный микроорганизм культивировали в колбах с минеральной средой LCFBM [4], где в качестве единственного источника углерода использовали

различные виды пластика, такие как ПЭТ, ПВХ, ПНП, ПВХП, ПП, ПС (рис. 1)

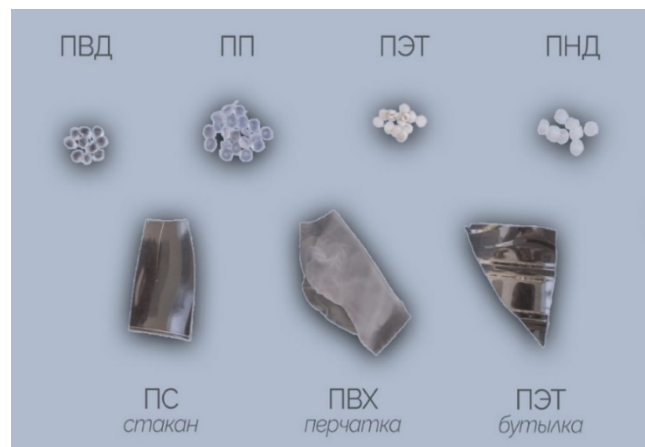


Рис. 1. Образцы пластиков

Состав бескарбонной жидкой среды LCFBM [4] представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав минеральной среды LCFBM

Компонент	Концентрация, г/л
NH_4NO_3	1
KH_2PO_4	0,7
K_2HPO_4	0,7
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,7
NaCl	0,005
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,001

Пластики ПЭТ, ПНП, ПВХ, ПП, в первоначальном виде представляли собой белые или бесцветные гранулы цилиндрической формы. Исходный вид ПВХ и ПС – мелкий бесцветный порошок, который вызывал определенные трудности в подсчете изменения массы, поэтому в качестве альтернативного варианта была использована перчатка из поливинилхлорида (ПВХп) и одноразовая пластиковая посуда из полистирола (рюмка). Пластиковые образцы взвешивали на аналитических весах ($0,5 \pm 0,005$ г), промывали дистиллированной водой и добавляли в колбу с минеральной средой (состав прописан выше), в которую в дальнейшем вносили инокулят культуры 8.1.

Для определения динамических характеристик роста культуры через определенные промежутки времени производился отбор аликвотной части суспензии с последующим измерением оптической плотности, в качестве среды сравнения использовали среду LCFBM.

По истечении двух недель пластик доставали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу в течении двух часов при $120\text{ }^\circ\text{C}$, после чего измеряли потери его массы по следующей формуле:

Полученные массы пластиков пересчитывали по формуле 1 на 1 м^2 площади поверхности образца:

$$M = \frac{1\ 000\ 000 \cdot m}{S_n \cdot n}, \quad (1)$$

где, M - граммы на 1 м^2 площади данного пластика,
 m - масса пластика после обработки,
 S_n – площадь поверхности одной гранулы (полотна) пластика,
 n – количество гранул в эксперименте.

На основании результатов было получено, что потери для гранулированного ПЭТ составили $1,97\text{ г/м}^2$, для ПВХ (перчатка) – $0,11\text{ г/м}^2$, для ПС – $0,71\text{ г/м}^2$. Остальные пластики показали нулевые результаты.

Низкое потребление пластика возможно из-за сложности в расщеплении больших полимерных молекул. Поэтому, для улучшения биодеструкции, было решено использовать предварительную

обработку пластиковых образцов молочной кислотой различных концентраций (20%, 40%, 80%). В ходе эксперимента гранулированный ПЭТ был сильно разрушен молочной кислотой (рис. 2)



Рис. 2. Гранулы ПЭТ до обработки (слева) и после обработки молочной кислотой (справа)

В последующих опытах данные гранулы были заменены на ПЭТ (бутылка), содержащий различные стабилизаторы, которые не позволяют ему полностью разрушиться в кислоте. Полученные данные приведены в таблице 2.

По результатам исследования отмечено, что использование молочной кислоты для предобработки пластика, в разы повышает эффективность биодеструкции.

Поскольку молочную кислоту производят, в основном, ферментативным способом, то был предложен вариант провести предобработку пластиковых образцов в углеродной среде при культивировании культуры *Lactobacillus plantarum*, синтезирующей молочную кислоту концентрацией 7%.

После процесса культивирования было получено 3 компонента:

- биомасса культуры *L. plantarum*, которую можно использовать в рецикле в качестве инокулята и при силосовании кормов [5],
- молочная кислота (по степени очистки техническая), применимая в текстильной и кожевенной промышленности, а также в покрытии металлов,
- предобработанный пластик, который в дальнейшем был отправлен на биодegradацию культурой 8.1.

Таблица 2. Массы пластиков, предобработанных различными концентрациями молочной кислоты, после их биодegradации культурой 8.1, г/(м^2 площади поверхности пластиков)

Вид пластика	Масса пластиков после биодegradации культурой 8.1, г/ м^2			
	Варианты предобработки пластиков			
	80% молочная кислота	40% молочная кислота	20% молочная кислота	без предобработки
ПП	0,47	0,39	0,32	0
ПВД	0	0	0	0
ПНД	0,46	0	0	0
ПВХ (п)	1,74	1,30	1,09	0,11
ПЭТ	-	-	-	1,97
ПЭТ (б)	0,97	0,05	1,89	0,37
ПС	0,94	0,94	0,82	0,71

Биодеградацию преобработанных образцов проводили в минеральной среде LCFBM в течение 14 суток при температуре 25 °С. Через заданное время измеряли потери масс пластиковых образцов. Наилучшие результаты показали следующие виды пластмасс – для гранулированного ПЭТ разница в массе составила – 8,17 г/м², для ПЭТ₆ – 0,14 г/м², для ПВХ – 0,42 г/м².

Заключение

Данные исследования говорят о возможности применения и развития нового способа разложения и утилизации полимерных материалов. В дальнейшем мы планируем изучить влияние других видов дополнительной обработки.

Список использованной литературы:

1. Great Pacific Garbage Patch // National Geographic
URL: <https://education.nationalgeographic.org/resource/great-pacific-garbage-patch/> (дата обращения: 20.05.23).

2. How Big Oil Misled The Public Into Believing Plastic Would Be Recycled // National Public Radio URL: <https://www.npr.org/> (дата обращения: 26.05.2023).

3. Кузнецова С.М., Астахов П.С., Шулаев С.В. Влияние кислотной преобработки полимерных материалов (ПЭТ и ПВХ) на их биодеструкцию. // Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ». - Иваново: Студенческое научное общество ФГБОУ ВО «ИГХТУ», 2023. - С. 68.

4. Bombelli P., Howe C. J., Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella* // *Curr. Biol.* 2017. Т. 27. №8 С. R292–R293.

5. R. Datta, Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review / Datta R., Henry M. J. // *Chem. Technol. Biotechnol.* – 2006. - №, 81. - 1119– 1129 pp

6. deMan J., Rogosa M. and Sharpe M., 1960, *J. Appl. Bacteriol.*, 23:130

УДК 544.653.2

Лабор В.Е., Иванцова Н.А.

Изучение эффективности окислительной деструкции N-(4-гидроксифенил)ацетамида

Лабор Валерия Евгеньевна - студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; leralabor11@mail.ru

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Митинская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы деструкции модельного водного раствора парацетамола в процессе озонирования и электрохимического окисления. По результатам исследования были сделаны выводы об эффективности данных методов для очистки сточных вод фармацевтических предприятий. Определено, что наилучшая деструкция парацетамола достигается при наибольшей длительности эксперимента. Получены кинетические экспериментальные данные по деструкции парацетамола. Рассчитаны константы скорости.

Ключевые слова: озонирование, электрохимическое окисление, деструкция, парацетамол, водоочистка.

EFFICIENCY OF OXIDATIVE DESTRUCTION OF N-(4-HYDROXYPHENYL)ACETAMIDE

Labor V.E., Ivantsova N.A.

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

The article discusses the processes of destruction of model aqueous solution of paracetamol in the process of ozonation and electrochemical oxidation. Based on the results of the study, conclusions were drawn about the effectiveness of these methods for the treatment of wastewater from pharmaceutical enterprises. It was determined that the best destruction of paracetamol is achieved with the longest duration of the experiment. Kinetic experimental data on the degradation of paracetamol have been obtained. The rate constants have been calculated.

Keywords: ozonation, electrochemical oxidation, destruction, paracetamol, water treatment.

Введение

В связи со сложившейся в последние пять лет эпидемиологической ситуацией в России и Мире возрос спрос на фармацевтические препараты различного спектра действия. С каждым годом увеличивается разнообразие лекарственных препаратов, а следовательно, растет и их производство. Множество лекарств, пришедших в негодность, попадает в поверхностные и грунтовые воды через свалки и сбросы канализационных вод, провоцируя ряд экологических проблем. Даже незначительные концентрации сильнодействующих фармацевтически средств в воде, почве и воздухе могут оказывать негативное влияние на состояние экосистемы [1]. При накоплении фармацевтических препаратов в воде огромной проблемой является синергетический и кумулятивный эффект от их совместного действия. Одним из самых распространенных лекарств в России является парацетамол (химическое название - N-(4-гидроксифенил)ацетамид), обладающий жаропонижающим и болеутоляющим средством. Парацетамол из-за высокой устойчивости соединения благодаря бензольному кольцу часто обнаруживают в сточных водах.

Так, например, ежегодно в Германии в лечебно-профилактических учреждениях, оказывающих медицинскую помощь населению, утилизируется около 16 тыс. т лекарственных препаратов, из них 60-80% спускаются в канализацию или выбрасываются вместе с обычным бытовым мусором [2]. В настоящее время не существует точных пороговых значений для большинства фармацевтических веществ при очистке воды. Хотя примеси лекарственных веществ и их метаболитов находятся в очень низких концентрациях, ученым пока не удается оценить возможные риски

попадания их в окружающую среду. Поэтому стоит задача по исследованию новых современных окислительных методов в деструкции активных фармацевтических субстанций (АФС).

Для удаления фармацевтических препаратов из воды, используют различные методы: биологические, физические, либо химическое окисление [3]. Однако, большинство станций очистки сточных вод не могут обеспечить эффективное избавление от фармацевтических субстанций [2]. В связи с этим начали усовершенствовать методы очистки. Современные окислительные технологии позволяют обеззаразить сточные воды, содержащие органические вещества в больших и малых концентрациях [4].

Целью данной работы была оценка эффективности методов и сравнение возможности применения анодного окисления и озонирования в деструкции парацетамола - N-(4-гидроксифенил)ацетамида.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран модельный водный раствор парацетамола (N-(4-гидроксифенил)ацетамид; $C_8H_9NO_2$), который приготовили из препарата, предназначенного для инъекций марки «ИФИМОЛ» (производитель «Юник Фармасьютикал Лабораториз», Индия), при добавлении 7 мл HCl (0,1 М) в 100 мл пробы для электропроводности раствора. Концентрацию парацетамола (исходная концентрация – 20 мг/л) определяли фотометрическим методом при длине волны 400 нм по реакции его взаимодействия с азотистой кислотой с образованием хиноидного соединения после добавления гидроксида натрия согласно МУК 4.1.0.272-4.1.0.340-96 «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Показатель ХПК (химическое потребление

кислорода – мгО/л) определяли фотометрическим методом согласно ГОСТ 31859—2012 «Вода. Метод определения химического потребления кислорода». Электрохимическую деструкцию проводили с применением лабораторного блока питания Dazheng PS-305D (0-30 В, 0-5 А), где анодное и катодное пространство было разделено мембраной МК-40 (рис. 1). Сила тока в эксперименте составляла 0,1 А; время обработки варьировали в диапазоне от 10 до 60 мин.

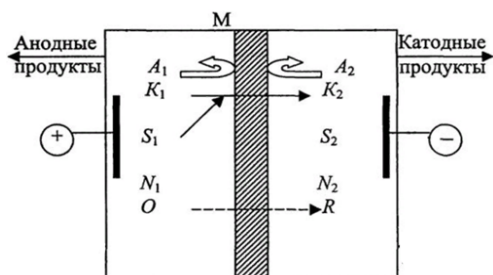


Рис. 1. Схема электролизера

Исследования по окислительной деструкции модельного водного раствора парацетамола известной концентрации - 20 мг/л объемом 150 мл проводили также на лабораторной озонирующей установке XR-ZJ-1GT мощностью 10 Вт, представленной на рис. 2. Производительность установки – 1000 мг/ч. Напряжение сети 220 В (частота 50 Гц). Измеренная производительность по воздуху 7 л/мин и 2.5 мг О₃ на 1 л воздуха в минуту. Время озонирования варьировали от 5 до 50 минут.

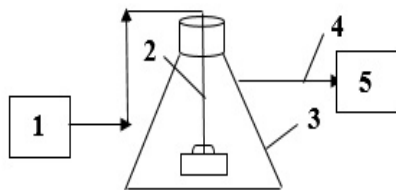


Рис. 2. Схема лабораторной установки по озонированию: 1 – генератор озона (XR-ZJ-1GT), 2 – распределитель озона, 3 – реактор, 4 – отвод остаточного озона, 5 – сосуд с гонкалитом для разложения озона

По результатам работы получена сравнительная характеристика степени окисления раствора парацетамола при электрохимическом окислении и при озонировании. Кинетика окисления N-(4-гидроксифенил)ацетамида представлена на рисунке 3.

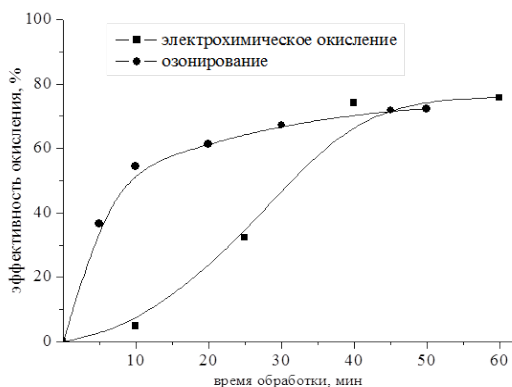


Рис. 3. Зависимость эффективности окисления парацетамола от времени окисления

Определено, что озонирование водного раствора парацетамола протекает интенсивнее в начальный

момент времени. Так при времени обработки 10 мин степень деструкции N-(4-гидроксифенил)ацетамида в 10 раз выше, чем при анодном окислении. При времени обработки 60 мин степень окисления при использовании обоих методов составляет почти 80%. Показано, что с увеличением времени обработки эффективность окислительной деструкции увеличивается. Установлено, что при электрохимическом окислении с течением времени обработки концентрация снижается в 4,2 раза. Следует отметить, что значение ХПК в ходе эксперимента по электрохимической деструкции N-(4-гидроксифенил)ацетамида снизилось в 1,4 раза (с 414 до 298 мгО/л).

По экспериментальным данным графически был определен порядок каждой реакции. Для этого построили графики зависимости концентрации АФС от времени для нулевого, первого и второго порядков и методом наименьших квадратов построили аппроксимирующую прямую и рассчитали коэффициенты аппроксимации.

Табл. 1. Расчетные данные по определению констант окисления N-(4-гидроксифенил)ацетамида

Метод окисления	Порядок реакции		
	Нулевой	Первый	Второй
Электрохимическое окисление	0,30	0,03	0,003
Озонирование	0,37	0,02	0,001

Выяснили (табл. 1), что реакция электрохимического окисления протекает по нулевому порядку и константа скорости – 0,3 мин⁻¹, а реакция озонирования по второму порядку и константа скорости – 0,001 мин⁻¹ (табл.1).

Заключение

Установлено, что эффективность окисления при озонировании выше, чем при электрохимическом окислении. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что данные методы эффективны для очистки сточных вод от АФС, а наилучшая деструкция парацетамола достигается при наибольшей длительности эксперимента.

Список литературы

1. Устинова М. Н. Окислительная деструкция как способ инактивации экополютантов фармацевтического происхождения: Дис. ... канд. хим. наук / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - М., 2012. - 132 с.
2. Felicity T. Фармацевтические отходы в окружающей среде: взгляд с позиций культуры. — Панорама общественного здравоохранения. — 2017. — № 3 (1). — С. 1–140.
3. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water / M. J. Benotti, R.A. Trenholm, B.J. Vanderford, J.C. Holady, B. D. Stanford, S. A. Snyder // Env. Sci. and Tech. 2009. Vol. 43. № 3. P. 597-603.
4. Vogna D. Advanced oxidation chemistry of paracetamol UV/H2O2-induced hydroxylation/degradation pathways and (15)N-aided inventory of nitrogenous breakdown products / D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano // Org. Chem.. - 2002. - V. 67, № 17. - P. 6143-6151.

УДК 631.41:662.882.502.65

Лазарева А.М., Грошева С.В., Тихонова И.О.

Перспективы получения карбонизатов из крупнотоннажных органических отходов

Лазарева Анастасия Максимовна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Грошева Светлана Валерьевна – аспирант 3-го года обучения кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
sgrosheva90@gmail.com

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

В работе представлен способ получения сорбента-структуратора для нефтесодержащих отходов / грунтов из крупнотоннажных органических отходов: свекловичного жома, пивной дробины и гидролизного лигнина. Определены выход и основные параметры пор для исходного сырья и для полученных углеродсодержащих продуктов. Получены физико-химические и сорбционные характеристики карбонизатов. Выбран наиболее перспективный образец.

Ключевые слова: структураторы, сорбенты, нефтесодержащие отходы, органические отходы.

POSRECTS FOR DERIVING CARBONIZATES FROM LARGE-TONNAGE ORGANIC WASTES

Lazareva A.M.¹, Grosheva S.V.¹, Tikhonova I.O.¹

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

The article presents a method for producing a structural sorbent for oily wastes/soils from large-tonnage organic waste: sugar beet pulp, brewer's spent grain, hydrolysis lignin. Product yield and main parameters for raw materials and carbon-containing products were determined. Physicochemical and sorption properties of carbonizates were obtained. The most promising model was chosen.

Key words: structurants, sorbent, oil-contaminated wastes, organic wastes.

Введение

В настоящее время для рекультивации нефтезагрязненных почвогрунтов наиболее эффективными являются биологические методы, которые заключаются во внесении микроорганизмов-нефтедеструкторов одновременно с внесением структураторов почвы, которые также являются сорбентами углеводов. Структураторы способствуют стабилизации основы почв, улучшают её дренируемость и водный режим, уменьшают эрозию и деструкцию.

В зависимости от содержания нефтепродуктов в загрязненных почвогрунтах применяют различные виды микроорганизмов-нефтедеструкторов, подбирают температурные режимы ведения работ, оптимальную влажность, а также используют различные добавки (структураторы), позволяющие интенсифицировать процесс. Основным плюсом данной технологии является возможность снижения класса опасности отходов и возврата загрязнённых почвогрунтов в хозяйственный оборот.

В качестве вторичных ресурсов (отходов), которые могут применяться в качестве структураторов, в данной работе были использованы крупнотоннажные органические отходы V класса опасности для окружающей среды – отходы производства пищевых продуктов (свекловичный жом, пивная дробина, гидролизный лигнин) [1].

При этом согласно статистическим данным Росприроднадзора [2], за 2021 год объем образования составил: свекловичного жома – 714826 т, пивной дробины – 1209942 т, а объемы утилизации этих

отходов заметно меньше, что приводит к накоплению отходов и необходимости их размещения на полигонах.

Таким образом, вовлечение крупнотоннажных органических отходов в хозяйственный оборот при проведении работ по биоремедиации нефтезагрязненных почвогрунтов позволит не только повысить интенсификацию процесса биоремедиации, но и достичь определенного процента замещения природных ресурсов вторичными ресурсами, тем самым обеспечив отнесение биоремедиацию к наилучшим природоохранным практикам в области устойчивого развития.

Экспериментальная часть

С целью получения эффективного сорбента-структуратора для нефтезагрязненных почв были выбраны следующие отходы производства:

– свекловичный жом (СЖ) – побочный продукт переработки сахарной свеклы; жом представлен в виде гранул диаметром не более 30 мм и длиной не более 2,5 диаметра. Массовая доля влаги для СЖ составляет не более 14 %;

– пивная дробина (ПД) – побочный продукт пивоваренного производства, образующийся после выработки ячменного суслу. Дробина представлена в виде сухих спрессованных гранул. Массовая доля влаги для ПД составляет не более 8 %;

– лигнин гидролизный – побочный продукт получения гидролизного спирта.

Пористая структура образцов отходов вначале была определена методом сканирующей электронной

микроскопии. Пористая структура отходов неоднородна, слабо развита или же не развита вовсе (для лигнина). Наиболее развита пористая структура у свекловичного жома, имеются пустоты с размером примерно 0,5-1 мкм. У пивной дробины пористая структура менее развита, чем у свекловичного жома: поверхность более гладкая. Макропоры образованы пустотами между отдельными частицами сырья, пустоты с размером более 1 мкм. У лигнина же поверхность однородная, пустоты не обнаружимы, имеет волокнистую структуру.

С целью определения пригодности использования сырья и продуктов термической обработки в качестве структураторов нефтезагрязненных почв, были определены выход и основные параметры пор для исходного сырья и для полученных углеродсодержащих продуктов. При этом наиболее важным показателем служит значение суммарного объема пор и наличие макропор. Макропоры важны при иммобилизации микроорганизмов на поверхности сорбента-структуратора [3, 4]. Определение суммарного объема пор для СЖ, ПД и для ЛГ невозможно в связи с непригодностью сырья к испытанию. Данные материалы обладают высокими влагопоглощающими свойствами, гранулы теряют свою форму и рассыпаются. Для ПД и ЛГ массовая доля влаги была определена экспериментальным путем. Определение суммарного объема пор и объема сорбирующих пор эксикаторным методом позволило охарактеризовать сырье. СЖ, ПД и ЛГ преимущественно характеризуется как микропористый материал.

Получение карбонизатов.

Были получены карбонизаты СЖк-500-7, ПДк-500-7, ЛГк-500-7, СЖк-500-60, ПДк-500-60, ЛГк-500-60 на основе СЖ, ПД и ЛГ в муфельной печи без доступа кислорода воздуха при скорости нагрева 16 °С/мин, температуре карбонизации 500°С и времени выдержки 7 и 60 мин соответственно. Сырье предварительно высушивалось (до постоянной массы или ~2 часа) при температуре 110°С. Условия термической обработки выбраны по аналогии с [5]. Характеристики полученных карбонизатов представлены в таблице 1. На основании полученных

данных можно сделать вывод о том, что карбонизаты типа Хк-500-7 и Хк-500-60 являются макропористыми. В качестве сравнения был выбран промышленный активированный уголь Агросорб-1Г, который получают на основе торфяного, каменноугольного или лигнинового сырья с последующими карбонизацией и парогазовой активацией гранул.

Параметры термической обработки фигурируют в маркировке полученных образцов. Общая схема названия: Хп-Т-t, где Х – сырье, из которого получен образец (СЖ, ПД, ЛГ); п – вид термической обработки (к – карбонизат, а – активат); Т – температура выдержки при термической обработке, °С; t – время выдержки при температуре Т в процесс термической обработки, мин.

Для образцов структураторов типа Хк-500-7 и для промышленного сорбента Агросорб-1Г нами были определены значение водородного показателя рН, показатели содержания водорастворимой золы и нефтеемкость (таблица 2).

Кислотные или щелочные группы, обуславливающие наблюдаемый рН водной вытяжки, связаны с условиями получения карбонизатов и получением исходного сырья.

Содержание водорастворимой золы в карбонизатах свекловичного жома и лигнина почти в 2 раза меньше, а для карбонизата пивной дробины почти сопоставим со значением промышленного адсорбента Агросорб-1Г.

Нефтеемкость определяли для оценки возможного поглощения сорбентом-структуратором дополнительного количества нефтепродуктов из почвы. Значение нефтеемкости СЖк-500-7 почти в 1,2 раза выше, чем у ПДк-500-7 и в 2,2 раза выше, чем у ЛГк-500-7, что может быть объяснено показателями суммарного объема пор.

Определение адсорбционной активности карбонизатов

Для исследуемых карбонизатов (тип Хк-500-7) были получены показатели адсорбционной активности по метиленовому голубому (МГ) и йоду (I₂) соответственно. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристика структураторов по объему пор

Параметры Структуратор	Выход, %	Суммарный объем пор, V _Σ , см ³ /г	Объем сорбирующих пор, V, см ³ /г		
			H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄
Агросорб-1Г	–	1,4	0,16	0,31	0,39
СЖк-500-7	28	2,2	0,24	0,17	0,07
ПДк-500-7	31	1,5	0,08	0,10	0,04
ЛГк-500-7	22	1,3	0,12	0,14	0,04
СЖк-500-60	27	1,8	0,24	0,11	0,05
ПДк-500-60	29	1,7	0,12	0,10	0,04
ЛГк-500-60	47	1,6	0,09	0,16	0,05
СЖа-600-30	67	0,9	0,64	0,10	0,08
ПДа-600-30	65	1,0	0,20	0,18	0,14

Таблица 2 – Характеристика карбонизатов (тип Хк-500-7)

Параметры Образец	Содержание водорастворимо й золы, %	Нефтеемкость, %	МГ, мг/г	I ₂ , %	Суммарный объем пор, V _Σ , см ³ /г	Насыпная плотность, г/дм ³	Объем сорбирующих пор, V, см ³ /г		
							H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄
Агросорб-1Г	4,0	Не определяли	-	-	1,4	440	0,16	0,31	0,39
СЖк-500-7	1,6	217	92	23	2,2	90	0,24	0,17	0,07
ПДк-500-7	4,4	180	56	2	1,5	210	0,08	0,10	0,04
ЛГк-500-7	1,6	96	74	12	1,3	270	0,12	0,14	0,04

Данные таблицы 2 показывают, что значения сорбции МГ и I₂ структураторами вида типа Хк-500-7 хорошо согласуются со значениями суммарного объема пор и со значениями объемов микро и мезопор. Максимальную сорбцию маркерных веществ (МГ и I₂) показал образец СЖк-500-7, характеризующийся максимальными объемами этих пор. Вследствие более развитой пористой структуры структуратор СЖк-500-7 превосходит образцы ПДк-500-7 и ЛГк-500-7 по МГ в 1,6 и 1,2 раза, по I₂ в 11,5 и 1,9 раза соответственно.

Таким образом, относительно высокие показатели сорбционной активности СЖк-500-7 по МГ и I₂ свидетельствуют о бидисперсности пористой структуры образца, что говорит о склонности к адсорбции как крупных мицелл, так и низкомолекулярных органических соединений, в том числе нефтепродуктов.

По результатам сканирующей электронной микроскопии видно, что пористая структура

карбонизатов неоднородна и развита намного сильнее, чем у исходного сырья. Наиболее четко выражена и развита пористая структура у образца СЖк-500-7: имеются пустоты геометрической формы с диаметром примерно 10-50 мкм, что соответствует размеру макропор. Поры у образцов ПДк-500-7 и ЛГк-500-7 в основном также представлены макропорами, однако они в большей степени закрыты (трубчатые поры), что может затруднять адсорбцию веществ на их поверхности.

Удельную поверхность пор карбонизатов определяли волюметрическим методом адсорбции газа на поверхности материала. Согласно полученным данным, во всех образцах преобладают макропоры, а микропоры и поры с размером от 1,7 до 300 нм практически отсутствуют. Данные по удельной поверхности карбонизатов представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерения удельной поверхности пор карбонизатов

Карбонизат	Поверхность, м ² /г	Совокупный адсорбционный объем пор с диаметром 1,7- 300 нм, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем макропор с диаметром ≥ 300 нм, см ³ /г
СЖк-500-7	2,00	0,0043	0,00025	2,195
ПДк-500-7	0,83	0,0036	0,00005	1,49
ЛГк-500-7	3,22	0,0065	0,00052	1,29

Таким образом размеры пор структураторов в несколько десятков раз превышают размеры клеток, содержащихся в применяемом микробиологическом препарате-нефтедеструкторе. Соответственно размеры пор структураторов потенциально позволяют колониям микроорганизмов развиваться и существовать в них.

Заключение

Исходные органические отходы, исходя из полученных данных о пористой структуре материала, являются малоперспективными для использования в качестве сорбента-структуратора почв.

Полученные карбонизаты, полученные при температуре выдержки при термической обработке 500°C и времени обработки 7 минут и 60 минут, являются макропористыми. Параметры пор у карбонизатов с временем обработки 7 минут в большинстве случаев выше, чем у карбонизатов с временем обработки 60 минут, соответственно дополнительное время термообработки не улучшает сорбционные свойства продукта. Поскольку выходы продуктов сопоставимы, получение карбонизатов с длительным временем обработки 60 минут не рационально.

Наиболее перспективным для дальнейших исследований является карбонизат свекловичного жома СЖк-500-7, который обладал наибольшим

суммарным объемом пор ($2,2 \text{ см}^3/\text{г}$) с преобладанием макропор. У данного карбонизата самая низкая насыпная плотность ($90 \text{ г}/\text{дм}^3$), что является важным параметром для структураторов. Однородные гранулы, образуемые в процессе термической обработки, являются еще одним немаловажным параметром при выборе карбонизата СЖк-500-7 в качестве структуратора.

При проведении сравнительной оценки карбонизатов типа Хк-500-7 относительно промышленного сорбента Агросорб-1Г по вымыванию водорастворимой воды, показатель у СЖк-500-7 и у ПДк-500-7 намного ниже, чем у промышленного материала. Нефтеемкость у СЖк-500-7 также значительно выше значений карбонизатов типа Хк-500-7 и составляет 245%.

Структуратор СЖк-500-7 рекомендуется для применения в качестве пористого носителя при биоремедиации нефтезагрязненных почв.

Список литературы

1. Грошева С. В., Куликова Н. В., Тихонова И. О. Влияние различных структураторов на эффективность процесса деструкции нефтепродуктов (биоремедиации) // Успехи в химии и химической технологии: сборник научных трудов. — Т. 36. —

РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2022. — С. 122–125с.

2. Сведения об образовании, обработке, утилизации, обезвреживании, размещении отходов производства и потребления по форме 2-ТП (отходы) за 2021 год, систематизированные по видам отходов ФККО [Электронный ресурс]. URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/production-consumption-waste/> (дата обращения 28.03.2023).

3. Шигапов А.М. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов лесозаготовительной промышленности (на примере дерново-подзолистых почв Уральского федерального округа): Дис. ...канд. техн. наук. / Уральский государственный университет пути сообщения. – Екатеринбург, 2016. – 252 с.

4. Темирханов Б.А. Исследование сорбционных свойств углеродсодержащих материалов при ликвидации нефтяных загрязнений: Автореф. дис. ...канд. хим. наук. – Краснодар, 2005. – 24 с.

5. Мещеряков В.С., Еремин И.С., Сидоренко Д.О. Получение сорбирующего материала на основе жома сахарной свеклы // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. - №6(291). – С. 10-16.

УДК 608.2

Малистина А.Л., Ермоленко Б.В.

Проблемы применения твердого альтернативного топлива и возможные подходы к их решению

Малистина Анастасия Леонидовна – магистрант 1 курса кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; stratanastasy@mail.ru.

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

В статье рассмотрены состав и схема производства твердого альтернативного топлива из отходов. Обоснована важность использования твердых коммунальных отходов как топлива в некоторых отраслях промышленности. Проанализирован опыт зарубежных стран в области обращения с отходами. Перечислены основные проблемы, препятствующие активному применению RDF-топлива на территории России. Предложены некоторые подходы к их более эффективному решению.

Ключевые слова: твердые коммунальные отходы, переработка, RDF-топливо, характеристики, направления применения, проблемы, пути решения

PROBLEMS OF USING SOLID ALTERNATIVE FUELS AND POSSIBLE APPROACHES TO THEIR SOLUTIONMalistina A.L.¹, Ermolenko B.V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the composition and scheme of production of solid alternative fuel from waste. The importance of using municipal solid waste as fuel in some industries is substantiated. The experience of foreign countries in the field of waste management is analyzed. The main problems preventing the active use of RDF fuel in Russia are listed. Some approaches to their more effective solution are proposed.

Keywords: solid municipal waste, recycling, RDF, characteristics, areas of application, problems, solutions

Твердое альтернативное топливо из твердых коммунальных отходов. Альтернативные, или возобновляемые источники энергии (далее ВИЭ) – это источники, образующиеся на основе постоянно существующих или периодически возникающих процессов в природе, а также жизненных циклов растительного и животного мира и жизнедеятельности человеческого общества. Особое место среди различных ВИЭ занимают твердые коммунальные отходы (далее ТКО), поскольку их использование позволяет одновременно решить две задачи: проблемы, связанные с энергетическим кризисом и кризисом образования отходов.

Перспективным и активно развивающимся направлением энергетического использования ТКО и ряда отходов является изготовление RDF-топлива. Твердое альтернативное топливо (TAT, RDF-топливо, Refuse Derived Fuel) — это топливо, получаемое путем переработки отходов с целью извлечения из них энергии. В состав RDF-топлива должны входить высококалорийные компоненты отходов, такие как пластик, бумага, картон, текстиль, резина, кожа, дерево, растительные отходы и прочие (табл. 1) [1, 2, 3, 4].

Таблица 1. Состав компонентов отходов, их теплотворная способность и доля в составе RDF-топлива

Компонент	Элементный состав, %							Низшая удельная теплота сгорания, кДж/кг	Доля в составе RDF-топлива, %
	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера	Зола	Влажность		
Бумага	27,7	3,7	26,3	0,16	0,14	15	25	9,5	11
Текстиль	40,4	4,9	23,2	3,4	0,1	8	20	15,7	15
Древесина	40,5	4,8	33,8	0,1	-	0,8	20	14,5	11
Пластмасса	55,1	7,6	17,5	0,9	0,3	10,6	8	24,4	44
Кожа/резина	65	5	12,6	0,2	0,6	11,6	5	25,8	17
Пищевые отходы	12,6	1,8	8	0,95	0,15	4,5	72	3,4	2

Основные направления применения твердого альтернативного топлива. Главным достоинством использования RDF-технологии по сравнению с энергетической утилизацией на мусоросжигательных заводах является *отсутствие необходимости строительства специализированных предприятий* по причине того, что сжигание RDF-топлива осуществляется на уже готовых заводах. Твердое альтернативное топливо можно реализовывать в качестве основного или дополнительного топлива в печах различных предприятий, например:

1. Теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) и котельные;
2. Цементная промышленность;
3. Металлургическая промышленность;
4. Производство кирпичей;
5. Железнодорожный транспорт;
6. Другие: RDF-топливо может использоваться, например, в производстве стекла и керамики, в сельском хозяйстве в качестве топлива для сушки зерна, для бытовых нужд населения (поддержания огня в домашних печах).

Производство и использование RDF-топлива из ТКО представляет собой специфическую отрасль со своими технологическими, экономическими и экологическими особенностями, которую в нашей стране нужно строить буквально с нуля: разработать нормативно-правовую базу, возможные технологические решения, подготовить квалифицированный персонал, а самое главное – определить потребителей данного вида топлива. На сегодняшний день на территории России насчитывается порядка 60 функционирующих цементных заводов, более 400 предприятий по производству металлов и сплавов и более 700 крупных и средних тепловых электростанций. База для внедрения технологии использования RDF-топлива широка, с учетом того, что на сегодняшний день почти все из перечисленных производств применяют традиционное топливо (уголь, газ, нефтепродукты) [5].

Распространение производства и дальнейшего применения RDF-топлива получило в странах Евросоюза. Во многом благодаря очень важному условию изготовления альтернативного топлива из отходов – *качественная сортировка*. Высокий уровень культуры сбора отходов и хорошо поставленные процессы сортировки мусора позволяют в этих странах утилизировать наиболее чистый безопасный вид ТКО в топливо. Наиболее активно производство RDF-топлива развивается в известных компаниях: 7GReenLine (осуществляет деятельность и на территории России), TOMRA Sorting Recycling и Vecoplan [6].

Ориентируясь на прогрессивный подход западных стран, можно постепенно реализовывать применение альтернативного топлива, тем более что зарубежные страны прошли путь ошибок и решения внезапных проблем. Сама концепция твердого альтернативного топлива зародилась еще в середине прошлого века и, если учитывать сроки истощения

ископаемых видов топлива (исчерпание сырой нефти, природного газа к 2054г. и угля к 2109г.), актуальность ее в современном мире как никогда велика.

Уже сегодня на цементных производствах в Германии ТАТ занимает до 90% от всего объема используемого топлива. Это свидетельствует о том, что RDF-топливом может быть замещено огромное количество основного технологического топлива, расходуемого на обжиг клинкера цементными заводами [7].

Технология получения RDF-топлива. Исходя из того, в какой сфере используется ТАТ, будет варьироваться и технология его получения. В общем виде структурная (операционная) схема изготовления RDF-топлива показана на рисунке 1.

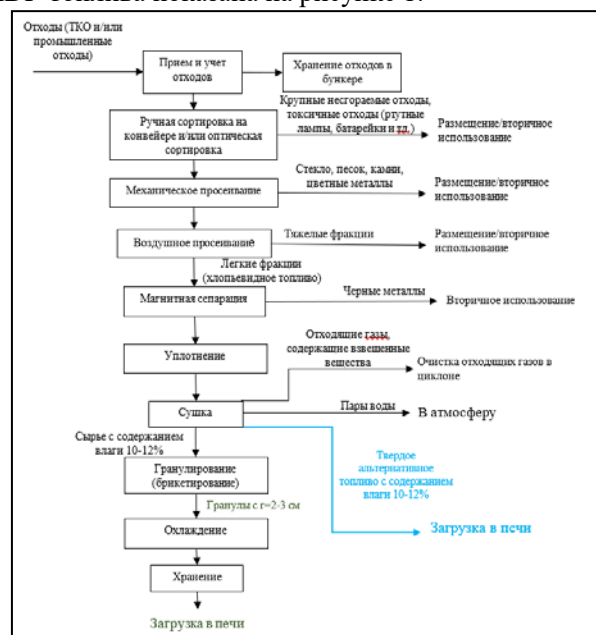


Рисунок 1. Технологическая схема получения RDF-топлива

Получение RDF-топлива из ТКО укрупненно включает в себя пять этапов: сортировка, сушка, измельчение, магнитная сепарация и гранулирование. Твердые коммунальные отходы поступают на предприятия и подвергаются учету, при избыточном их количестве они могут быть направлены на хранение в специальный бункер. Далее ТКО сортируют механизированным способом, ручным способом или с использованием оптической сортировки на специальных мусоросортировочных линиях, отбирая полезное сырье, которое можно будет подвергнуть вторичной переработке – макулатуру, металл, стекло, пластмассы, пленку, ПЭТФ и др. Важным аспектом является предварительный отбор опасных компонентов, сильно вредных атмосфере при сгорании (хлорсодержащий пластик, батарейки, ртутьсодержащие лампы, электронные устройства и др.).

С помощью роторных сепараторов, механических просеиваний, воздушных просеиваний, грохотов

(комбинации операций могут быть совершенно различными) отделяются остатки пищи и растений, которые в идеале подлежат компостированию, а также стекло, песок, камни, цветные металлы, тяжелые фракции. Обязательным является этап магнитная сепарация, которая иногда проводится в несколько этапов.

Далее компоненты, оставшиеся после вышеперечисленных операций (мелкий пластик, пленка, этикетки, древесные отходы и др.), измельчаются, подсушиваются в специальных сушильных барабанах, уплотняются прессованием и гранулируется (или брикетируется). Затем гранулы (брикеты) охлаждаются и отправляются на хранение для дальнейшего использования.

В зависимости от того, на каком предприятии используется ТАТ, стадии прессования и гранулирования можно не применять, так как, во-первых, использование разогретого на этапе сушки хлопьевидного топлива сокращает затраты энергии на нагрев топлива, тем самым увеличивая интенсивность горения в печи. Во-вторых, это более экономически оправдано при учете полного цикла от производства топлива до изготовления цементного клинкера на одном предприятии [8, 9].

Компонентный состав ТАТ играет огромную роль в процессе горения и должен быть постоянен, так как примесь традиционного топлива (обязательна для поддержания горения и составляет порядка 30%) рассчитывается заранее, исходя из значения калорийности получаемого топлива. Также чем больше в топливе углеродного пластика, древесины, бумаги и т.д., тем выше теплота сгорания и ниже количество образующейся золы.

Особенности использования твердого альтернативного топлива. Твердое альтернативное топливо, как говорилось ранее, открывает новые возможности для многих видов производств и позволяет решать острые проблемы в сфере энергетики и сфере обращения с отходами за счет ряда преимуществ.

Во-первых, важнейшим экономическим преимуществом использования ТАТ является *ресурсосбережение* по причине существенной экономии традиционного топлива (газ, уголь и т.д.) с частичной или полной заменой его на «проблемные» отходы, обработка которых при сжигании значительно проще, чем при утилизации во вторичное топливо.

Во-вторых, реализуются экологические приемы, которые вносят вклад в концепцию привлекательности производства, использующего RDF-топливо:

1. Уничтожение отходов, которые, находясь на местах размещения, оказывают негативное воздействие на окружающую среду, загрязняя атмосферный воздух, воды и почву;

2. Уменьшение отторжения земель по причине того, что в качестве альтернативного

топлива можно использовать и новообразующие отходы, и отходы, размещенные ранее;

3. Уменьшение негативного воздействия на окружающую среду при сжигании, так как, например, на цементном или металлургическом заводе температура в печах гораздо выше, чем на мусоросжигающем предприятии, что позволяет уничтожать и обезвреживать более широкий спектр стойких химических веществ.

Проблемы, которые необходимо решать.

Изготовление и использование твердого альтернативного топлива является одним из наиболее эффективных методов обращения с ТКО в нескольких крупных отраслях промышленности как с экологической, так и с экономической точек зрения. К сожалению, в настоящее время в России RDF-топливо применяется не так широко, как того бы хотелось. Основными препятствиями для использования RDF-топлива в России являются:

1. Недостаточность законодательной базы. Сфера использования твердого альтернативного топлива в России на сегодняшний день регулируется ГОСТ Р 55127-2012 «Топливо твердое из бытовых отходов. Основные свойства для составления системы классификации», согласно которому приоритетными областями использования ТАТ является цементная промышленность и ТЭЦ.

2. Отсутствие сертификации. На сегодняшний день у компаний, занимающихся производством RDF-топлива, нет сертификата на это топливо.

3. Недостаточное количество соответствующего оборудования. Для того чтобы использовать RDF-топливо необходимо оборудование, которое бы позволяло его перерабатывать и подготавливать для использования в печах, котлах и генераторах.

4. Отсутствие рынка. На сегодняшний день в России не существует отдельного рынка для RDF-топлива и оборудования для его подготовки, что создает сложности в их производстве и продаже.

5. Недостаток в инвестициях. В нормативно-правовых актах, литературных источниках и СМИ недостаточно обосновывается и рекламируется инвестиционная привлекательность различных направлений использования RDF-топлива.

6. Отсутствие инструмента для обоснования инвестиций. Не подготовлена информационная база, нормативное, методическое, математическое и программное обеспечение для эколого-экономического обоснования и оптимизация выбора направлений инвестирования средств в создание на территории Российской Федерации комплексов по производству RDF-топлива для разных областей его применения.

Тем не менее, в России есть несколько фирм, которые уже начали производство RDF-топлива и провели несколько экспериментов по его использованию в промышленности. Также в некоторых городах уже имеются заводы по

переработке твердых бытовых отходов в топливо. Например, на данный момент RDF-топливо производят на мусоросортировочных комплексах в Калужской, Ленинградской и Московской областях [10].

Некоторые подходы к решению проблем применения RDF-топлива. В настоящее время на кафедре промышленной экологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева проводятся работы по оценке энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов различных направлений энергетического использования твердого альтернативного топлива. Разработана процедура сбора исходной информации, предложены методы оценки потенциалов, алгоритмы их расчета, структура базы для хранения собранных и рассчитанных данных. Сформулированы задачи эколого-экономического оптимизации инвестирования средств в создание региональных программ и отдельных проектов по производству и применению RDF-топлива. Ищутся подходы к формированию экономико-математических моделей для решения этих задач.

Список литературы

1. Валинеева А.А., Степанова Т.А. RDF как альтернативный источник энергии // ИВД. 2020. №3 (63). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rdf-kak-alternativnyy-istochnik-energii>
2. Калютник Александр Антонович, Трещев Дмитрий Алексеевич, Поздеева Дарья Львовна. Утилизация твердых бытовых отходов на ТЭЦ г. Санкт-Петербурга // Глобальная энергия. 2019. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/utilizatsiya-tverdyh-bytovykh-othodov-na-tets-g-sankt-peterburga>
3. Мелех Д. В., Михалевич Р. В., Наркевич И. П. Использование твердых коммунальных отходов в качестве альтернативных видов топлива для сокращения выбросов парниковых газов в секторах «Энергетика» и «Отходы» Республики Беларусь //

Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 205–213.

4. Соломин Игорь Александрович, Афанасьева Виктория Игоревна. Состав и свойства твердых коммунальных отходов, учитываемые при выборе технических методов обращения с отходами // Природообустройство. 2017. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sostav-i-svoystva-tverdyh-kommunalnyh-othodov-uchityvaemye-pri-vybore-tehnicheskikh-metodov-obrascheniya-s-othodami>

5. Силенок Алексей Родионович, Ветрова Ольга Борисовна. Современное состояние и текущие тенденции развития цементной промышленности России // Успехи в химии и химической технологии. 2020. №12 (235). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennoe-sostoyanie-i-tekuschie-tendentsii-razvitiya-tsementnoy-promyshlennosti-rossii>

6. РДФ-топливо: что это такое, из чего и как производится. Geostart [Электронный ресурс]. URL: <https://geostart.ru/post/7214>

7. RDF-топливо. Зарубежный опыт и перспективы использования в России [Электронный ресурс]. URL: https://7greenline.ru/novosti/news_post/rdf-toplivo-zarubezhnyy-opyt-i-perspektivy-ispolzovaniya-v-rossii

8. Ganesh T., Vignesh P. Refuse Derived Fuel To Electricity. Mechanical Department, Kingston Engineering College, Vellore - September 2013.

9. Производство, сушка и грануляция альтернативных топлив из отходов (RDF/SRF). Альтернативное топливо из отходов (RDF) [Электронный ресурс]. URL: <https://a-r-c.ru/rdf-2/#:~:text=Топливо%20из%20отходов%2C%20т.н.%20альтернативное,высокую%20калорийность%2C%20часть%20сжигаются%20целиком>

10. RDF-топливо: мировой и российский опыт борьбы со свалками. Моя Энергия [Электронный ресурс]. URL: <https://www.myenergy.ru/innovation/2022/rdf-toplivo-mirovoi-i-rossiiskii-opyt-borby-so-svalkami/>

Миронова М.Д., Сергеев Е.Е., Исаева А.С., Жилкина П.Е., Суясов Н.А.

Влияние азотного питания на рост сообщества микроорганизмов на основе метанооксиляющих бактерий

Миронова Мария Дмитриевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;
e-mail: mashamironova2001@yandex.ru

Сергеев Егор Евгеньевич, студент 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Исаева Анастасия Сергеевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Жилкина Полина Евгеньевна, студентка 4 курса факультета биотехнологии и промышленной экологии;

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

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

В данной статье рассматриваются условия культивирования сообщества метанооксиляющих микроорганизмов на основе бактерий с образцов почвы полуострова Ямал. Описано влияние различных источников азота на ростовые характеристики исследуемого сообщества.

Ключевые слова: метанотрофы, сообщество метанооксиляющих микроорганизмов.

INFLUENCE OF NITROGEN NUTRITION ON THE GROWTH OF A COMMUNITY OF MICROORGANISMS BASED ON METHANO-OXIDIZING BACTERIA

Mironova Maria Dmitrievna, Sergeev Egor Evgenievich, Isayeva Anastasia Sergeevna, Zhilkina Polina Evgenievna, Suyasov Nikolay Alexandrovich

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

This article discusses the conditions for cultivating a community of methane-oxidizing microorganisms based on bacteria from soil samples of the Yamal Peninsula. The influence of various nitrogen sources on the growth characteristics of the studied community is described.

Keywords: methanotrophs, methane-oxidizing consortia

Введение

Метанооксиляющие бактерии - уникальные микроорганизмы, которые способны использовать, в качестве единственного источника углерода и энергии, метан. Они широко распространены в окружающей среде, могут использоваться для различных целей, таких как очистка окружающей среды, загрязненной хлорированными углеводородами или вредными тяжелыми металлами, удаление метана, как парникового газа, биологическая фиксация азота и денитрификация [1]. Использование этих микроорганизмов в промышленной биотехнологии является перспективным направлением, поскольку метан – непищевое и относительно дешевое сырье, а Россия обладает одними из самых больших запасов природного газа, основным компонентом которого метан и является.

Существует множество потенциальных продуктов, которое можно производить с помощью сообществ микроорганизмов на основе метанооксиляющих бактерий, например, каротиноиды, экзополисахариды, нуклеиновые кислоты (НК), нуклеотиды. Эти вещества востребованы в медицине, фармацевтике, а также в пищевой промышленности [3]. Но наиболее коммерчески реализованным продуктом является гаприн – кормовой белок, получаемый из биомассы метанотрофных бактерий [4].

Гаприн – это полноценный белковый продукт с высоким содержанием витаминов, аминокислот и микроэлементов, благодаря чему получил широкое распространение в животноводстве, птицеводстве и рыбоводстве в качестве ингредиента комбикормов и белково-витаминных добавок (БВД). Получение белка кормового назначения из продуктов

растительного происхождения и на основе рыбной и мясокостной муки является дорогостоящим и длительным процессом, в то время как получение гаприна занимает меньше времени за счет высокой скорости накопления биомассы, что способствует получению большего количества белка. Также получения микробного считается более стабильным по отношению с другими источниками белка, так как получение происходит в контролируемых условиях и не зависит от факторов окружающей среды.

Перед промышленностью поставлена задача в необходимости увеличения количества и качества получаемой продукции с наименьшими затратами. Следовательно, поиск новых высокопродуктивных и экономически доступных штаммов микроорганизмов остается приоритетным направлением научных исследований. В настоящий момент известно большое количество метанотрофных микроорганизмов, но число штаммов, которые могут использоваться в промышленности недостаточно, а попытки генетической модификации для улучшения характеристик роста пока ни к чему не привели [2]. Поэтому поиск новых микроорганизмов и их сообществ, способных потреблять метан и природный газ с высоким выходом биомассы, остается перспективным направлением в биотехнологии.

Метанотрофы широко распространены и встречаются в различных экосистемах. В природе они не встречаются в виде чистых культур, а чаще всего представляют собой сообщества метанооксиляющих бактерий и нескольких синтрофных культур, которые потребляют побочные продукты, образующиеся в результате работы специализированного фермента. Этим ферментом является метанмонооксигеназа

(ММО), осуществляющая окисление метана, поэтому встречается только у представителей метанотрофных бактерий. Однако метанмонооксигеназа способна, помимо метана, также окислять и его гомологи, присутствующие в определенной доле в природном газе, окисленные формы которых замедляют рост микроорганизмов. Поэтому культивирование смешанной культуры повышает эффективность и стабильность сообщества, позволяя избегать ингибирования продуктами метаболизма, а также более полно утилизировать компоненты газообразного субстрата [7].

При исследовании любого сообщества микроорганизмов необходимо найти наиболее благоприятные и эффективные параметры культивирования: состав минеральной среды, оптимальные температуру и давление, способы аэрации, допустимые значения pH, а также изучить влияние этих параметров на выход биомассы.

При исследовании влияния минерального питания необходимо изучить влияние макро- и микроэлементов на развитие микроорганизмов и продуктивность культивирования. Одним из важнейших элементов, необходимых всем микроорганизмам, является азот, однако его различные соединения по-разному влияют на характеристики роста сообщества. Наиболее благоприятными источниками азота для метанотрофов считаются соли аммония и нитраты. Более удобным в использовании считаются нитраты, поскольку полагается, что при использовании аммонийных источников азота может происходить ингибирование, так как избыток данных катионов может подавлять ММО через конкурентные механизмы [9]. Однако было выявлено, что выход биомассы на среде с аммонийным азотом выше, чем на нитратах, поэтому он чаще всего используется при промышленном культивировании, поскольку это более экономически выгодно [10].

Метаноторофы способны получать азот не только из питательной среды, у многих метаноокисляющих бактерий была выявлена способность к азотфиксации, при недостатке других форм азота в среде у данных микроорганизмов активируется нитрогеназная система и происходит переключение на фиксацию атмосферного азота [8], но чаще всего при этом снижается удельная скорость роста данных микроорганизмов.

Поэтому при работе с микроорганизмами очень важно изучить и подобрать такие источники азота, чтобы биомасса накапливалась быстрее и в больших количествах.

Экспериментальная часть

Для проведения данного исследования использовалось сообщество метаноокисляющих бактерий, которое ранее было получено с образцов почвы полуострова Ямал. Микрофотография исследуемого сообщества представлена на рисунке 1.

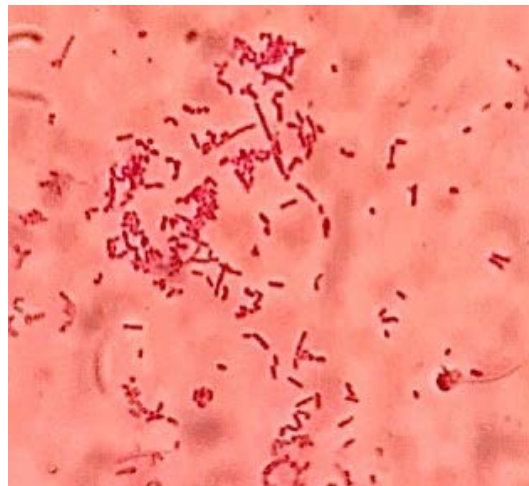


Рис.1. Микрофотография сообщества микроорганизмов на основе метаноокисляющих бактерий, окрашенных фуксином, ИМ x100

При проведении эксперимента культивирование проводилось на минеральной среде, которая в своем составе содержала необходимые элементы для развития метаноокисляющих бактерий, такие как фосфор, медь, железо, сера, бор, цинк, магний, марганец и др.

Для анализа сообщества были взяты различные источники азота, такие как атмосферный азот, его аммонийная форма: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также нитратная форма: KNO_3 . Культивирование производилось методом последовательных пересевов в качалочных колбах при поддержании температуры 40°C . Каждые 24 часа отбирали пробы и доводили значение pH до 5,9. Оценку концентрации биомассы проводили турбидиметрическим способом – с помощью измерения оптической плотности клеточной суспензии при длине волны 565 нм.

Использование молекулярной и нитратной форм азота в питательной среде во время культивирования бактерий приводило к защелачиванию бактериальной суспензии, которое не поднималось выше значения pH 6,2 единиц, что обеспечивало оптимальные условия для ферментативных реакций. Для подкисления использовали 3% раствор ортофосфорной кислоты, с помощью которого бактериальную суспензию подкисляли до начального значения pH (5,9 единиц).

При использовании аммонийной формы азота наблюдалось закисление бактериальной суспензии до значения pH 4,9 единиц. Для наиболее продуктивного культивирования значение pH доводили до необходимого значения 2% раствором гидроксида натрия.

На рисунках 2 представлены кривые роста исследуемого сообщества метаноокисляющих бактерий с содержанием в среде различных источников азота.

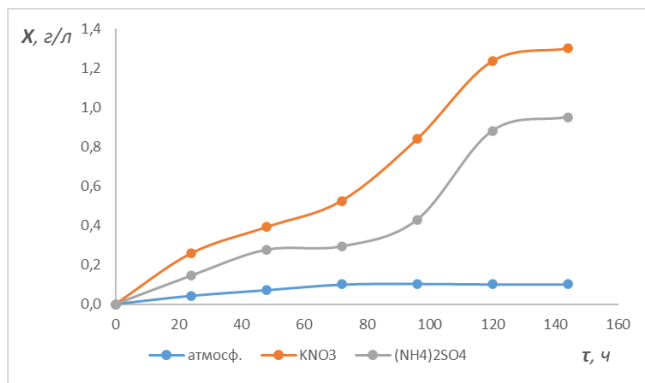


Рис.2. Рост бактериального сообщества при различных источниках азота

Таким образом наиболее интенсивный рост сообщества метанооксиляющих бактерий наблюдался при нитратном источнике азота, меньший прирост биомассы был характерен для аммонийного источника азота в среде и при отсутствии дополнительного источника азота, а при использовании только молекулярного азота, наблюдался незначительный рост сообщества.

Изначально предполагалось, что наиболее интенсивный рост сообщества метанооксиляющих бактерий будет при добавлении в среду аммонийного источника азота. Но в ходе эксперимента было установлено, что при влиянии различных источников азота на рост биомассы, что для данного сообщества наиболее подходящим источником азота являются его нитратные формы.

Список литературы

1. Kim I-T. An Experimental Study on the Biological Fixation and Effective Use of Carbon Using Biogas and Bacterial Community Dominated by Methanotrophs, Methanol-Oxidizing Bacteria, and Ammonia-Oxidizing Bacteria/ Kim I-T, Ahn K-H, Lee Y-E, Jeong Y, Park J-R, Shin D-C, Jung J.// Catalysts. 2021
2. Aversch N.J.H. and Kracke F. Metabolic Network Analysis of Microbial Methane Utilization for Biomass Formation and Upgrading to Bio-Fuels // Front. Energy Res. 6:106. (2018)
3. Макарова М.И. Получение биологически ценных полупродуктов на основе биомассы сообщества метанооксиляющих микроорганизмов / М.И. Макарова, Н.А. Суясов, П.В. Самосадова [и др.] //Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – №. 5 (215).
4. P. J. Strong, S. Xie, and W. P. Clarke Methane as a Resource: Can the Methanotrophs Add Value? // Environmental Science & Technology 2015 49 (7), 4001-4018
5. Ritala A. Single cell protein—state-of-the-art, industrial landscape and patents 2001–2016 / Ritala, A., Häkkinen, S. T., Toivari, M. [et al.] // Frontiers in microbiology. – 2017. – V. 8. – P. 2009.
6. Pieja A. J. Methane to bioproducts: the future of the bioeconomy? / Pieja A. J., Morse M. C., Cal A. J. // Current opinion in chemical biology. – 2017. – V. 41. – P.123-131.
7. Лалов В.В. Анализ и синтез энерготехнологических систем производства кормового белка из природного газа // Москва, 1991 – 118 с
8. Murrell J. C., Dalton H. Nitrogen fixation in obligate methanotrophs // Microbiology. – 1983. – V. 129. – №. 11. – P. 3481–3486.
9. Carlsen H. N. Inhibition by ammonia of methane utilization in *Methylococcus capsulatus* (Bath) / Carlsen H. N., Joergensen L., Degn H. // Applied Microbiology and Biotechnology. – 1991. – V. 35. – №. 1. – P. 124–127.
10. Пат. 2032737 С1 Российская Федерация, МПК C12N1/26, C12R1/01. Способ культивирования метанооксиляющих микроорганизмов / Мирзаянов В.Ш.; - №4757285/13; заявл. 20.11.1989; опубл. 10.04.1995

УДК 544.653.2

Михеева Н.А., Чурина А.А., Кузнецов В.В.

Изучение эффективности электрохимического окисления тетрациклина

Михеева Ника Алексеевна – студент бакалавриата группы Э-31 кафедры промышленной экологии; miheewanika@yandex.ru.

Чурина Алина Антоновна – студент бакалавриата группы Э-43 кафедры промышленной экологии; churina_alina_antonovna@muctr.ru

Кузнецов Виталий Владимирович – д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены электрохимические методы очистки сточной воды от активных фармацевтических субстанций. Фармацевтические препараты являются отдельной категорией новых экотоксикантов окружающей среды, в связи с присутствием им высоким потенциалом оказывать метаболическое воздействие на организм человека в меньших концентрациях. Промышленные фармацевтические сточные воды могут сильно повлиять на экосистему из-за сложного состава активных фармацевтических субстанций, устойчивости многих органических соединений к биодegradации, малых и труднорегистрируемых концентраций в сточной воде, высокой токсичности и огромных промышленных мощностей. В рамках проделанной работы была проведена оценка возможности применения методов электролитической деструкции для доочистки сточной воды фармацевтических производств от тетрациклина с применением платины в качестве электрода.

Ключевые слова: тетрациклин, электрохимическое окисление, платина, очистка сточных вод.

EFFICIENCY OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF TETRACYCLINE RESEARCH

Miheeva N.A., Churina A.A., Kuznetsov V.V.

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

The article discusses electrochemical methods of wastewater treatment from active pharmaceutical substances. Pharmaceuticals are a separate category of new environmental ecotoxicants, due to their inherent high potential to have a metabolic effect on the human body in lower concentrations. Industrial pharmaceutical wastewater can greatly affect the ecosystem due to the complex composition of active pharmaceutical substances, the resistance of many organic compounds to biodegradation, small and difficult-to-register concentrations in wastewater, high toxicity and huge industrial capacities. As part of the work done, an assessment was made of the possibility of using electrolytic destruction methods for the post-treatment of waste water from pharmaceutical industries from tetracycline using platinum as an electrode.

Key words: tetracycline, electrochemical oxidation, platinum, wastewater treatment.

Введение

В настоящее время в связи всё большим количеством синтезируемых лекарственных препаратов, фармацевтические вещества и их комплексообразователи в значительной степени попадают в природные воды в результате хозяйственно-бытовой деятельности человека или через сточные воды фармацевтических производств. Загрязнение окружающей среды этими веществами является глобальной проблемой современного общества, так как они являются активными даже в малых концентрациях и могут нанести вред природе и человеку [1]. Удаление активных фармацевтических субстанций (АФС) в очистных сооружениях зависит от типа загрязняющего вещества и технологии, используемой для очистки сточных вод. Активный ил и анаэробное сбраживание являются наиболее часто используемыми технологиями очистки сточных вод. Однако АФС, в основном, не разлагаются в ходе этих процессов [2]. Из-за сокращения запасов пресной воды высокой степени чистоты возникает необходимость поиска новых высокоэффективных методов ее очистки [3]. В последнее время широко изучается такая группа методов, как высокоинтенсивное окисление. Один из методов этой

группы – это анодное окисление, являющееся эффективным и экологически безопасным методом разложения органических веществ [4]. Исследования показывают, что анодное окисление является эффективным и экологически безопасным методом разложения органических соединений [5]. За последнее десятилетие в процессе анодного окисления было использовано множество анодных материалов [6].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран модельный раствор тетрациклина ($C_{22}H_{24}N_2O_8$) с начальными концентрациями 100, 70, 30 мг/л. Приготовление раствора твердой формы АФС (тетрациклина) основывалось в измельчении и тщательном растирании таблетки («Тетрациклин-лект»), производитель ОАО «Тюменский химико-фармацевтический завод») в агатовой ступке и дальнейшем взвешивании препарата на аналитических весах и растворении в соляной кислоте для интенсификации электрохимической реакции. Поскольку в спектрах поглощения водных растворов тетрациклинов наблюдаются две широкие полосы с максимумами при 265 и 350 – 370 нм, определение содержания тетрациклина в исследуемой воде

проводили спектрофотометрическим методом при длине волны 365 нм.

Электроокисление проводили с применением лабораторного блока питания DAZHENG PS-305D (0-30В, 0-5А). Анодное и катодное пространства электролизера разделены ионообменной (катионообменной) мембраной МК-40, практически непроницаемой для газов и жидкостей в отсутствие электрического тока. В анодном пространстве имеются анионы (А1), катионы (К1), растворитель (S1), недиссоциирующее соединение (N1). В катодном пространстве находятся соответствующие компоненты раствора А2, К2, S2, N2. Под действием электрического тока катион К1 перемещается через катионообменную мембрану к катоду, захватывая растворитель S1. Катион К2 может перемещаться в катодную камеру только за счет диффузии, направление электрического поля этому движению препятствует. Анионы А1 и А2, недиссоциированные соединения N1 и N2, растворитель S2 через мембрану практически не переносятся (рис. 1).

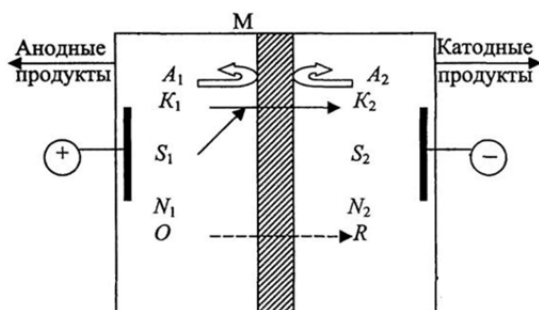


Рис. 1. Схема работы электролизера

Окисление проводили в анодной области. Время окисления варьировали от 3 до 30 минут. В качестве электрода был выбран платинированный титан. Сила тока при каждом эксперименте составила 0,1 А.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по анодному окислению тетрациклина. Определено, что более эффективно деструкция протекает при низких концентрациях. Независимо от концентрации тетрациклина в системе с увеличением времени обработки эффективность электроокисления возрастает.

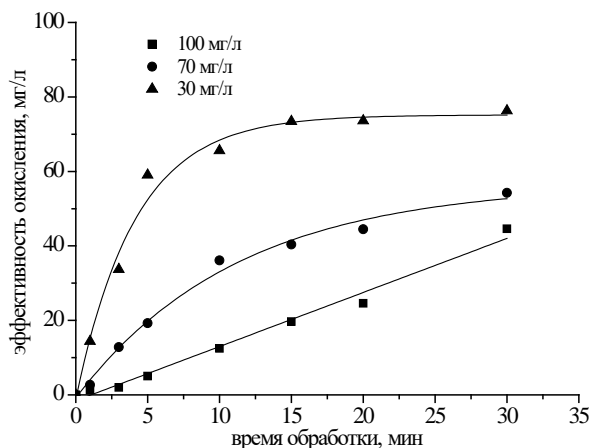


Рис. 2. Эффективность электроокисления тетрациклина от времени обработки

С помощью графического метода определения констант скоростей разложения, определяли порядок реакции. Для этого построили графики зависимости концентрации тетрациклина от времени для нулевого, первого и второго порядков. Далее методом наименьших квадратов для каждой кривой построена аппроксимирующая прямая и рассчитаны коэффициенты аппроксимации. Результаты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Расчетные данные по определению констант электрохимического окисления тетрациклина

Концентрация тетрациклина	100 мг/л	70 мг/л	30 мг/л
Порядок реакции	нулевой	второй	второй
Константа скорости	1,442 моль/л·с	0,0105 л/моль·с	0,004 л/моль·с

Установлено, что при высоком значении исходной концентрации тетрациклина 100 мг/л реакция окисления идет по нулевому порядку, при более низких — по второму порядку. Предположительно повышение порядка связано с увеличением концентрации ионов H^+ и Cl^- , что вероятно приводит к увеличению количеству одновременно изменяющихся концентраций.

Были проведены измерения коэффициента пропускания (А) растворов тетрациклина с использованием спектрофотометра GBC Cintra 303, выполненные на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, в диапазоне длин волн $\lambda = 190 - 300$ нм (рис. 3). Обнаружено, что пик, имеющийся в исходном растворе тетрациклина в области длин волн 265 – 280 нм не регистрируется после электрохимической обработки. Однако в области длин волн меньше 210 нм имеются небольшие «шумы» в обработанном растворе, вероятно указывающий на образование одноосновных кислот, что в свою очередь подтверждает деструкцию самой молекулы тетрациклина.

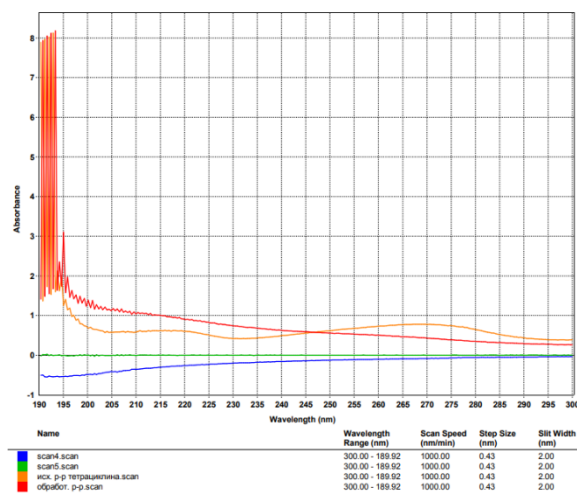


Рис. 3. УФ-спектры до и после электроокисления тетрациклина (начальная концентрация - 30 мг/л)

Заключение

В ходе проведения эксперимента была оценена возможность применения анодного окисления для деструкции тетрациклина. Была получена высокая эффективность (до 80%) электрохимического окисления тетрациклина. Определен порядок реакции и получены константы скорости. Установлено, что через 30 мин электроокисления отсутствуют пики, соответствующие молекуле тетрациклина, а присутствие малоинтенсивного пика возможных одноосновных карбоновых кислот свидетельствует о протекании в объеме реактора процессов глубокого окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00067.

Список литературы

1. Емжина В. В. Изучение эффективности усовершенствованных методов очистки сточных вод фармацевтических предприятий на примере окислительной деструкции тетрациклина // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 9 (190). – С. 60-61.
2. Lozano I. et al. Pharmaceuticals and personal care products in water streams: Occurrence, detection, and removal by electrochemical advanced oxidation processes // Science of The Total Environment. – Vol. 827. – 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154348>.
3. Кабанов М. А. и др. Оценка влияния комплексообразования на эффективность реагентной предочистки воды от тетрациклина // Химико-фармацевтический журнал. – 2021. – Т. 55. – №. 11. – С. 56-60.
4. Jiang Y. et al. Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review // Electrochemistry Communications. – Vol. 123 – 2021. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.
5. Zhu K. et al. Electrochemical degradation of chemical wastewater by anodic oxidation process // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 371. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/371/3/032018>.
6. Chen Z. et al. Recent advances in electrocatalysts for halogenated organic pollutant degradation // Environmental Science: Nano. – 2019. – Vol. 6. – № 8. – P. 2332-2366.

УДК 546.05: 546.881

Мишин И.В., Нистратов А.В., Пичугов Р.Д.

Исследование влияния концентрации серной кислоты на степень извлечения ванадия из летучей золы

Мишин Игорь Викторович – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии;
chem.igor5@gmail.com;

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;

Пичугов Роман Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В статье приведён краткий обзор об источниках ванадия, его сферах применения, о летучей золе как об одном из вторичных источников ванадия. Рассмотрен процесс выщелачивания ванадия и примесных металлов из летучей золы ТЭЦ, а также изучено влияние концентрации серной кислоты на этот процесс. Проведено сравнение методов анализа ванадия в растворах выщелачивания.

Ключевые слова: ванадий, выщелачивание, летучая зола, степень извлечения, фотометрия.

Investigation of the influence of sulfuric acid concentration on the degree of vanadium extraction from fly ash

Mishin I.V., Nistratov A.V., Pichugov R.D.

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

The article provides a brief overview of the sources of vanadium, its applications, and fly ash as one of its secondary sources. The process of leaching vanadium and impurity metals from the fly ash of the thermal power station is considered, and the effect of sulfuric acid concentration on this process is studied. The methods of vanadium analysis in leaching solutions are compared.

Keywords: vanadium, leaching, fly ash, degree of extraction, photometry.

Введение

Ванадий является двадцатым по распространённости элементом в земной коре. Основными первичными источниками ванадия являются различные минералы (карнотит, ванадинит), ванадийсодержащие титаномагнетитовые руды, а также тяжёлые фракции нефти, битуминозные и сланцевые пески и уголь [1]. Сфера применения ванадия и его соединений довольно широка: производство нержавеющей стали, химическая промышленность (катализаторы в органическом синтезе и производстве серной кислоты) [2], керамическая промышленность (для получения глазурей) [3]. Одним из быстро развивающихся направлений применения ванадия является производство ванадиевых окислительно-восстановительных батарей [4]. При постоянно растущем спросе на ванадий необходимо расширять его сырьевую базу. Переработка ванадийсодержащих вторичных источников, таких как летучая зола, может быть экономически привлекательной технологией.

Летучая зола образуется в топках тепловых электростанций, теплоэлектроцентралей и котельных и представляет собой несгоревшую минеральную часть топлива, которую улавливают мокрыми скрубберами, циклонами или электрофильтрами [5,6]. Летучая зола в основном состоит из несгоревшего углерода, диоксида кремния, а также оксидов и сульфатов различных металлов. Содержание ванадия в золе, образованной при сжигании мазута колеблется от 1 до 11 мас. % [7 – 9]. Кислотное выщелачивание является наиболее распространённым методом извлечения ванадия из летучей золы, который позволяет извлекать ванадий с

высоким выходом (до 90%). Однако данный метод не является селективным, так как степень выщелачивания других металлов (Fe, Ni) также оказывается достаточно высокой (60% - 75%) [7]. Данный метод позволяет получить растворимые формы ванадия (V). При добавлении восстановителя (Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) а также при барботировании SO_2 можно получить хорошо растворимые формы ванадия (IV) [10 – 12]. Применение метода кислотного выщелачивания к конкретной золе ввиду существенно разного состава требует выявления наилучших по степени извлечения V условий процесса, главным из которых является концентрация H_2SO_4 .

Экспериментальная часть

Объектом исследования является летучая зола ТЭЦ, работающей на мазутном топливе. Её элементный состав, полученный рентгенофлуоресцентным методом, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Элементный состав летучей золы ТЭЦ

Элемент	Содержание, масс. %
S	19,7 ± 2,0
C	16 ± 1,6
Fe	13,4 ± 1,3
V	1,9 ± 0,2
Ni	0,72 ± 0,07
Mn	0,18 ± 0,02

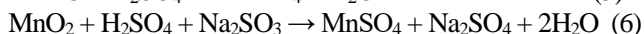
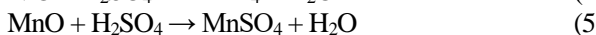
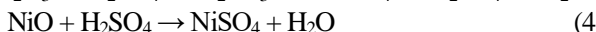
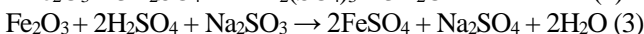
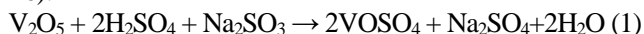
Перед стадией выщелачивания летучая зола была предварительно измельчена в барабанной мельнице в течении 15 мин. Методом ситового анализа был оценен гранулометрический состав летучей золы, представленный в таблице 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав летучей золы ТЭЦ

Размер частиц d, мм	Доля частиц в золе
> 7	22%
3 – 7	19%
1 – 3	10%
0,5 – 1	13%
0,25 – 0,5	12%
0,1 – 0,25	16%
< 0,1	8%

Методика восстановительного выщелачивания ванадия из золы ТЭЦ

Отличие исследуемого способа выщелачивания заключается в добавлении восстановителя с целью перевода соединений ванадия в форму V(IV). Навеску золы массой 5 г помещали в плоскодонную колбу, в которую добавляли реагенты: серную кислоту и сульфит натрия. Выщелачивание проводили при постоянном перемешивании магнитной мешалкой (200 об/мин), концентрации сульфита натрия 0,1 М, соотношении объём жидкой фазы / масса твёрдой фазы равном 5 мл/г, температуре 80°C и времени выщелачивания 1,5 ч. Концентрацию серной кислоты варьировали в пределах 0,1 - 2 М. Для сохранения соотношения фаз Ж/Т использовали обратный холодильник. После выщелачивания смесь отфильтровывали 2 раза, осадок промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 70°C в течение 1,5 ч, а фильтрат исследовали на содержание V, Ni, Fe, Mn методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Уравнения основных реакций стадии выщелачивания (1 – 6):



Методика фотометрического определения ванадия

Методика составлена на основе ГОСТ 14657.13-96 [13]. Для начала был приготовлен раствор сульфата ванадила с концентрацией 2000 мг/л по V⁴⁺. Затем было проведено разбавление исходного раствора в 1000 раз, в результате которого получили раствор с концентрацией 2 мг/л по V⁴⁺. Далее в мерные колбы объёмом V_к = 50 мл налили 25; 20; 15; 10; 5 мл данного раствора. В каждую из них добавили 3 мл 15% раствора H₂SO₄. Затем наливали 0,6% раствор KMnO₄ для окисления V⁴⁺ до V⁵⁺ до появления устойчивой окраски розового цвета. Для нейтрализации избытка KMnO₄ использовали 0,1% раствор NaNO₂. Далее в каждую колбу добавили по 1 мл 85% раствора H₃PO₄ и по 2 мл 10% раствора вольфрамата натрия (Na₂WO₄) для перевода пятивалентного ванадия в окрашенный комплекс. Растворы долили до метки дистиллированной водой и оставили на 20 мин для образования устойчивого комплекса. Получили растворы ванадия (V) с концентрациями 1; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 мг/л.

На однолучевом спектрофотометре Avantes AvaSpec были измерены спектры поглощения приготовленных растворов в диапазоне длин волн от 175 до 1100 нм, где в качестве фонового спектра использован таковой водного раствора сравнения, содержащего все вышеперечисленные компоненты за исключением ванадия (рисунок 1).

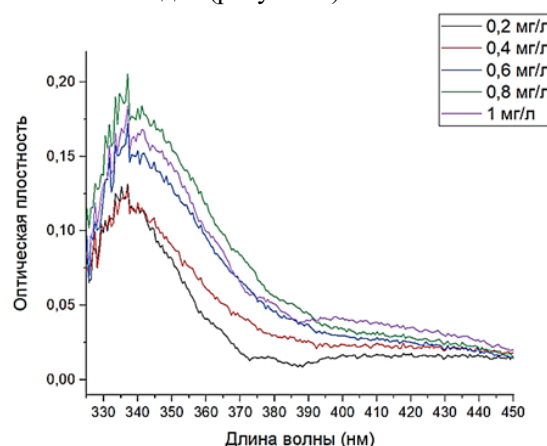


Рисунок 1. Спектры поглощения ванадия (V). Длина оптического пути 10 мм.

Для определения концентрации в личате (растворе выщелачивания) выбрана минимальная длина волны видимого излучения $\lambda = 400$ нм, при которой соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера. При данной длине волны построен градуировочный график (рисунок 2) зависимости оптической плотности от концентрации ванадия (V).

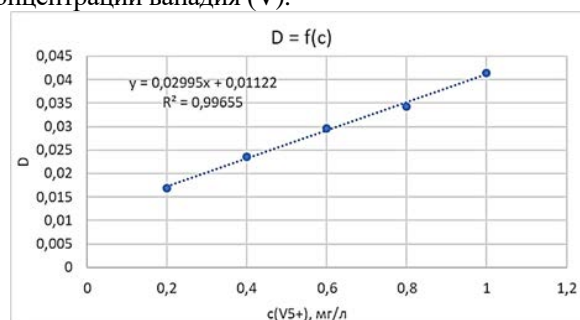
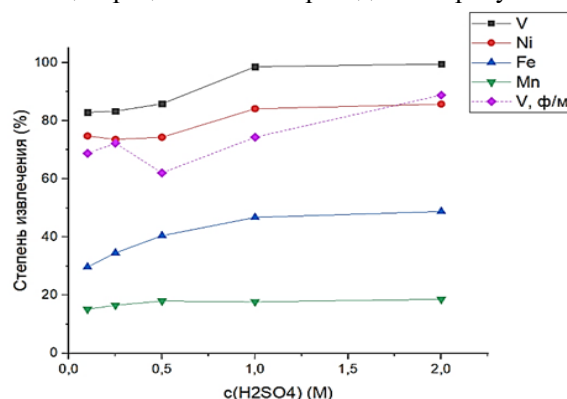


Рисунок 2. Зависимость оптического поглощения от концентрации ванадия (V) при длине волны 400 нм. Длинна оптического пути составляет 10 мм.

Результаты экспериментов

Результаты реализации выщелачивания в зависимости от концентрации кислоты приведены на рисунке 3.

Рисунок 3. Зависимость степени извлечения металлов из летучей золы от концентрации H₂SO₄ (ф/м – определение фотометрическим методом)

Степень извлечения ванадия по данным ИСП-МС увеличивается с 83% до 98% (62% – 73% для фотометрического определения) при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 М до 1 М. По данным элементного анализа увеличение концентрации кислоты выше 1 М не влияет на степень извлечения ванадия, однако значительно увеличивается при оценке фотометрическим методом. Установленная разница в результатах анализа, вероятно, обусловлена неселективностью спектрофотометрии, на результат которой могут влиять примесные ионы личатов, удаление которых в методике не прописано. Метод ИСП-МС является более точным и селективным, поэтому рекомендуется для анализа растворов выщелачивания. Судя по оптическим спектрам поглощения личатов, в их составе преобладает V(IV) по характерному пику поглощения в области 760 нм (рисунок 4) [14].

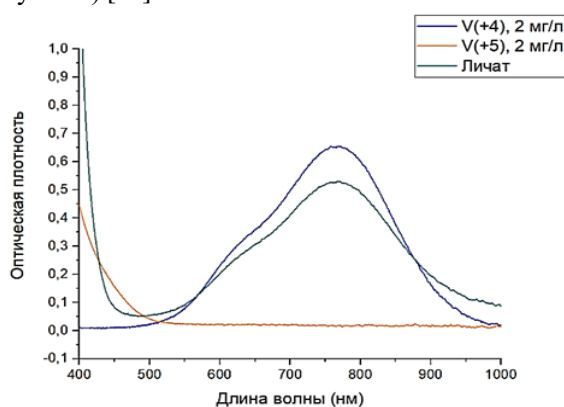


Рисунок 4. Оптические спектры поглощения V(IV), V(V) с концентрацией 2 мг/л в сравнении со спектром поглощения личата.

Выход по никелю имеет такую же закономерность и увеличивается с 75% до 85% при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 М до 1 М. Степень извлечения железа растёт с 30% до 47% при увеличении концентрации H_2SO_4 с 0,1 М до 1 М, далее практически не меняется. Степень извлечения марганца колеблется в пределах от 15% до 19%.

Заключение

Как следует из полученных данных, для наиболее полного извлечения ванадия оптимальным является раствор выщелачивания с концентрацией серной кислоты 1 М. Состав полученного этим способом личата (мг/л): V – 1873; Ni – 606; Fe – 6268; Mn – 32. Данный концентрат при дальнейшем разделении представляет ценное сырьё для последующей рекуперации цветных и редких металлов. В дальнейшем планируется обоснование других параметров процесса выщелачивания с целью сокращения материальных и энергетических затрат за счёт уменьшения расхода реагентов и времени протекания процесса.

Благодарности:

1. Определение состава летучей золы ТЭЦ и растворов выщелачивания выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

2. Работа выполнена при поддержке гранта Президента для молодых кандидатов наук, проект № МК-3473.2022.1.3.

Список литературы

1. Moskalyk R.R, Alfantazi A.M, Processing of vanadium A review// Minerals Engineering. – 2003. – V.16, No 9. P. 793-805
2. Чурилов А. Е, Мукаев Е. Г, Горбунова А. В, Ванадийсодержащие ресурсы и химические способы их переработки // Теория и технология металлургического производства. – 2017. - № 3 (22). – С. 30 – 33
3. Liu Shiyuan, Weihua Xue, Lijun Wang, Extraction of the rare element vanadium from vanadium-containing materials by chlorination method: A critical review // Metals. – 2021. – V. 11 (8).
4. Jae-chun Lee, Kurniawan, Eun-young Kim, KyeongWooChung, Rina Kim, Ho-Seok Jeon, A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V.12, P. 343 – 364
5. Золошлаковые отходы: переработка, утилизация и проблемы, связанные с ними [Электронный ресурс] URL: <https://rcycle.net/othody/vidy/zoloshlakovyepererabotka-utilizatsiya-i-problemy?ysclid=lb2kphayp7600309165>
6. Использование золошлаковых отходов ТЭЦ в строительстве [Электронный ресурс] URL: <https://skatr.ru/catalogue/archive/ispolzovanie-zoloshlakovykh-otkhodov-tets-v-stroitelstve?ysclid=lb2k847it8650254987>
7. Shang-Lin Tsai, Min-Shing Tsai, A study of the extraction of vanadium and nickel in oil-fired fly ash // Resources, Conservation and Recycling. – 1998. – V. 22, № 3 – 4. P. 163-176
8. Yahya S. Al-Degs, Ayoub Ghrir, Hani Khoury, Gavin M. Walker, MahmoudSunjuk, Mohammad A.Al-Ghouti, Characterization and utilization of fly ash of heavy fuel oil generated in power stations // Fuel Processing Technology. – 2014. – V. 123, P. 41 – 46
9. Sandra Vitolo, Maurizia Seggiani, Sara Filippi, Cristina Brocchini, Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes // Hydrometallurgy. – 2000. – V. 57, № 2. P. 141 – 149
10. Elena Romanovskaia, Valentin Romanovski, Witold Kwapinski, Irina Kurilo, Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach // Hydrometallurgy. – 2021. – V. 200
11. Туробов Ш. Н, Хасанов А. С, Шодиев А. Н. Угли, Исследование технологии извлечения ванадия из отходов сернокислотного производства // Универсум: технические науки. – 2020. № 11 – 1 (80). – С. 82 – 85
12. Yue Tang, Guohua Ye, Hao Zhang, Xuanxiong Kang, Siqin Zhu, Xueyin Liang, Solvent extraction of vanadium with D2EHPA from aqueous leachate of stone coal after low-temperature sulfation roasting // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – V. 650, № 5
13. ГОСТ 14657.13-96 (ИСО 9208-89) Боксит. Методы определения оксида ванадия (V). 1997.
14. P. Loktionov, R. Pichugov, D. Konev, M. Petrov, A. Pustovalova, A. Antipov, Operando UV/Vis Spectra Deconvolution for Comprehensive Electrolytes Analysis of Vanadium Redox Flow Battery, J. Electroanal. Chem. 925 (2022) 116912–116921

УДК 58.071

Морозова Е.А., Журавлева А.С., Шагаев А.А., Марквичев Н.С.

Оценка свойств различных штаммов *Pseudomonas fluorescens* как агента биологического контроля

Морозова Екатерина Андреевна – студент магистратуры группы МЭ-13 кафедры биотехнологии; ekmorozova99@mail.ru

Журавлева Александра Сергеевна – инженер кафедры биотехнологии.

Шагаев Антон Александрович – ассистент кафедры биотехнологии.

Марквичев Николай Семенович – к.т.н, доцент кафедры биотехнологии.

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

В статье рассмотрено изучение свойств штаммов Pseudomonas fluorescens B1001, Pseudomonas fluorescens B1013 и Pseudomonas fluorescens B1015, ранее выделенных из естественной среды обитания. Показано, что исследуемые штаммы Pseudomonas fluorescens B1001, Pseudomonas fluorescens B1013 и Pseudomonas fluorescens B1015 обладают фитостимулирующими свойствами и способностью к развитию в минераловатном субстрате.

Ключевые слова: Pseudomonas fluorescens, колонизация, фитотоксичный эффект, агенты биологического контроля

Evaluation of the properties of various strains of *Pseudomonas fluorescens* as a biological control agent

Morozova E.A., Zhuravleva A.S., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

This article discusses the study of the properties of new strains of Pseudomonas fluorescens B1001, Pseudomonas fluorescens B1013 and Pseudomonas fluorescens B1015, previously isolated from their natural habitat. It was shown that the studied strains of Pseudomonas fluorescens B1001, Pseudomonas fluorescens B1013 and Pseudomonas fluorescens B1015 have a phytostimulating effect and the ability to develop in a mineral wool substrate.

Keywords: Pseudomonas fluorescens, colonization, phytotoxic effect, biological control agents

Введение

Ризосфера растения представлена слоем почвы, в которую корневая система растения постоянно секретирует экссудаты [1], и микроорганизмами, которые развиваются в этой среде и используют экссудаты как источник питательных веществ. При этом развитие микроорганизмов и их взаимодействие с растением может быть различным. Экссудаты – набор органических соединений, среди которых выделяют сахара, продукты фотосинтеза, аминокислоты, которые секретируются корневой системой растения и являются источником питательных компонентов для микроорганизмов. Так как растение выделяет экссудаты, в прикорневой зоне растения создается градиент концентрации питательных компонентов. И в этом градиенте концентрации микроорганизмы колонизируют субстрат. В связи с этим колонизация субстрата осуществляется за счет микроорганизмов из внешней среды, и не всегда эти микроорганизмы являются положительными для растения. Поэтому важно сформировать положительный биоценоз в субстрате, который бы минимизировал воздействие отрицательной микрофлоры, в том числе в период стрессовых для растений условий [2].

Одним из методов профилактики биотических стрессов растений от фитопатогенной микрофлоры незадолго до высадки семян является внесение в

субстрат агентов биологического контроля. Одним из перспективных агентов биологического контроля являются бактерии *Pseudomonas fluorescens*. *Pseudomonas fluorescens* – граммотрицательная палочковидная бактерия, которая обитает в воде и почве. Данные микроорганизмы способны стимулировать рост растения, вырабатывать фитогормоны. А также быстро колонизируют субстрат, тем самым подавляя развитие фитопатогенной микрофлоры [3].

Важной особенностью *Pseudomonas fluorescens*, является выделение флуоресцентного желто-зелёного пигмента, называемого пиовердин. Антимикробная активность бактерий рода *Pseudomonas* объясняется продуцированием внеклеточных молекул, хелатирующих железо, называемых сидерофорами. Большинство микроорганизмов не способны метаболизировать хелатированную форму железа. Синтез сидерофоров способствует устойчивости микроорганизмов и накоплению доступной формы железа. Пиовердин является основным сидерофором бактерий *Pseudomonas spp.* [4]. За счет образования ряда вторичных метаболитов, включая бактериоцины и сидерофоры, *Pseudomonas fluorescens* стимулируют рост растений и снижают уровень биотических стрессов [5]. Стимулирование роста растений происходит за счет продуцирования и выделения фитогормонов, таких как индол-3-уксусная кислота,

фитоалексины и т.д. [6]. В свою очередь, снижение биотических стрессов растений происходит в результате колонизации поверхности корневой системы растений и конкурентному вытеснению фитопатогенной микрофлоры. Данный микроорганизм способен к образованию биопленок [7] и прикреплению к корневой системе растения. Из ранее опубликованных исследований различные штаммы *Pseudomonas fluorescens* способны метаболизировать экссудаты растения и колонизировать поверхность корневой системы [8].

В связи с генетическими особенностями каждый штамм *Pseudomonas fluorescens* может обладать различным набором характеристик и свойств. А также штаммы, полученные из естественных условий, проявляют наиболее положительные свойства по отношению к растению и адаптированы к разным условиям окружающей среды. Целью нашего исследования являлось изучение свойств различных штаммов *Pseudomonas fluorescens* как агентов биологического контроля. Задачей нашего исследования являлось изучение свойств штаммов *Pseudomonas fluorescens*, как потенциально возможных агентов биологического контроля. Для определения свойств штаммов *Pseudomonas fluorescens* необходимо изучить способность стимулировать рост растений, исследовать обладают ли выделенные штаммы фитотоксичным эффектом и способны ли к колонизации поверхности корневой системы растения и накоплению в субстрате.

Экспериментальная часть

Новые бактериальные штаммы по макро- и микроморфологическим свойствам схожи с микроорганизмами рода *Pseudomonas*. Данные штаммы были выделены из почв Владимирской, Ярославской, Тверской и Тульской областей, так как почвы и температурные условия в данных областях достаточно агрессивные, что обуславливает устойчивость штаммов к условиям окружающей среды. Был произведен филогенетический анализ, который показал, что все выделенные микроорганизмы идентифицированы, как

Pseudomonas fluorescens (99%). Далее данные штаммы микроорганизмов были задепонированы в ВКПМ и им присвоены номера В1013 (ВКПМ В-14297) и В1015 (ВКПМ В-14298). Для сравнения из коллекции микроорганизмов кафедры РХТУ им. Д. И. Менделеева был взят штамм *Pseudomonas fluorescens* В1001 (ВКПМ В-13394).

Для оценки фитотоксичного эффекта этих метаболитов на ростовые характеристики растений нами было проведено следующее исследование.

Штаммы *Pseudomonas fluorescens* выращивали на среде, моделирующей экссудаты корневой системы с составом: яблочная кислота – 0,1 г/л, янтарная кислота – 0,1 г/л, лимонная кислота – 0,1 г/л, фруктоза – 0,1 г/л, ДЭ – 0,1 г/л [9]. Клетки выращивали глубинным способом в аэробных условиях при температуре 25-26°C в течение суток. Исходные суспензии клеток разбавляли стерильной водой, так чтобы концентрация клеток в нем была 10⁷ КОЕ/мл. Данные концентрации обусловлены рекомендациями по внесению коммерческих препаратов на основе бактерий рода *Pseudomonas*. Семена огурца сорта Атлет гибрида F1 предварительно семена стерилизовали в течение 2 минут в 70% спирте [10], далее семена обрабатывали 3 мл полученной суспензией различных штаммов *Pseudomonas spp.* и помещали в стерильные влажные камеры. Влажные камеры помещали в термостат с температурой 28°C. В качестве контрольного варианта использовали стерильную воду. Огурцы проращивали на протяжении 7 дней, далее визуально оценивали состояние корневой системы растений, рассчитывали энергию прорастания, всхожесть, измеряли среднюю длину корневой системы, вегетативной части и среднюю массу проростков [10], а также рассчитывали фитотоксичный эффект по этим параметрам по формуле (1) [11]. Результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

$$\Phi Э = \frac{M_k - M_x}{M_k} \cdot 100\% \quad (1)$$

где M_к – масса контрольного варианта (г), M_х – масса исследуемого варианта (г).



Рис. 1. Проростки огурца, обработанные: а – стерильной водой, б – суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens* В1001, в – суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens* В1013, г – суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens* В1015.

Таблица 1. Влияние суспензий различных штаммов *Pseudomonas fluorescens* на ростовые характеристики огурца сорта Атлет гибрида F1 на начальном этапе развития

Исследуемая жидкость	Энергия прорастания, %	Всхожесть, %	Средняя длина корневой системы, мм	Средняя длина вегетативной части, мм	Средняя масса проростка, г	Фитотоксичный эффект по массе проростков, %
Контроль	100	100	73,4	22,5	0,199	0
<i>P. fluorescens</i> B1001	100	100	73,3	25,5	0,212	-6,5
<i>P. fluorescens</i> B1013	100	100	77,95	26	0,219	-10,1
<i>P. fluorescens</i> B1015	100	100	84,8	32,6	0,22	-10,6

В результате исследования можно отметить, что средняя длина вегетативной части растений во всех вариантах, обработанных суспензией *Pseudomonas fluorescens* B1001, *Pseudomonas fluorescens* B1013 и *Pseudomonas fluorescens* B1015, больше, чем в контрольном варианте. Сравнивая полученные результаты средней длины корневой системы растения с контрольным вариантом, при обработке семян штаммом *Pseudomonas fluorescens* B1001 показатель практически не отличается, штаммом *Pseudomonas fluorescens* B1013 выше на 6%, а штаммом *Pseudomonas fluorescens* B1015 выше на 15,5%. Полученные данные средней длины вегетативной части, при обработке штаммом *Pseudomonas fluorescens* B1001 показатель выше контрольного варианта на 13,3%, штаммов *Pseudomonas fluorescens* B1013 выше на 15,6%, а штаммом *Pseudomonas fluorescens* B1015 выше на 44,9%. При визуальном анализе растений на 7-ые сутки проращивания, было отмечено что в вариантах обработки штаммами *Pseudomonas fluorescens* B1001, *Pseudomonas fluorescens* B1013 и *Pseudomonas fluorescens* B1015 боковых корней больше, по сравнению с контрольными вариантами.

В результате исследования показано, что штаммы *Pseudomonas fluorescens* положительно влияют на ростовые характеристики огурца сорта Атлет гибрида F1.

Фитоположительные микроорганизмы, внесенные в ризосферу, должны сохраняться в прикорневой зоне за

счет высокой скорости метаболизма питательных компонентов. А также должны обладать способностью к колонизации корневой системы и росту в градиенте концентрации питательных компонентов. Аналогично предыдущему этапу для исследования колонизации прикорневой зоны растения в течение 7 дней проращивали во влажных камерах семена огурца сорта Атлет гибрида F1, обработанные 3 мл суспензией *Pseudomonas fluorescens* B1001, *Pseudomonas fluorescens* B1013 и *Pseudomonas fluorescens* B1015. После проращивания корневую систему растения помещали на агаризованную среду Кинг для оценки наличия *Pseudomonas fluorescens* на поверхности корневой системы. Спустя 24 часа после выкладывания корневой системы оценивали наличие и распределение *Pseudomonas fluorescens* B1001, *Pseudomonas fluorescens* B1013, *Pseudomonas fluorescens* B1015. Результаты представлены на рисунке 2.

В результате исследования можно отметить, что все штаммы *Pseudomonas fluorescens* колонизируют корневую систему огурца. Так же можно отметить, что клетки *Pseudomonas fluorescens* B1001 и *Pseudomonas fluorescens* B1015 присутствуют на всей поверхности корневой системы и активно развиваются. Клетки *Pseudomonas fluorescens* B1013 колонизируют корневую систему растения, но в меньшем количестве, чем *Pseudomonas fluorescens* B1001 и *Pseudomonas fluorescens* B1015.



а



б



в

Рис. 2. Колонии *Pseudomonas fluorescens* на поверхности корневой системы огурца: а – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1001, б – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1013, в – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1015.

В результате исследования было показано, что все изучаемые штаммы *Pseudomonas fluorescens* способны к колонизации корневой системы огурца сорта Атлет гибрида F1.

В ризосфере растения создается конкурентная борьба за питательные компоненты между фитоположительными микроорганизмами и посторонней микрофлорой. Исходя из технологических схем биологической защиты важно, чтобы агенты биологического контроля конкурировали с микрофлорой, которая присутствует в субстрате. В связи с этим микроорганизмы, внесенные в ризосферу, должны обладать способностью к накоплению в субстрате и конкурировать с посторонней микрофлорой за питательные вещества.

Для исследования накопления микроорганизмов в субстрате были выбраны штаммы *Pseudomonas fluorescens* и фитопатогенные бактерии –

Agrobacterium tumefaciens. Исследование проводили следующим образом: Минераловатные кубики предварительно стерилизовали в сушильном шкафу в течение 3 часов при температуре 140°C. Далее минераловатный субстрат напитывали 600 мл минерального раствора, в который раздельно вносили суспензию клеток *Agrobacterium tumefaciens*, *Pseudomonas fluorescens* B1001, *Pseudomonas fluorescens* B1013, *Pseudomonas fluorescens* B1015, после чего в кубики высаживали стерильные семена огурца сорта Атлет гибрида F1. Семена присыпали 2 г вермикулита и помещали в теплицу при температуре 25-26°C. На протяжении исследования измеряли концентрацию клеток в субстрате методом Коха, отбирая пробы из середины кубика. После прорастивания разрезали субстрат и визуально оценивали состояние корневой системы огурца. Результаты представлены на рисунке 3 и 4.

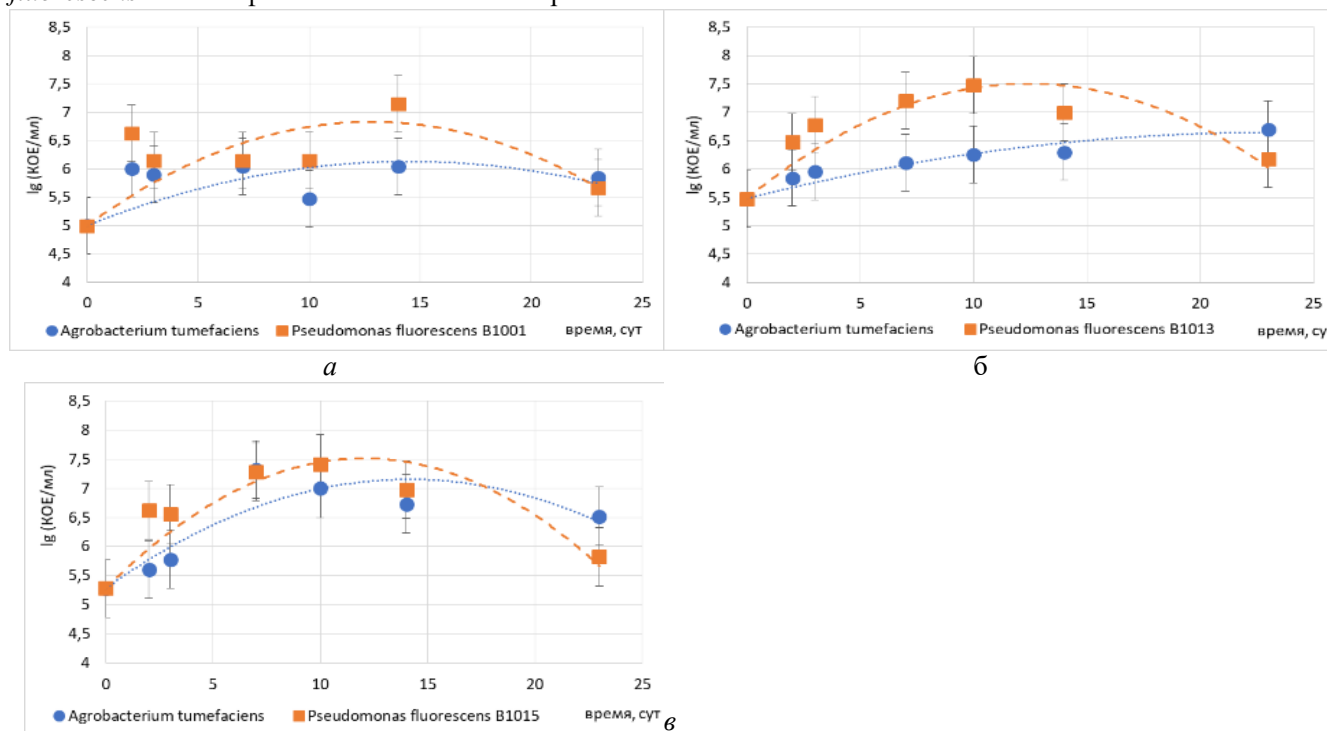


Рис. 3. Концентрация клеток *Agrobacterium tumefaciens* и штаммов *Pseudomonas fluorescens* при выращивании растения в минераловатном субстрате: а – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1001, б – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1013, в – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1015

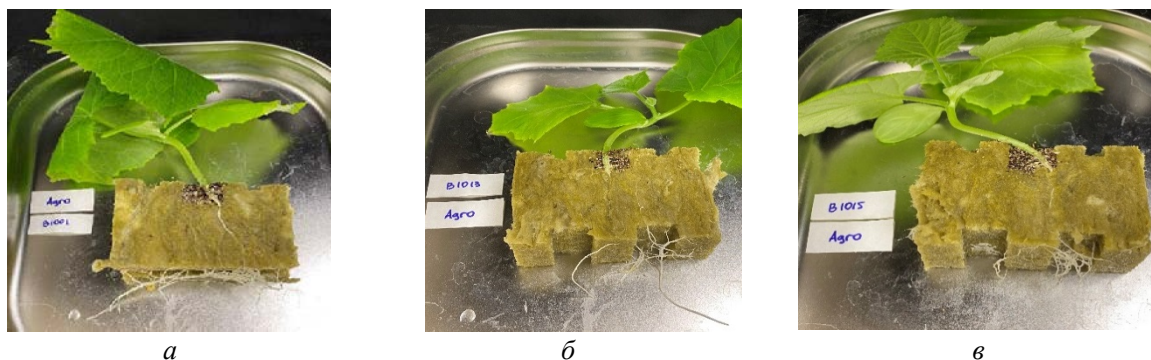


Рис. 4. Разрез минераловатного субстрата, напитанного суспензией клеток *Agrobacterium tumefaciens* и штаммов *Pseudomonas fluorescens*: а – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1001, б – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1013, в – штамм *Pseudomonas fluorescens* B1015.

В результате исследования можно отметить, что на протяжении всего эксперимента микроорганизмы накапливались и не элиминировались в минераловатном субстрате. Все изучаемые штаммы *Pseudomonas fluorescens* соизмеримо развивались с фитопатогенной микрофлорой. При визуальном анализе состояния корневой системы огурца сорта Атлет гибрида F1 на 23-й день исследования было отмечено, что в варианте напитки минераловатного субстрата суспензией клеток *Agrobacterium tumefaciens* и *Pseudomonas fluorescens B1001* более разветвленная корневая система огурца, чем в вариантах напитка суспензией клеток *Pseudomonas fluorescens B1013* и *Pseudomonas fluorescens B1015*.

В результате исследования было показано, что все штаммы *Pseudomonas fluorescens* способны накапливаться в минераловатном субстрате и развиваться на протяжении 23 дней эксперимента.

Заключение

В результате исследования показано, исследуемые штаммы *Pseudomonas fluorescens B1001*, *B1013*, *B1015* положительно влияют на ростовые характеристики на начальных этапах выращивания огурца сорта Атлет гибрида F1. При исследовании колонизации корневой системы огурца было показано, что все штаммы *Pseudomonas fluorescens* способны к колонизации корневой системы огурца. Однако клетки *Pseudomonas fluorescens B1013* колонизируют корневую систему растения в меньшем количестве, чем *Pseudomonas fluorescens B1001* и *Pseudomonas fluorescens B1015*. Также было определено, что все штаммы *Pseudomonas fluorescens* обладают способностью к сохранению и к конкурентной борьбе за питательные компоненты с фитопатогенной микрофлорой в минераловатном субстрате на протяжении 23 дней эксперимента.

Список литературы

- Ishwora Dhungana et al. Root exudate composition from different plant species influences the growth of rhizosphere bacteria // *Rhizosphere* – 2023. – V. 24. – P. 100645
- SajadAli et al Deciphering the plant microbiome to improve drought tolerance: Mechanisms and perspectives // *Environmental and Experimental Botany* – 2022. – V. 201. – P. 104933.
- Zhirong Wang et al. Multiple pre-harvest applications of antagonist *Pseudomonas fluorescens ZX* induce resistance against blue and green molds in postharvest citrus fruit // *LWT* – 2022. – P. 112922.
- Jian Chen et al Role of siderophore in *Pseudomonas fluorescens* biofilm formation and spoilage potential function // *Food Microbiology* – 2022. – V. 109 (6). – P. 104151
- Zhong Wei et al. Interspecific plant interaction via root exudates structures the disease suppressiveness of rhizosphere microbiomes // *Molecular Plant* – 2023. – V. 15 – P. 849-864.
- Mandira Kochar et al. Indole-3-acetic acid biosynthesis in the biocontrol strain *Pseudomonas fluorescens Psd* and plant growth regulation by hormone overexpression // *Research in Microbiology* – 2011. – V. 162. – P. 426-435.
- AshleyAllen et al. The effects of extrinsic factors on the structural and mechanical properties of *Pseudomonas fluorescens* biofilms: A combined study of nutrient concentrations and shear conditions // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* – 2018. – V. 165. – P. 127-134.
- Шагаев А. А., Журавлева А. С., Дмитриева Е. Н., Белов А. А., Марквичев Н. С. Особенности колонизации корневой системы огурца бактериями *Pseudomonas fluorescens* // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, № 12 (208)*. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2018. – С. 38-40.
- Исследование роста *trichoderma viride* и *fusarium oxysporum* на твёрдых микробиологических средах, содержащих экссудаты растений огурца / А. А. Шагаев, В. В. Соколова, А. А. Самородова и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30, № 9. – С. 39-41.
- ГОСТ Р 12038-84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести [Текст]. – Взамен ГОСТ 12038-66; введен 1984-12-19. – Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004 г. – 47 с.
- YanYang et al. Selection of sensitive seeds for evaluation of compost maturity with the seed germination index // *Waste Management* – 2021. – V. 136. – P. 238-243.

УДК 661.183.2

Павлова А.С., Курилкин А.А.

Исследование перспективности использования антрацита Магаданской области для получения активных углей для систем водоподготовки и газоочистки

Павлова Анна Сергеевна – магистрант 1 года обучения кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева; annapavlova000@mail.ru.

Курилкин Александр Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

В данной работе методом химической активации с щелочными и карбонатными добавками (KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃) были получены активные угли на основе антрацита Магаданской области. Были изучены их основные механические, физико-химические и адсорбционные свойства в сравнении с аналогичными свойствами активных углей из другого углеродного сырья – угле-пекковой композиции (УПК), а также промышленных активных углей (марок АГ-К3 и ДАС). Показано, что активные угли из антрацита не уступают по адсорбционным свойствам промышленным адсорбентам, при этом обладают большей насыпной плотностью и прочностью, что говорит о перспективе развития их пористых свойств, а, следовательно, и поглотительных способностей.

Ключевые слова: антрацит, активный уголь, химическая активация, адсорбционная способность

Study of the prospects of using anthracite from the Magadan region to produce active coals for water treatment and gas purification systems

Pavlova A.S., Kurilkin A.A.

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

In this study by the method of chemical activation with alkaline and carbonate additives (KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃) activated carbons based on anthracite from the Magadan region were obtained. Their main mechanical, physico-chemical and adsorption properties have been studied in comparison with similar properties of activated carbons from different carbon raw material - carbon-peak composition (CPC), as well as industrial activated carbons (AG-K3 and CAS brands). It is shown that anthracite activated carbons are comparable in adsorption properties to industrial adsorbents, while demonstrating greater bulk density and durability, which indicates the prospects for the development of their porous properties and, therefore, their adsorption capacity.

Key words: anthracite, activated carbon, chemical activation, adsorption capacity

Введение

Адсорбционные процессы играют важную роль во многих областях современной науки и технологии. Адсорбция применяется чаще всего на стадии доочистки отходящих газов или промышленных сточных вод в комбинации с другими процессами и является универсальным методом, позволяющим практически полностью извлечь загрязняющие или отравляющие примеси из газовой или жидкой среды [1].

Успешное решение многих практических задач определяется подбором адсорбентов с наиболее оптимальной для данной задачи пористой структурой. Каждому адсорбционному процессу должен соответствовать адсорбент с определенными свойствами.

Существует множество видов адсорбционных материалов, среди которых активные угли (АУ) являются наиболее универсальными и эффективными, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и развитой микропористой структуре. Активные угли успешно поглощают многие загрязняющие вещества разного происхождения и природы, в связи с чем они нашли широкое применение во многих сферах промышленности, сельском хозяйстве, а также в области охраны окружающей среды и биологической безопасности человека [2].

Наиболее распространенным для получения высококачественных активных углей является сырье растительного происхождения – кора и древесина различных пород деревьев, фруктовые косточки,

скорлупа кокосовых орехов и т.д. Кроме того, важной сырьевой базой являются ископаемые угли, а именно каменные угли, из которых получают сорбенты с высокими показателями качества. Однако запасы такого сырья весьма ограничены.

В связи с этим актуальной задачей является поиск такого вида углеродсодержащего сырья, запасов которого хватит в ближайшей перспективе на налаживание бесперебойного и эффективного производства, а получаемый на выходе после его термической обработки активный уголь будет обладать хорошей пористой структурой и, следовательно, удовлетворительными сорбционными свойствами. Наиболее полно этим условиям отвечают антрациты.

Антрациты широко представлены в различных регионах России как ископаемое каменноугольное сырье. Наибольший интерес представляют антрациты Донецкого бассейна, Кузнецкого бассейна и Магаданской области. Известно, что для организации на их основе новых производств активных углей будет потребляться не более 0,2 % их запаса [3]. Кроме того, антрацит характеризуется низким содержанием золы (5-10 %) и серы (менее 1 %), а также высокой прочностью (свыше 85 %), что делает его более экологически чистыми, чем другие виды каменного угля и, безусловно, перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов.

При переработке антрацитов в адсорбенты отпадает необходимость проведения энергоемкой, длительной стадии карбонизации, так как они уже претерпели

подобные превращения в процессе метаморфизма [4]. В связи с этим после одностадийной термоокислительной обработки – активации – получают высокопрочные тонкопористые сорбенты с развитым объемом микропор при практическом отсутствии пор других размеров. Перспективность получения активных углей из антрацитов обусловлена высоким качеством отечественных антрацитов и простотой технологии их переработки в адсорбенты, что обеспечивает экологическую чистоту и малоотходность процесса, высокий выход и качество конечного продукта.

Целью данной работы было получение активированного материала из антрацита с неорганической добавкой и сравнение его свойств с активатором из другого углеродного сырья, а также с промышленными адсорбентами.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения активного угля в данной работе был выбран антрацит Омсукчанского месторождения Магаданской области, соответствующий требованиям ГОСТ 25543-2013 [5].

В качестве химических активаторов использовались растворы гидроксидов и карбонатов калия и натрия (40 масс. %). Доза активатора во всех случаях составляла 1,5 масс. %.

Исходное углеродсодержащее сырье предварительно пропитывалось неорганическими растворами и подвергалось термической обработке в муфельной печи при следующих условиях:

- Скорость подъема температуры – 10 °С/мин;
- Температура конечная – 600 ± 15 °С;
- Время выдержки – 130 мин.

Таблица 1. Сравнение свойств активных углей, полученных из разного углеродного сырья, с промышленными сорбентами [6-17]

Наименование показателя	Сырье – антрацит				Сырье – УПК *				Марка активного угля	
	Вид неорганической добавки				Вид неорганической добавки					
	КОН	NaOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	КОН	NaOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	ДАС	АГ-КЗ
Выход активата, %	93	94	93	94	60	65	83	58	-	-
Фракционный состав, размер частиц (мм)	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5	0,5-2,5	-	1,5-2,8
Насыпная плотность, г/дм ³	559	603	571	557	463	463	463	463	780	440
Прочность при истирании, %	99,8	99,6	99,9	99,8	90,3	90,3	90,3	90,3	85,0	80,0
Содержание золы, %	12,1	10,6	11,0	11,4	17,5	17,5	17,5	17,5	4,5	-
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,32	0,28	0,30	0,34	0,92	0,92	0,92	0,92	0,28	0,82
Объем сорбирующих пор, см ³ /г:										
– по Н ₂ O	0,154	0,159	0,298	0,299	0,256	0,023	0,016	0,068	-	-
– по С ₆ H ₆	0,299	0,289	0,319	0,315	0,294	0,003	0,092	0,003	-	-
– по ССl ₄	0,282	0,269	0,293	0,287	0,229	0,003	0,002	0,011	-	-
Адсорбционная способность:										
– по йоду, %	63	60	61	64	41	26	36	71	71	60
– по МГ **, мг/г	70	65	34	17	8,1	21	12	29	89	-
– по фенолу, мг/г	1,4	1,7	1,8	2,2	1,2	0,7	1,5	1,8	-	-

* - угле-пексовая композиция; ** - метиленовый голубой

После термической обработки полученные образцы активных углей промывались дистиллированной водой от остаточного содержания химического активатора методом декантации. Промывка состояла из 6-8 циклов, продолжительность каждого составляла 5 минут. Окончанием процедуры считалось достижение нейтрального значения pH = 7-8 (по лакмусовой бумажке приблизительно и более точно прибором «рН-Tester PH-009 (II)») и снижение электрической проводимости до 500 мСм (кондуктометр «AquaPro Water tester HM Digital»).

Полученные активаты были исследованы согласно нормативно-технической документации на основные показатели [6-14].

Результаты и их обсуждение

Сравнение свойств активатов из разного углеродного сырья

Данные о физико-химических и адсорбционных свойствах, полученные для активных углей на основе антрацита с неорганической добавкой, сравнивались с аналогичными данными о свойствах для углеродных адсорбентов на основе угле-пексовой композиции (УПК) [15], а также для промышленных активных углей марок АГ-КЗ и ДАС (производства АО "ЭНПО "Неорганика") [16,17], предназначенных для адсорбции загрязняющих веществ из газовых и жидких сред.

Результаты анализа приведены в Таблице 1.

Если сравнивать прочностные характеристики образцов, то наилучшие показатели имеют сорбенты из антрацитового сырья. Их насыпная плотность не уступает промышленным маркам, а прочность при истирании значительно выше.

При сравнении адсорбционных характеристик образцов видно, что пористая структура антрацитовых активных углей, активированных щелочами и карбонатами, развита несколько лучше, чем таковая для активных углей на основе УПК и представлена в основном микропорами. Об этом можно судить по показателю объема сорбирующих пор.

Наилучшие поглотительные способности наблюдаются у промышленных адсорбентов (АГ-К3 и ДАС), однако для антрацитовых сорбентов показатели адсорбционной способности по йоду и по метиленовому голубому также высоки.

Исследование кинетики поглощения фенола из растворов

В качестве критерия эффективности для оценки поглотительной способности полученных в данной работе активных углей использовалась кинетика снижения остаточной концентрации фенола, который может выступать одним из загрязняющих компонентов сточных вод, из модельных растворов. По полученных данным были построены кинетические кривые.

Исследование кинетики проводилось для образцов активных углей на основе антрацита и УПК, обработанных щелочными добавками – 40 %-ными растворами гидроксида натрия и калия – в количестве 1,5 масс.%. Полученные кинетические кривые поглощения во всех случаях имели первый порядок, что определялось удовлетворительным соответствием экспериментальных данных и данных по подобранной модели кинетического уравнения первого порядка (Рис. 1, 2).

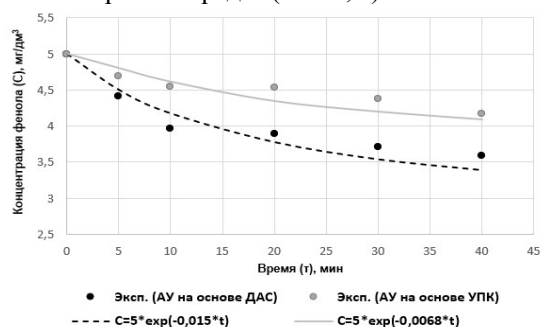


Рис.1. Зависимость $C=f(t)$ для активных углей, полученных с добавкой КОН (40 масс.%).

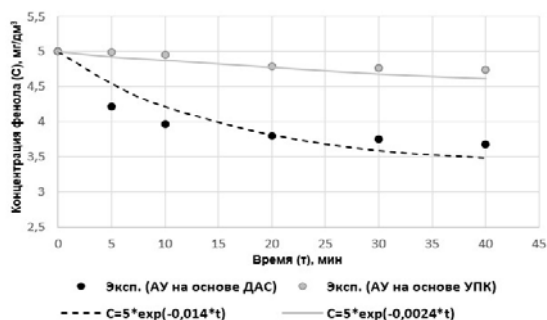


Рис.2. Зависимость $C=f(t)$ для активных углей, полученных с добавкой NaOH (40 масс.%).

Анализ коэффициентов при показателе времени в экспоненте в кинетическом уравнении, а также вид кинетических кривых показал, что быстрее поглощение фенола происходит на активных углях на основе антрацита с добавкой КОН. Из этого следует, что КОН является более сильным активатором и в рассматриваемой работе в наибольшей степени

способствует образованию развитой микропористой структуры активных углей на основе антрацита.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что полученные авторами образцы активных углей из антрацита имеют огромный потенциал для получения более высоких показателей качества, что делает их перспективным сырьем для производства угольных сорбентов, отвечающих требованиям для систем водоподготовки и газоочистки. Полученные в данной работе активные угли не уступают по адсорбционным свойствам промышленным адсорбентам, при этом обладают большей насыпной плотностью и прочностью, что говорит о перспективе развития их пористых свойств, а, следовательно, и поглотительных способностей.

Список литературы

- Алехина М. Б. Промышленные адсорбенты – М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2013. – 110 с.
- Мухин В. М. Активные угли России / В.М. Мухин, А.В. Тарасов, В.Н. Клушин. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
- Кизильштейн Л.Я., Шпицглюз А.Л. Атлас микрокомпонентов и петро-генетических типов антрацитов. Ростов н/Д.: Издательство Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1998. 254 с.
- Передерий М. А. и др. Сорбенты и фильтранты из антрацита //Химия твердого топлива.2019. №. 6. С. 19-28.
- ГОСТ 25543-2013 Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
- ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава.
- ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.
- ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
- ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
- ГОСТ 17219-71. Угли активные. Метод определения суммарного объема по воде.
- Кольшкн Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник / Кольшкн Д. А., Михайлова К. К. – Л.: Химия, 1972. – 56 с.
- ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
- ГОСТ 4453-74. Уголь активный древесный осветляющий порошкообразный. Технические условия.
- Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. Москва: Химия, 1984. –448 с.
- Изучение влияния неорганических добавок на свойства активных углей по технологии углепекковой композиции / Е. А. Еремина, А. А. Курилкин, А. В. Нистратов, В. М. Мухин // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 11(234). – С. 96-97.
- ТУ 2568-391-04838763-2011. Уголь активный марки АГ-К3. Технические условия. ОАО «ЭНПО «Неорганика», 2011 г.
- Мухин В. М. Активные угли на основе антрацита для эффективного решения важных экологических проблем //Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2021. – Т. 6. – №. 1. – С. 30-41.

УДК 661.522.3

Пересунько Ю. Д., Азопков С. В.

Переработка отхода производства экстракционной фосфорной кислоты методом высокоэффективного турбулентного смешения

Пересунько Юлия Дмитриевна – студентка 3-го года обучения кафедры промышленной экологии, e-mail: uperesunko@mail.ru;

Азопков Сергей Валерьевич – заведующий лабораторией кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Проблема утилизации крупнотоннажных промышленных отходов является очень актуальной в настоящее время не только на территории нашей страны, но и на мировом уровне. Наряду с этим возникает необходимость поиска новых методов утилизации отходов и снижения затрат на их переработку. В рамках данной работы исследована возможность переработки фосфогипса в сульфат аммония с использованием высокоэффективной турбулизации с карбонатом аммония. По данным аналитического контроля установлено, что полученный продукт является сульфатом аммония технического качества и потенциально может быть использован потребителем в зависимости от требований.

Ключевые слова: промышленные отходы, фосфогипс, конверсия, сульфат аммония, фосфомел

PROCESSING OF WASTE PRODUCTS OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID BY HIGHLY EFFICIENT TURBULENT MIXINGPeresunko Y. D.¹ Azopkov S. V.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

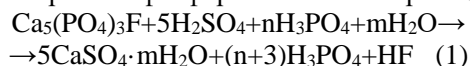
The problem of disposal of large-capacity industrial waste is very relevant at present, not only in our country, but also at the global level. Along with this, there is a need to find new methods of waste disposal and reduce the cost of their processing. Within the framework of this work, the possibility of processing phosphogypsum into ammonium sulfate using highly efficient turbulization with ammonium carbonate has been investigated. According to the analytical control data, it was found that the resulting product is ammonium sulfate of technical quality and can potentially be used by the consumer depending on the requirements.

Keywords: industrial waste, phosphogypsum, conversion, ammonium sulfate, phosphomel

Введение

В настоящее время все более остро встает вопрос об утилизации как ежегодно образующихся, так и ранее депонированных крупнотоннажных промышленных отходов химических производств. Производственные площадки, отводимые под складирование отходов, стремительно сокращаются, в связи с этим встает вопрос о необходимости создания и внедрения новых ресурсосберегающих технологий их переработки.

Одним из наиболее ярких примеров подобных отходов является фосфогипс, образующийся в качестве побочного продукта в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) по методу сернокислотного разложения фосфатного сырья (апатиты и фосфориты) смесью серной и оборотной фосфорной кислот по реакции 1:



В зависимости от условий проведения технологического процесса получения ЭФК, образуется отход – фосфогипс, основным компонентом которого является сульфата кальция (реакция 1), представленный в следующих модификациях: двухводный сульфат кальция (гипс) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полуводный сульфат кальция (полугидрат) $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 [1].

Известно, что в результате обработки 1 т апатитового концентрата образуется около 1,3 т

продукционной фосфорной кислоты и до 3 т фосфогипса в пересчете на сухое вещество. На данный момент количество накопленных отходов фосфогипса в отвалах химических производств во всем мире оценивается примерно в 7-8 млрд. т. По России эта цифра составляет около 450-500 млн. т, которая ежегодно увеличивается на 10-15 млн. т. Фосфогипс, представленного в основном в форме дигидрата сульфата кальция.

На сегодняшний день проведено достаточное количество исследований по оценке возможности использования фосфогипса в качестве мелиоранта для сельского хозяйства, однако данное направление утилизации оказалось неостребованным из-за значительных транспортных затрат и присутствия примеси примесных элементов, и, в частности, стронция и урана, которые имеют способность к аккумуляции вегетативной массе растений, и в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02.83, относится к третьему классу опасности [2]. Одним из способов, позволяющих сократить поступление различных металлов в растения при мелиорации почв фосфогипсом, является модификация фосфогипса природными цеолитами, используемыми в качестве сорбентов металлов [3-5].

Еще одно из направлений утилизации фосфогипса – добавка к строительным смесям и отделочным материалам. Состав фосфогипса более чем на 90% представлен сульфатом кальция, что соответствует

природному гипсу. Однако, применение фосфогипса в данной сфере ограничено содержанием в нем свободных серной и фосфорной кислот, фторид ионов, соединений РЗЭ, радиоактивных элементов и др. примесей, которые не только снижают вязущую способность, но и повышая опасность материала для человека.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение фосфогипса в рассмотренных направлениях требует применение дополнительных дорогостоящих процессов подготовки фосфогипса, в частности, извлечение РЗЭ и отмывка остаточных количеств кислот. [1]. С учетом всего вышесказанного, разработка процессов утилизации/переработки фосфогипса до сих пор остается весьма актуальной задачей.

Наиболее целесообразным и перспективным решением проблемы накопления фосфогипса является его переработка с получением ценных продуктов, а именно сульфата аммония. Процесс получения сульфата аммония из фосфогипса описывается реакцией 2:



Получаемый по реакции 2 сульфат аммония является ценным минеральным удобрением, содержащим до 20,5-21% хорошо усваиваемого растениями азота [6].

При реализации процесса жидкофазной конверсии на 1 т образующегося сульфата аммония расходуют: 1,13 т гипса, 0,74 т карбоната аммония и 25 м³ воды [1]. Так же по данному методу на 1 т продукта (сульфата аммония) образуется 0,76 т карбоната кальция – фосфомела, который потенциально может быть использован в качестве исходного сырья для получения известково-аммиачной селитры, преципитата или хлорной извести, которая представляется из себя смесь нескольких соединений $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и имеет широкое практическое применение, в частности, в процессе обеззараживания хозяйственно-питьевой воды и дезинфекции водопроводных сооружений централизованного и местного водоснабжения [7].

Недостатком данного метода является продолжительность технологического процесса. Время, необходимое для полного реагирования сульфата кальция с карбонатом аммония составляет 6-8 часов и требует каскада последовательных реакторов с целью достижения максимальной степени конверсии.

Основной целью данной работы является оценка возможности повышения скорости процесса с использованием высокоэффективного турбулентного перемешивания.

Экспериментальная часть

Эксперименты по переработке фосфогипса проводили на лабораторном турбулизаторе. В заранее приготовленный раствор карбоната аммония с концентрацией $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 15% добавляли фосфогипс в необходимом от стехиометрии количестве в

соответствии с реакцией 2 и перемешивали с использованием лабораторного турбулизатора реакционной смеси. Реакционную смесь после завершения процесса выдерживали в контактном резервуаре от 45 минут до 3-х часов. Стоит отметить, что в ходе эксперимента реакционная смесь самопроизвольно разогревалась до 45-55 °С. С целью определения выхода сухого продукта проводили сушку жидкой фазы под вакуумом при температуре не более 60 °С. Результаты представлены на рисунке 1.

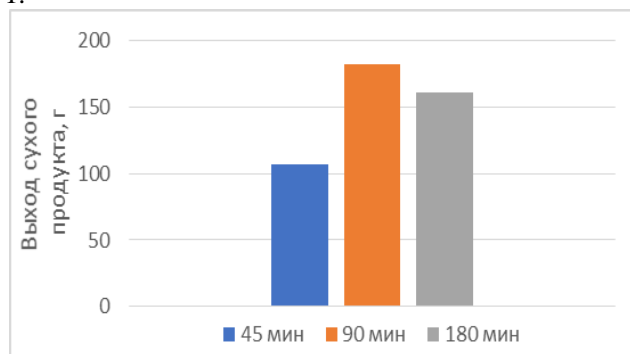


Рис 1. Выход сухого продукта от времени выдержки

Из результатов эксперимента, представленных на рисунке 1, можно сделать вывод, что наибольший выход сухого продукта наблюдается при времени контакта 90 мин после завершения турбулизации реакционной смеси.

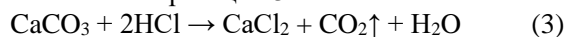
Для подтверждения наличия в составе сухого продукта сульфата аммония, определенную навеску сухого образца 0,5 г растворяли в заданном объеме воды и анализировали содержание ионов сульфата и аммония. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты аналитического контроля продукта синтеза в твердой фазе

Время контакта, мин	SO_4^{2-} , г/дм ³	NH_4^+ , г/дм ³
90	7,89	2,94

Таким образом, на основании данных, представленных в таблице 1, можно сделать вывод, что полученный в результате предлагаемой технологии переработки фосфогипса продукт является сульфатом аммония и потенциально может быть рекомендован к применению в качестве удобрения как в сухом виде, так и в качестве растворов. В результате процесса образовался побочный продукт – фосфомел, общий вес которого составил 629,35 г с влажностью 38%, что соответствует выходу 85% по карбонату кальция при переработке 1 кг фосфогипса в соответствии со стехиометрией по реакции 2.

Чтобы убедиться, что побочный продукт действительно является фосфомелом, основным компонентом которого является карбонат кальция, проводили растворение навески 0,5 г в 10% растворе соляной кислоты по реакции 3:



В результате данного эксперимента установлено, что не вся навеска фосфомела растворилась в

растворе соляной кислоты, а образовавшийся раствор хлорида кальция отфильтровали через предварительно подготовленный бумажный фильтр марки «синяя лента». Затем фильтр с осадком высушивали до постоянной массы при 105 °С. Содержание нерастворимой части составляет 0,095 г, что составляет 19% от массы навески карбоната кальция. Предположительно, нерастворима часть представлена непрореагировавшим фосфогипсом, а также промежуточными продуктами сульфатизации примесных компонентов. Расчётная степень конверсии фосфогипса в сульфат аммония в рамках предлагаемой технологии составляет 81%.

Заключение

В результате данной работы была оценена возможность переработки фосфогипса в сульфат аммония с использованием высокоэффективного турбулизирующего смешения исходных компонентов. Определено, что наиболее эффективное время проведения процесса, при котором наблюдается наибольший выход сухого целевого продукта, составляет 1,5 часа.

В результате аналитического контроля продуктов синтеза установлено, что полученный продукт является сульфатом аммония и потенциально может быть использован в качестве удобрения.

В результате апробации технологии переработки фосфогипса степень конверсии фосфогипса в сульфат аммония составила 81%.

Проработка основных направлений использования, образующегося в значительных количествах фосфомела позволит повысить эффективность процесса переработки фосфогипса в целом и, как следствие, минимизировать объемы образуемых и размещаемых на хранение отходов.

В качестве основных направлений дальнейших работ планируются изучение процесса выделения различных металлов в процессе обработки, а также оптимизация процесса синтеза сульфата аммония.

Реализация разрабатываемой авторами комплексной технологии обезвреживания отходов фосфогипса позволит не только минимизировать негативное воздействие на окружающую природную среду, но и сделать шаг к реализации концепции Zero Waste в рамках экономики замкнутого цикла, что с

учётом сложной геополитической ситуации будет иметь стратегически важное для страны значение.

Список литературы

1. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): монография / М. Е. Позин. – 4-е изд., испр. – Ленинград: Химия, 1974. – Ч.2. – С. 881.
2. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
3. Панов Н.П., Крутилина В.С., Байкалова Ю.С., Родионова Л.П., Наумова Л.М. Моделирование процессов десорбции стронция из системы фосфогипс-цеолит при химической милиорации почв // Тез. докл. III съезда Докучаевского общества почвоведов. Кн. 2 Суздаль, 2000. - С. 238.
4. Кочетков А.В., Щеголева Н.В., Коротковский С.А., Талалай В.В., Васильев Ю.Э., Шашков И.Г. Устройство слоев транспортных сооружений из фосфогипса полугидрата (отхода-побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений) // Интернетжурнал «Транспортные сооружения», 2019.
5. Пересунько Ю. Д. Перспективы использования фосфогипса в дорожном строительстве: дис. – Белорусско-Российский университет, 2022. – С. 182.
6. Кореньков Д.А. Агрэкологические аспекты применения азотных удобрений. М.: Агропрогресс, 1999. – С. 296.
7. Швецов А. Б. и др. Хлорные дезинфектанты и их применение в современной водоподготовке //Молекулярные технологии. – 2009. – Т. 3. – С. 98-121.
8. Кузин Е. Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю., Сахаров П. А. Технология безреагентного обезжелезивания артезианской воды для нужд оборотного водоснабжения металлургических предприятий // Черные металлы. -2020. № 10. – С. 66-71.
9. Курбатов А. Ю., Кузин Е. Н., Аверина Ю. М. Ветрова М. А., Ситников А. В. Исследование процессов гидродинамической очистки артезианских вод. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки, 2021, № 2 (95). – С. 118–133.

УДК 628.477.6

Писарева А.А., Зайцева А.Д.

Исследование процесса нейтрализации модельных сульфатсодержащих растворов переработки диопсида для получения сульфата магния

Писарева Анастасия Андреевна – бакалавр 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; anastndrvn@gmail.com

Зайцева Александра Дмитриевна – аспирант 2 года обучения кафедры промышленной экологии;

В рамках эксперимента исследован процесс соосаждения магния из сернокислых растворов, моделирующих процесс переработки диопсида. Установлено, что в процессе нейтрализации содержащих смесь сульфатов магния, железа, алюминия и титана растворов, большая часть (60%) сульфата магния остается в растворе, из которого в последующем может быть получен сульфат магния – ценное удобрение с высоким рыночным спросом. Доказано, что использование оксида магния в качестве нейтрализующего реагента позволяет снизить денежные затраты и достичь повышенного содержания соединений магния в растворе.

Ключевые слова: сульфат магния, диопсид, соосаждение, нейтрализация кислых растворов.

Investigation of the process of neutralization of model sulfate-containing solutions of diopside processing to obtain magnesium sulfate

Pisareva.A.A., Zaytseva A. D.

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

Within the framework of the experiment, the process of co-precipitation of magnesium from sulfuric acid solutions, simulating the process of processing diopside, was studied. It has been established that in the process of neutralization containing a mixture of sulfates of magnesium, iron, aluminum and titanium solution, most (60%) of magnesium sulfate remains in solution, from which magnesium sulfate can subsequently be obtained - a valuable fertilizer with high market demand. It has been proven that the use of magnesium oxide as a neutralizing agent makes it possible to reduce financial costs and achieve an increased content of magnesium compounds in solution.

Key words: magnesium sulfate, diopside, co-precipitation, neutralization of acidic solutions.

Введение

Развитие горнодобывающей промышленности России порождает проблемы, связанные с серьезным негативным воздействием на окружающую среду [1]. Огромные количества попутно извлекаемых руд не имеют практического применения и направляются на шлакоотвалы предприятий, получая статус «отходов».

В связи с этим актуальной и стратегически важной задачей становится создание энерго- и ресурсосберегающих технологий переработки «отходов» предприятий горнодобывающего и обогащательного комплекса с получением широкого спектра товарных продуктов. Использование твердых промышленных «отходов» является важной составной частью ресурсосбережения, позволяющего не только минимизировать уровень негативного воздействия на окружающую среду, но и сделать шаг к экономике замкнутого цикла и реализации концепции Zero Waste.

К минеральным «отходам» с богатыми содержанием ценных элементов относится диопсид. Технология вскрытия диопсида заключается в его обработке 45-50%-ным раствором серной кислоты с последующей фильтрацией непрореагировавшей руды или нерастворимых продуктов (например, гипса). Данный метод переработки приводит к образованию огромного количества твердых и жидких отходов, к числу которых относятся сернокислые растворы, содержащие значительные концентрации цветных металлов [2]. В чистом виде

диопсид представляет собой моноклинный пироксеновый минерал с составом $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, часто в его составе также присутствуют включения железа, алюминия, кальция, титана и скандия. Ключевой целью переработки диопсида является извлечение соединений скандия, при этом организация процесса производства побочных крупнотоннажных товарных продуктов позволит существенно повысить рентабельность добычи скандия.

Скандий является одним из наиболее ценных металлов, применяемых в качестве легирующей добавки к алюминиевым и титановым сплавам, что значительно повышает эксплуатационные характеристики сплавов [3]. Соли железа и алюминия хорошо зарекомендовали себя в качестве коагулянтов в процессах водоочистки и водоподготовки.

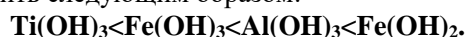
В последнее десятилетие в научной среде появилось значительное количество исследований, посвященных разработке коагулянтов на основе соединений титана. Применение комплексных титановых коагулянтов, в основу которых входят соли алюминия или железа, модифицированные 10%-ной добавкой соединений титана, позволяют достигать повышенной эффективности очистки по сравнению с традиционными коагулянтами [4-5]. Помимо этого, применение титансодержащих реагентов позволяет существенно интенсифицировать процессы седиментации и фильтрации коагуляционных шламов.

На основании вышесказанного, основной целью данной работы является оценка возможности селективного извлечения соединений металлов из сернокислых растворов, моделирующих вскрытие диопсида. Основная задача исследования - изучение процесса соосаждения соединений магния в присутствии гидроксидов железа, алюминия и титана. Полученные в результате работы данные будут использованы при разработке выделения сульфата магния из сернокислых растворов переработки диопсида, реализуемой в настоящее время в качестве пилотного проекта.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента был приготовлен раствор, моделирующий смесь сульфатов, получаемых при сернокислотном вскрытии диопсида согласно описанной в работах [2-3] методике. Для предотвращения преждевременного гидролиза к раствору приливали 1 мл серной кислотой с концентрацией 96 %-ных масс. На первом этапе эксперимента осаждение смеси проводили 1%-ным раствором гидроксида натрия при рН, соответствующем началу образования малорастворимых соединений гидроксидов металлов и их полному осаждению.

Ряд рН осаджений гидроксидов металлов можно представить следующим образом:



Применяемый в экспериментах сульфат железа (II) под действием кислорода воздуха постепенно окисляется в сульфат железа (III), на что указывает желто-бурый окрас образующегося малорастворимого соединения при рН 3,0-4,0. Данный диапазон рН характерен для количественного осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. После отстаивания реакционной смеси проводили количественное определение содержания магния в надосадочной части раствора методом комплексометрического титрования с трилоном Б в соответствии с ГОСТ 23268.5-78 [7]. Уровень рН растворов измеряли на лабораторном иономере И-160.

Концентрация сульфата магния в исходном растворе составляла 1 г/дм³ (в пересчете на Mg^{2+}), при нейтрализации смеси (Al, Fe, Ti, Mg) и повышении рН до 6,5, концентрация снизилась до 0,6 г/дм³. Полученные данные свидетельствуют о том, что при осаждении гидроксидов алюминия, железа и титана происходит соосаждение ионов магния в количестве до 40 %.

На следующем этапе эксперимента было необходимо оценить влияние отдельных примесных соединений на процесс осаждение магния. К раствору сульфата магния индивидуально добавляли сульфаты железа, алюминия или титана. Нейтрализацию смеси сульфатов алюминия и магния проводили при рН 4,2 и 5, оксид-сульфата титана и магния при рН 2 и 4. Гидролиз гидроксида железа (III) начинается при значении рН, равному 2,3. На основании указанных выше данных и результатов предварительных экспериментов было принято решение об

установлении диапазона рН в экспериментах от 2 до 6. Исходный рН растворов составлял 1,15. Результаты экспериментов представлены графике рис 1.

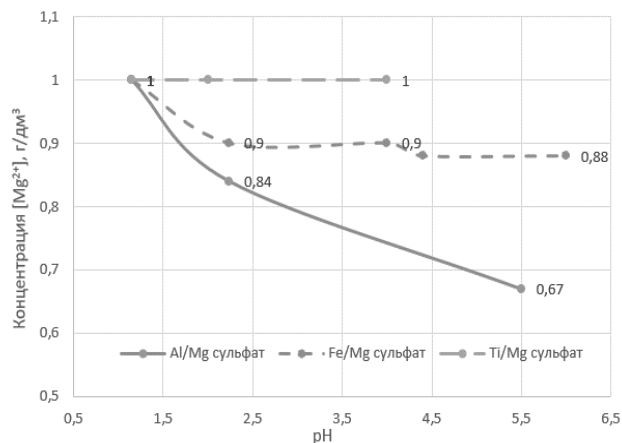


Рис. 1. Остаточное содержания ионов магния при нейтрализации 1%-ым раствором NaOH.

Из данных графика рис. 1 хорошо видно, что значительная часть сульфата магния остается в растворе при осаждении гидроксидов железа, титана и алюминия. Осаждение гидроксида титана не оказывает влияния на осаждение магния, при образовании гидроксида железа в малорастворимое соединение переходит незначительная часть соединений магния (12%). Наименьшее содержание сульфата магния наблюдается при полном осаждении гидроксида алюминия, концентрация ионов магния снизилась с 1 г/л до 0,67 г/л. Так же было установлено, что при осаждении двух и более металлов при равных рН соосаждение магния увеличивается на 7% относительно осаждения каждого из металлов в отдельности. За счет образования смешанных соединений происходит адсорбция на поверхности твердой фазы ионов металлов, из-за чего наблюдается более интенсивное соосаждение магния.

На следующем этапе работы был выбран более дешевый и доступный щелочной реагент-осадитель, а именно оксид магния. Основным преимуществом применения щелочных соединений магния (оксид/гидроксид) является не только его низкая стоимость, но и возможность существенно увеличивать концентрацию сульфата магния, который остается в растворе и после выделения примесей гидроксидов других металлов и сушки может быть переработан в сульфат магния – ценное удобрение.

Так же среди преимуществ оксида магния важно отметить то, что его расход на процесс нейтрализации сернокислых растворов существенно ниже, чем у гидроксида натрия.

При введении в систему оксида магния происходит его растворение, а, следовательно, концентрация ионов магния возрастала. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения содержания ионов магния при нейтрализации MgO

Исследуемый раствор	pH среды	Концентрация [Mg ²⁺] в растворе, г/дм ³
MgSO ₄ - Al ₂ (SO ₄) ₃	Исходный-1,14	0,96
	4,2	3,36
	5,5	3,96
MgSO ₄ - FeSO ₄	Исходный-1,19	0,96
	2,3	3,12
	3,4	3,12
	6	3,168
MgSO ₄ - TiOSO ₄	Исходный-0,96	1
	2	3,2
	4	3,84

Как видно из представленных в таблице 1 данных, наблюдается интенсивный переход магния в раствор. Основные закономерности соосаждения пар гидроксидов происходит аналогично процессу нейтрализации системы едким натром, количество магния, переходящего в малорастворимые соединения, не высоко, что позволит получить товарный продукт - сульфат магния.

В дальнейшем, на замену оксида магния планируется использовать бруситсодержащий отход процесса производства огнеупорных материалов (периклаза) [6].

Заключение

По результатам экспериментов была исследована возможность нейтрализации моделирующих технологию сернокислой переработки диоксида растворов. Исследование процесса осаждения соединений магния в присутствии гидроксидов железа, алюминия и титана показало, что большая часть сульфата магния остается в растворе, в то время как гидроксиды других металлов количественно выпадают в осадок.

Доказана возможность использования в качестве щелочного реагента - оксида магния, который отличается невысокой стоимостью и пониженным расходом по сравнению с гидроксидом натрия. Благодаря использованию оксида магния, полученные после отстаивания растворы характеризуются более высокими концентрациями сульфата магния.

Расширение спектра потенциально извлекаемых металлов из сернокислых растворов переработки диоксида позволит существенно повысить рентабельность производства за счет производства вторичных крупнотоннажных неорганических продуктов (удобрения, коагулянты, пигменты и пр.), а также значительно сократит объемы захораниваемых отходов и оказываемое ими негативное воздействие на окружающую природную среду.

Список литературы

1. Терешенко С. В. и др. Исследования по приоритетным направлениям переработки минерального сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – №. 6. – С. 105-112.
2. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксидсодержащих отходов обогащения // Обогащение руд. - 2019. - №4. - С. 38-42.
3. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Зайцева А. Д., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Оценка возможности использования твердых экстрагентов на основе Д2ЭГФК/ТБФ в процессах извлечения скандия из сернокислотных растворов переработки диоксида // Вестник Казанского технического университета. 2020, Т.23, №.1, С.64-68.
4. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Оценка эффективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод машиностроительного производства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 10 С. 140 – 146
5. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. - 2020. - № 4 (84). - С. 16-23
6. Кузин Е.Н., Кручинина Н. Е. Бруситсодержащие отходы производства огнеупорных материалов в процессах очистки сточных вод // Стекло и керамика. -2022. -Т.95. -№7. - С. 58-63.
7. ГОСТ 23268.5-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния.

УДК 579.64

Писаревская В.А., Ребрина А.С., Шагаев А.А., Марквичёв Н.С.

Исследование колонизации корневой системы томата бактериями рода *Streptomyces* при выращивании в минераловатных субстратахПисаревская Виолетта Алексеевна¹, магистрант 1-го года обучения кафедры биотехнологии; pisarevskayaaviola@mail.ru.

Ребрина Анастасия Сергеевна, бакалавр 4-го года обучения кафедры биотехнологии;

Шагаев Антон Александрович, ассистент кафедры биотехнологии;

Марквичёв Николай Семёнович, к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

*В статье проводили оценку способности бактерий рода *Streptomyces* к колонизации корневой системы растения томата при проращивании семян в минераловатном субстрате. Также была изучена способность *Streptomyces* spp. удерживаться в минераловатном субстрате в условиях, моделирующих развитие микробного сообщества в защищенном грунте. В результате исследование было показано, что штамм *Streptomyces rimosus* B-1204 способен выживать и развиваться в минераловатном субстрате в присутствии различной микрофлоры и колонизировать корневую поверхность ростка томата.*

*Ключевые слова: минераловатный субстрат, *Streptomyces rimosus*, колонизация, корень.*

Study of the colonization of the tomato root system by bacteria of the genus *Streptomyces* when grown in mineral wool substrates

Pisarevskaya V.A., Rebrina A.S., Shagaev A.A., Markvichev N.S.

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

*The article assessed the ability of bacteria of the genus *Streptomyces* to colonize the root system of a tomato plant during seed germination in a mineral wool substrate. The ability of *Streptomyces* spp. be retained in a mineral wool substrate under conditions simulating the development of a microbial community in a protected ground. As a result of the study, it was shown that the *Streptomyces rimosus* B-1204 strain is able to survive and develop in a mineral wool substrate in the presence of various microflora and colonize the root surface of a tomato sprout.*

*Key words: mineral wool substrate, *Streptomyces rimosus*, colonization, root.*

Введение

В современном сельском хозяйстве культуры подвергаются различным стрессам, вследствие которых урожайность сельскохозяйственных растений снижается, что представляет угрозу для продовольственного сектора. К подобным стрессам относят как абиотические факторы, такие как температура или влажность почвы, так и биотические факторы – ими могут быть различные микроорганизмы, негативно влияющие на физиологические параметры растений, или их метаболиты. Стоит отметить, что зачастую болезни растений вызваны совокупностью как абиотических, так и биотических факторов. Вследствие этого возникает необходимость в комплексном подходе при защите растений от широкого спектра различных абиотических и биотических стрессов.

Агентами биологического контроля называют микроорганизмы, обладающими определенными механизмами, благодаря которым они способны снижать воздействие различных стрессов на растения [1]. К подобным механизмам можно отнести способность к колонизации корневой системы, способность развиваться в ризосфере, потребляя экссудаты, способность выделять вторичные метаболиты, стимулирующие рост, защитные механизмы растения или подавляющие рост фитопатогенной микрофлоры, и др.

Как правило, атака фитопатогенного микроорганизма на растения становится возможна вследствие механического повреждения корневой поверхности либо через корневые устья. Колонизация поверхности корня микроорганизмом-агентом биологического контроля может служить защитным барьером для проникновения фитопатогенов. Также колонизация корневой поверхности может снизить влияние таких абиотических факторов как, например, температура [2].

Актиномицеты рода *Streptomyces* являются одними из наиболее распространенных почвенных микроорганизмов [3] и продуцируют множество вторичных метаболитов, в том числе антибиотиков широкого спектра действия [4]. Имеются сведения [5-7] о фитостимулирующем и защитном действии некоторых метаболитов, выделяемых *Streptomyces* spp. Эти свойства делают род *Streptomyces* перспективным для поисков потенциального агента биологического контроля.

Зона ризосферы в открытом грунте густонаселена разнообразными микроорганизмами, составляющими единый биоценоз. Однако в современных условиях при выращивании растений в защищенном грунте зачастую в качестве субстрата используют инертный субстрат, изначально не заселенный микроорганизмами. Поэтому одной из важных задач

по формированию блоков биологической защиты растений в защищенном грунте является создание разнообразного биоценоза, в котором доля фитопатогенных микроорганизмов сведена к минимуму, а доля микроорганизмов-агентов биологического контроля, наоборот, максимальна.

В связи с имеющимися данными было решено оценить, способны ли бактерии рода *Streptomyces* колонизировать корневую систему томата. Целью данного исследования являлось изучение способности бактерий рода *Streptomyces* колонизировать корневую поверхность томата и объем минераловатного субстрата, а также способности удерживаться в минераловатном субстрате при периодическом поливе и развиваться в присутствии разнообразных микроорганизмов, в значимом количестве встречающихся в защищенном грунте тепличных комбинатов.

Экспериментальная часть

Перед началом исследования минераловатный субстрат предварительно подвергали стерилизации в сухожаровом шкафу при температуре 120°C в течение 4 часов, затем напитывали раствором минеральных солей в объеме 400 мл, вносили предварительно простерилизованные в 70% растворе этилового спирта и отмытые от спирта в стерильной воде семена томата и присыпали их 1 г стерильного вермикулита. Минераловатный субстрат подключали к системе автоматического полива: 3 раза в сутки в субстрат вносили по 30 мл стерильного раствора минеральных солей. Состав раствора для полива субстрата (в г/л водопроводной воды): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – 0,6963, KNO_3 – 0,5407, NH_4NO_3 – 0,0492, K_2SO_4 – 0,1269, KH_2PO_4 – 0,17, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – 0,2223, MnSO_4 – 0,0017, ZnSO_4 – 0,0015, CuSO_4 – 0,0003, H_3BO_3 – 0,0028. Субстрат с семенами помещали в условия с поддержанием температуры на уровне 24-25°C, световой режим поддерживался в течение 14 часов в сутки с применением фитолампы Uniell 18W 230V/50Hz IP40. На 7 сутки наблюдалось появление ростков томата с семядольными листьями.

На первом этапе исследования необходимо было оценить способность *Streptomyces spp.* к выживанию и развитию в минераловатном субстрате. Для этого проводили следующее исследование: семена томата сорта Сумо вносили в минераловатный субстрат, затем в субстрат методом полива вносили различные микроорганизмы в концентрации 10^3 КОЕ/мл субстрата и в течение 10 суток оценивали концентрацию микроорганизмов по высоте субстрата. В качестве тест-культур были выбраны следующие микроорганизмы: *Streptomyces rimosus* B1204, *Rhizobium radiobacter* B2206, *Trichoderma viride* F2001, *Bacillus subtilis* B1018. Для оценки концентрации клеток в верхней, средней и нижней части минераловатного субстрата на 0, 7, 14 и 21 сутки отбирали пробы субстрата массой 0,1 грамм и при помощи последовательных разведений по Коху устанавливали концентрацию клеток в субстрате. Для оценки роста томата в качестве характеристики

выбрали длину вегетативной части, которую измеряли на 0, 7, 14 и 21 сутки с момента внесения семян в субстрат. Результаты изменения концентрации клеток микроорганизмов во времени в верхней, срединной и нижней частях минераловатного субстрата и результаты измерений вегетативной части томата показаны на рисунках (рис.1-3).

На втором этапе исследования оценивали процентное соотношение микроорганизмов на поверхности корней томата. На 21 сутки после внесения клеток ростки томатов вынимали из субстрата, отделяли корень и выкладывали его на агаризованные среды для исследования микробного состава на поверхности корней. Результаты оценки среднего микробного состава, прикрепленного к поверхности корней (в %), приведены в таблице 1.

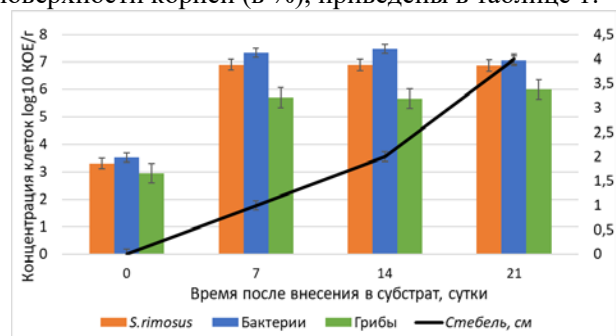


Рис. 1. Изменение концентрации микроорганизмов в верхней части субстрата и длины побега томата в

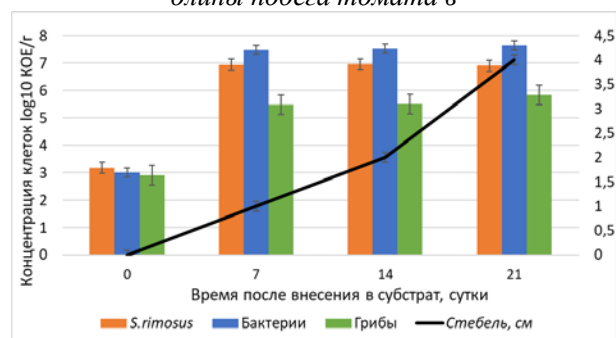


Рис. 2. Изменение концентрации микроорганизмов в средней части субстрата и длины побега томата

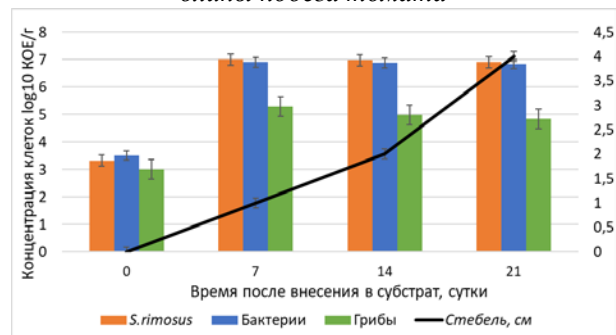


Рис. 3. Изменение концентрации микроорганизмов в нижней части субстрата и длины побега томата

Таблица 1. Процентное соотношение микроорганизмов от общего количества, присутствующего на поверхности корневой системы томата.

Микроорганизмы, присутствующие на поверхности корня	Среднее количество (в %) микроорганизмов на поверхности корня
<i>Rhizobium radiobacter</i> B2206	15
<i>Streptomyces rimosus</i> B1204	30
<i>Trichoderma viride</i> F2001	10
<i>Bacillus subtilis</i> B1018	0
Другие грибы	20
Другие бактерии	25

Из полученных данных можно заметить, что в целом характер распределения и развития всех внесенных микроорганизмов был сопоставим по всей высоте субстрата. Клетки *Streptomyces rimosus* B1204 при внесении в субстрат к 7 суткам в среднем достигали концентрации 10^7 КОЕ/г субстрата. При этом со временем не наблюдалось снижения концентрации клеток по всей высоте субстрата.

Из данных, представленных в таблице 1, можно увидеть, что клетки *Streptomyces rimosus* B1204 не подвергались элиминированию с корневой поверхности и количественно преобладали на поверхности корней по сравнению с другими ризосферными микроорганизмами.

Заключение

В ходе проведенного исследования удалось установить, что клетки *Streptomyces rimosus* B1204 способны выживать и развиваться в минераловатном субстрате в присутствии разнообразного сообщества микроорганизмов и растения томата в начальной стадии развития. Показано, что при совместной инокуляции минеральной ваты микроорганизмами (*Streptomyces rimosus* B1204, *Rhizobium radiobacter* B2206, *Trichoderma viride* F2001, *Bacillus subtilis* B1018) бактерии *Streptomyces rimosus* B1204

преобладали на поверхности корней среди всех исследуемых микроорганизмов.

Список литературы

- Gajera H. et al. Molecular mechanism of *Trichoderma* as bio-control agents against phytopathogen system—a review //Curr. Res. Microbiol. Biotechnol. – 2013. – Т. 1. – №. 4. – С. 133-142.
- Chatterton S., Jayaraman J., Punja Z. K. Colonization of cucumber plants by the biocontrol fungus *Clonostachys rosea* f. *catenulata* //Biological Control. – 2008. – Т. 46. – №. 2. – С. 267-278.
- Hamedi J., Mohammadipanah F. Biotechnological application and taxonomical distribution of plant growth promoting actinobacteria //Journal of industrial microbiology and biotechnology. – 2015. – Т. 42. – №. 2. – С. 157-171.
- Поляк Ю. М., Сухаревич В. И. Выделение почвенных стрептомицетов-продуцентов комплексных антибиотиков //Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. ЮА Овчинникова. – 2017. – Т. 13. – №. 1. – С. 18.
- Djujide P. F. K. et al. Characterization of endophytic *Streptomyces* strains from roots of cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium* L. Schott) in the South West Region of Cameroon, their in vitro plant growth promoting abilities and biocontrol efficacy against *Pythium myriotylum* //South African Journal of Botany. – 2022. – Т. 144. – С. 145-155.
- Ngalimat M. S. et al. *Streptomyces*-mediated growth enhancement and Bacterial Panicle Blight disease suppression in rice plants under greenhouse conditions //Journal of Biotechnology. – 2022. – Т. 359. – С. 148-160.
- Kaur T., Manhas R. K. Evaluation of ACC deaminase and indole acetic acid production by *Streptomyces* hydrogenans DH16 and its effect on plant growth promotion //Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2022. – Т. 42. – С. 102321.

УДК 66-926

Пономарева Е.А., Лапин И.И.

Определение оптимального подхода извлечения ванадия из отработанных промышленных катализаторов окисления двуокиси серы

Пономарева Елена Александровна – студентка 4-го курса бакалавриата; lena.ponomaryova.01@mail.ru
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Лапин Илья Игоревич – студент 2-го курса магистратуры;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены вопросы определения оптимального подхода к извлечению ванадия из ряда отработанных катализаторов сернокислотных производств

Ключевые слова: ванадий, выщелачивание, отработанный ванадиевый катализатор

Determination of the optimal approach for vanadium extraction from spent industrial sulfur dioxide oxidation catalysts

Ponomareva E.A.¹, Lapin I.I.¹

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

The article considers the issues of determining the optimal approach to the extraction of vanadium from a number of spent catalysts of sulfuric acid production

Keywords: vanadium, leaching, spent vanadium catalyst

Введение

Поиск новых способов переработки различных ванадийсодержащих отходов представляет для научного сообщества значительный интерес, ввиду своей многозадачности. На данный момент ещё не создано универсальной технологии, отвечающей наиболее актуальным целям: простота (для реализации в промышленных масштабах), рентабельность, низкий уровень негативного воздействия на окружающую среду. Одной из основных предпосылок для работы в области освоения новых вторичных ванадиевых ресурсов является экономическая составляющая: вследствие высокого содержания ванадия в техногенных отходах затраты на их переработку в среднем в 2–3 раза ниже, чем на извлечение из сырья природного происхождения – титаномагнетитов.[1]

Разработка методов извлечения ванадия из промышленных отходов является, в связи с постепенным исчерпанием его рудных источников, насущной необходимостью. Однако, широкая номенклатура вторичных источников, а также их широко варьирующийся химический состав даже в пределах отдельных групп (таких как: отработанные катализаторы, золы сжигания, красные шламы) требует индивидуального подхода к выбору используемых приемов и технологии переработки.[2]

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования представлены 3 образца отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) на диатомитовом носителе:

1. ОВК сернокислотного производства предприятия ПАО «ГМК „Норильский никель“» (Рисунок 1)

2. ОВК сернокислотного производства «Челябинского цинкового завода» марки; марка исходного катализатора – АВК-10. (Рисунок 2)

3. ОВК сернокислотного производства предприятия АО «Щелково Агрохим» (Рисунок 3)



Рис 1. Образец ОВК от ПАО «ГМК "Норильский никель"»



Рис. 2. Образец ОБК от АО «Челябинский цинковый завод»



Рис. 3. Образец ОБК от АО «Щелково Агрохим»

Для краткости обозначим данные катализаторы как «КН», «КЧ» и «КЩ», соответственно. Элементный состав образцов ОБК определен методами рентгено-флуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max IncaEnergy (Oxford Instruments, Великобритания) (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) и представлен в таблице 1.

Предварительно, данные материалы были тонко измельчены в барабанно-шаровой мельнице, частицы размером менее 200 мкм были вручную отделены

встряхиванием на металлическом сите и использованы в экспериментах. Для поддержания массы жидкой фазы при выщелачивании в качестве обратного был использован холодильник Димрота, орошаемый проточной водой. Фильтрация полученных суспензий производилась под вакуумом на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента».

Таблица 1. Элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов

Элемент	Содержание, %		
	КЩ	КЧ	КН
C	4,96	3,37	9,89
O	54,08	53,33	53,61
Na	0,97	1,25	1,59
Al	0,27	0,81	0,25
Si	28,02	22,82	16,73
S	4,32	8	9,31
K	4,60	6,05	4,87
V	2,78	1,78	3,35
Fe	-	0,62	0,4
Cs	-	1,98	-

Состав полученных в ходе экспериментов растворов определялся в центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева на масс-спектрометре индуктивно-связанной плазмы ICP-MS XseriesII (Thermo Scientific Inc., США).

Таблица 2. Результаты выщелачивания ванадия из ОБК при T:Ж 1:10 и t=98-100°C, время выдержки – 90 минут

Образец	Концентрация H ₂ SO ₄ , М	Степень извлечения
КН	0,5	полное
КН	1	полное
КН	2	полное
КЧ	0,5	полное
КЧ	1	полное
КЧ	2	полное
КЩ	0,5	80%
КЩ	1	80%
КЩ	2	79%
КН	0	56%
КЧ	0	27%
КЩ	0	20 %

Как можно видеть из полученных результатов, выщелачивание водой гораздо менее эффективно, чем выщелачивание разбавленными кислотами. При этом, наилучшие результаты при выщелачивании водой наблюдаются для образца КН – по-видимому, ввиду большего содержания доли V(IV) в нём.

Исходя из данных таблицы 2, в качестве оптимальной была выбрана концентрация серной кислоты в растворе выщелачивания, равная 0,5 моль/литр. Далее было проведено выщелачивание образцов катализаторов при вышеуказанной начальной концентрации серной кислоты, T=98-100°C, при

соотношении Т:Ж (грамм ОБК/мл р-ра) = 1:4 и 1:5, а также 1:7.5 и 1:10.

Обнаружено, что степень извлечения ванадия из образцов КН и КЧ практически не изменяется при повышении Т:Ж от 1:10 к 1:4; в случае же образца КЩ при этом наблюдается падение до 60% (рисунок 4).

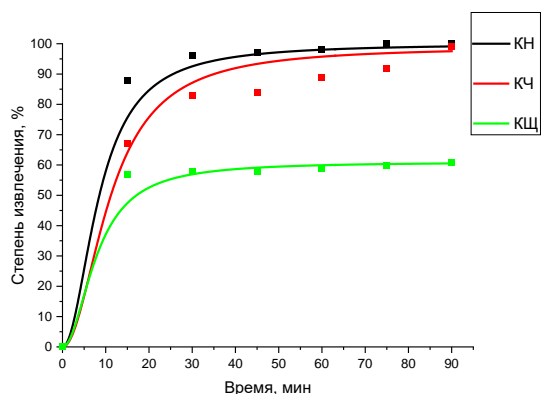


Рис. 3. Результаты выщелачивания образцов ОБК 0,5М H₂SO₄, t = 98-100°C, Т:Ж = 1:4

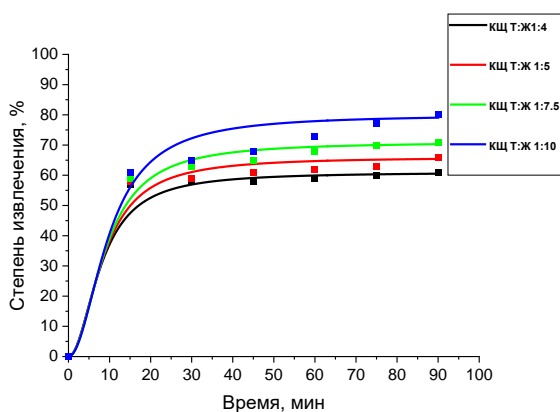


Рис. 4 Результаты выщелачивания 0,5М H₂SO₄ ОБК "КЩ" при различных соотношениях Т:Ж, t = 98-100°C

Далекое от полного извлечение ванадия из образца «КЩ» (не более 80%), судя по всему, может объясняться, тем, что часть ванадия, даже спустя продолжительное время эксплуатации катализатора, остается сильно связанной с материалом носителя катализатора и вследствие этого не поддается выщелачиванию разбавленными растворами H₂SO₄ (рисунок 5). Для проверки этого предположения было произведено выщелачивание предварительно раздробленного до осколков размером 3-5 мм образца данного ОБК 0,5М раствором H₂SO₄, при соотношении Т:Ж=1:10.

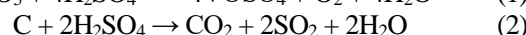
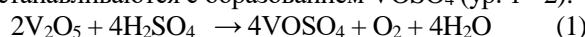
Хоть и данный опыт не повторяет в полной мере предыдущие, но позволяет наглядно подтвердить данную гипотезу (рисунок 6).

На рисунке 6 отчетливо видны отдельные фрагменты, яркоокрашенные в желтый цвет (дополнительно отмечены красными стрелками), практически незатронутые действием выщелачивающего раствора.



Рис. 5. Промытый дистиллированной водой в слое на фильтре шлам выщелачивания ОБК "КЩ"

Помимо этого, было произведено извлечение ванадия из ОБК по схеме «сульфатирование – водное выщелачивание». Для этого, в круглодонную колбу заносилась навеска ОБК массой 5 грамм, далее в колбу заливалось 50 мл 35% H₂SO₄. Затем реакционная масса нагревалась на электрической плитке до полной отгонки серной кислоты. При этом соединения V(V) восстанавливаются с образованием VOSO₄ (ур. 1 - 2):



После этого сульфатированная масса выщелачивалась водой (объем 20 мл) при t=98-100°C.

В данных опытах достигнуто полное извлечение ванадия из образцов ОБК при продолжительности водного выщелачивания, равного 30 минутам, а более 90% ванадия было извлечено в течение 15 минут. Этот способ является единственным пригодным для полного извлечения ванадия из образца ОБК «КЩ».

Заключение

Исходя из описанного выше, следует заключить, что к выбору способа извлечения ванадия из ОБК стоит подходить с особенной тщательностью. Несмотря на некоторую схожесть представленных в работе образцов ОБК (в т.ч. и по химическому составу) лишь для 2-х представленных образцов оптимальная схема извлечения из них ванадия в раствор оказалась идентичной, включавшей в себя единственную стадию - сернокислотное выщелачивание.

Благодарности

1. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МК-3473.2022.1.3.
2. Определение состава зол выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы

1. Petranikova M. et al. Vanadium sustainability in the context of innovative recycling and sourcing development //Waste Management. – 2020. – V. 113. – P. 521-544.
2. Lee J. et al. A review on the metallurgical recycling of vanadium from slags: towards a sustainable vanadium production //Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V. 12. – P. 343-364.

УДК 620.97

Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В.

Эколого-экономическое проектирование гибридных систем энергоснабженияРожкова Татьяна Владимировна – студент магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии, 221349@muctr.ruЕрмоленко Борис Викторович – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рассмотрены предпосылки перехода от ископаемого органического топлива для производства тепловой и электрической энергии к альтернативным экологически чистым источникам. Показано, что Энергетическая стратегия развития российской энергетики предусматривает постепенное движение в сторону безуглеродной и распределенной энергетики. Оценена область применения гибридных систем энергоснабжения с использованием возобновляемых источников энергии. Сформулирована задача эколого-экономической оптимизации проектов создания гибридных систем на стадии обоснования инвестиций. Намечены пути и методы ее решения.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, гибридные системы энергоснабжения, инвестиционное проектирование, методы и модели оптимизации

ECOLOGICAL AND ECONOMIC DESIGN OF HYBRID POWER SUPPLY SYSTEMS

Rozhkova T.V., Ermolenko B.V.

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

The prerequisites for the transition from fossil fuels for the production of heat and electricity to alternative environmentally friendly sources are considered. It is shown that the Energy Strategy for the Development of the Russian Energy Industry provides for a gradual movement towards carbon-free and distributed energy. The area of application of hybrid power supply systems using renewable energy sources has been assessed. The task of ecological and economic optimization of projects for the creation of hybrid systems at the stage of investment justification is formulated. The ways and methods of its solution are outlined.

Keywords: renewable energy, hybrid power supply systems, investment design, optimization, methods and models

В настоящее время более 70% электроэнергии производится из ископаемого углеводородного сырья. Однако, в современном мире наблюдается смещение вектора развития энергоснабжения с традиционных на возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Подобное изменение вызвано социальными, экологическими, экономическими и политическими причинами. Так, по данным [1], в Европе, где в источниках поставок топлива еще недавно преимущественно фигурировал российский природный газ, в 2022 году практически прекратилось его потребление. Отсутствие возможности замещения поставок природного газа из России поступлениями из других регионов привело к необходимости существенного расширения в ЕС производства электрической и тепловой энергии на основе каменного и бурого угля. Расконсервация угольных электростанций отбрасывает страны сообщества от выбранного Зеленого курса назад к «грязной» энергетике. Несмотря на прогнозы,

Евросоюз смог пережить зиму 2022–2023 гг. без доступного российского газа. Проблемы сохранения качества окружающей природной среды, борьба за энергетическую безопасность и надежность энергоснабжения, желание снизить финансовые расходы потребителей тепла и электричества, а также экономическая целесообразность перехода от энергетического применения газа, нефти и угля к использованию этих ископаемых ресурсов в качестве ценного химического сырья в различных отраслях промышленности побудили многие страны активизировать свои усилия по развитию возобновляемой энергетики. В 2022 году избыток солнечной и ветровой генерации в Европе привел к заметному снижению и даже появлению отрицательных цен на энергию, т.е. к плате потребителям за ее использование. О мировых трендах развития возобновляемой энергетики можно получить представление из следующей таблицы.

Таблица 1. Использование ВИЭ в мире в 2001-2040 гг. [2].

Виды ВИЭ, общее потребление, млн. тонн экв. топлива	2001 г.	2010 г.	2020 г.	2030 г.	2040 г.
Биомасса	10 038	10 549	11 425	12 352	13 310
Геотермальные ресурсы	43,7	86	186	333	493
Ветер	4,7	44	266	542	688
Солнечная тепловая энергия	4,1	15	66	244	480
Солнечные накопители энергии	0,1	2	24	221	784
Энергия волн	0,05	0,1	0,4	3	20
Общее потребление ВИЭ	1 365 500	1 745 500	2 964 400	4 289 000	6 351 000
Потребление ВИЭ, %	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

В каждой стране объемы инвестиций и направления инвестирования средств в создание новых генерирующих мощностей зависят от конкретных проблем в национальной экономике, наличия традиционных и альтернативных энергетических ресурсов, финансовых возможностей страны, размеров ее территории, численности населения, экологической и социальной политики государства, места и роли в международном сообществе и ряда других обстоятельств. Перечисленные выше факторы обычно ложатся в основу формирования энергетической стратегии страны.

Энергетическая стратегия России на период до 2035 г. [3] определяет в качестве приоритетных направлений государственной энергетической политики обеспечение энергетической безопасности страны в целом и на уровне субъектов Российской Федерации, первоочередное удовлетворение внутреннего спроса на продукцию и услуги в сфере энергетики, переход к экологически чистым и ресурсосберегающим энергетическим технологиям. Для решения существующих в стране экономических, ресурсных, экологических и социальных проблем Стратегия предполагает осуществление «структурной диверсификации, в рамках которой углеродная энергетика дополнится неуглеродной, централизованное энергоснабжение - децентрализованным».

В последнее время многие страны наряду с централизованным энергоснабжением стали активно заниматься распределенной генерацией энергии. Под распределенной генерацией чаще всего понимают производство электрической и тепловой энергии в месте ее потребления [4]. Близость к потребителю предотвращает или значительно сокращает потери энергии при ее передаче. Работа источника генерации в автономном режиме не предполагает его присоединения к распределительным сетям. Присоединение к сети позволяет покрывать недостаток в энергии, а избыток энергии может передаваться через сеть другим потребителям. Значительные потери энергии, а, следовательно, и топлива при централизованной транспортировке ее на большие расстояния, наличие большого количества малоосвоенных территорий с низкой плотностью населения, плохими дорогами, крайне высокими затратами на доставку топлива потребителям мотивируют развитие распределенной и автономной генерации в нашей стране. Площадь зон децентрализованного энергоснабжения составляет сегодня около 70 % территории России. В этих регионах по разным подсчетам проживает от 10 до 20 млн. человек.

Ориентация на неуглеродную энергетику предполагает использование как в централизованной, так и в распределенной энергетике солнечных, ветроэнергетических, гидроэнергетических и других возобновляемых источников энергии. К основным проблемам применения ветровой и солнечной энергии следует отнести случайный характер

изменения скорости ветра и инсоляции во времени. Эти изменения могут происходить каждый час суток, в течение месяца, года, могут меняться и от года к году. Количество солнечной энергии, поступающей на поверхность земли зависит от географической широты местности, годового и суточного движения Земли, местного климата, времени года, конкретных метеоусловий, плотности, влажности, степени загрязнения атмосферного воздуха.

Как источник энергии, ветер отличается меньшей предсказуемостью в отличие от солнца, однако в определенные периоды наличие ветра наблюдается на протяжении целого дня. Поверхность Земли с ее растительностью и строениями, находящимися на ней, является основным фактором, влияющим на уменьшение скорости ветра на высоте до 100 метров. Скорость ветра также подчинена сезонным и суточным изменениям погоды. Существенное влияние на количество поступающей ветровой энергии оказывает и плотность воздуха, зависящая от текущего давления, температуры, влажности и других метеофакторов.

Таким образом, основным недостатком одиночного использования ВИЭ является нерегулярность активности. Например, штиль, пасмурная погода или штормовой ветер ведут к частичному или полному прекращению генерации энергии. Отсутствие сочетания суточных графиков нагрузки с суточными графиками генерации энергии солнечными и ветровыми энергетическими установками приводит к необходимости создания гибридных систем энергоснабжения. Гибридные системы объединяют два и более различных источников энергии (включая, при необходимости, и аккумуляторные батареи), которые функционируют вместе для обеспечения непрерывного, надежного и эффективного энергоснабжения. Непрерывность энергоснабжения и надежность системы достигается дублированием и взаимным дополнением одного источника другим, что позволяет в зависимости от ситуации работать системе за счет энергии солнца, ветра, других альтернативных или традиционных источников, запасенной в аккумуляторах энергии, а также в распределенных системах от сети.

В настоящее время выработка электроэнергии в России за счет гибридных систем на основе ВИЭ составляет менее 1% от общей генерации. Несмотря на низкие показатели использования мощности альтернативных источников энергии в России по сравнению с другими странами, гибридные системы энергоснабжения нашли применение на следующих объектах [5]: частные дома и коттеджи; коттеджные поселения; загородные усадьбы; объекты инфраструктуры (очистные сооружения); общественные учреждения (детские сады, школы); общественные здания; небольшие промышленные объекты (цеха); многоквартирные дома малой этажности; небольшие микрорайоны. Рассматриваются вопросы интеграции солнечных и ветровых электростанций в энергосистемы Российской Федерации.

Для автономной генерации в малонаселенных районах наибольшее распространение получили гибридные системы, состоящие из ветроэнергетических установок, солнечных

фотоэлектрических панелей, аккумуляторных батарей и дизельных генераторов в качестве энергетического резерва. Блок-схема такой системы изображена на рисунке 1.

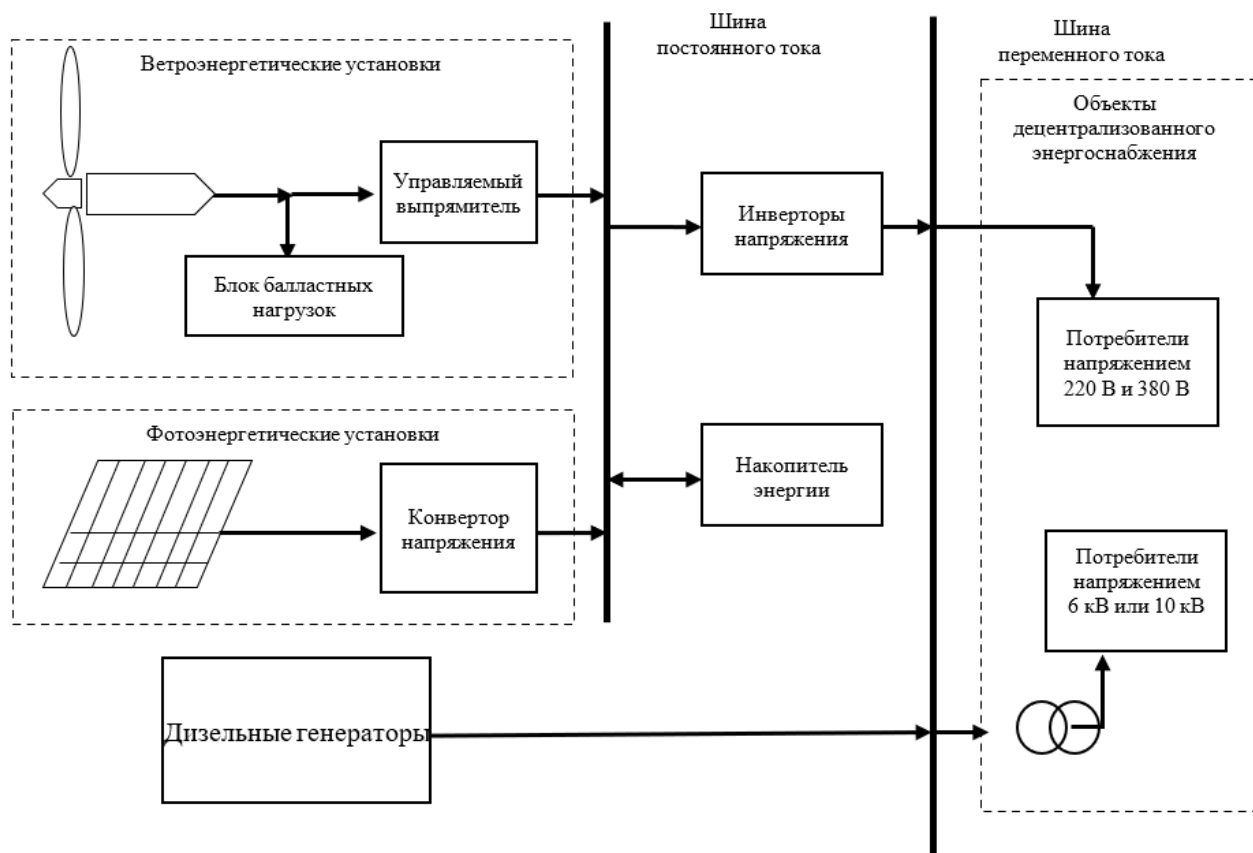


Рис 1. Блок-схема гибридной системы энергоснабжения

С учетом технического прогресса в области ВИЭ, достаточно быстрого снижения стоимости 1 кВт установленной мощности энергетического оборудования и вводимых государством стимулирующих механизмов становится актуальной задача создания автономных гибридных систем энергоснабжения на основе ВИЭ в таких регионах. Важнейшей проблемой, которую необходимо решать в этом случае, становится проблема обоснования инвестиций. Высокая стоимость генерирующего оборудования, значительные сроки окупаемости инвестируемых в него средств, явно выраженный случайный характер энергетической активности солнца и ветра в течение времени, специфика суточных и годовых графиков потребления энергии в конкретной местности и многие другие факторы делают задачу обоснования эффективности вложения средств в такого рода объекты достаточно сложной. Задача оптимального проектирования такой системы на стадии обоснования инвестиций формулируется следующим образом:

при заданных:

- максимальной часовой потребности в электроэнергии с дифференциацией по часам суток каждого месяца года для потребителей напряжением 220 вольт (380 вольт) и 6 кВ (10 кВ);

- видах ветроэнергетических установок (ВЭУ), их производителях, высотах от поверхности земли, диаметрах ротора, кривых мощностей ВЭУ, ценах и других технико-экономических показателях, а также электроэнергетических потенциалов для каждого часа суток каждого месяца года, а экономических и экологических потенциалах рассматриваемых видов ВЭУ в годовом исчислении;

- видах фотоэлектрических панелей (ФЭП), их производителях, площадях панелей, коэффициентах полезного действия, ценах и других технико-экономических показателях, а также электроэнергетических потенциалов для каждого часа суток каждого месяца года, а также экономических и экологических потенциалах рассматриваемых видов ФЭП в годовом исчислении;

- видах дизельных генераторов (ДГ), их производителях, мощностях, коэффициентах полезного действия, ценах и других технико-экономических показателях;

- видах инверторов напряжения, управляемых выпрямителей, конвертеров напряжения, аккумуляторов, трансформаторов, их производителях, мощностях, ценах и других технико-экономических показателях;

- требованиях бесперебойного обеспечения

потребителей энергией в обычных условиях, в период максимального по продолжительности штиля и затажной низкой солнечной инсоляции, территориальных ограничениях на размещение ветроэнергетических, фотоэлектрических установок и элементов инфраструктуры гибридной системы, ограничениях на объемы инвестируемых финансовых средств, на сроки окупаемости инвестиций и других ограничениях,

найти для проектируемой гибридной системы энергоснабжения с учетом действующих в стране стимулирующих экономических механизмов: вид, мощность, производителя и количество ветроэнергетических, фотоэлектрических установок, дизельных генераторов, инверторов, управляемых выпрямителей, конверторов напряжения, аккумуляторов, трансформаторов и необходимый объем инвестиций в проект, обеспечивающих при условии выполнения всех заданных ограничений максимум чистой приведенной стоимости (чистого дисконтированного дохода) или минимум дисконтированных интегральных затрат (в зависимости от постановки задачи оптимизации).

Решение сформулированной выше задачи требует предварительной оценки энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов в узлах географической сетки с шагом в 0,25 градуса по меридиану и 0,5 градуса по параллели. Оценка электроэнергетических потенциалов в этих точках для каждого часа суток каждого месяца за 10 лет начиная с 2013 года осуществляется путем обработки статистической информации о средних скоростях ветра на базовой высоте 50 м и инсоляции на горизонтальную поверхность, содержащейся в базе данных NASA POWER. Рассчитываются средние значения скоростей ветра и средние инсоляции с распределением по часам суток каждого месяца года. Определяются вероятности попадания скоростей ветра в заданные интервалы градации и с помощью них значения параметров A и K функции плотности вероятности распределения Вейбулла для базовой высоты, а затем для заданных высот. Начаты работы по выгрузке и обработке этой информации для территории Российской Федерации и других стран СНГ.

Разработка экономико-математических моделей и их актуализация с применением описанной в постановке задачи информации позволит оптимизировать направления инвестирования средств в создание гибридных систем энергоснабжения в выбранных точках их размещения. Для поиска оптимальных решений планируется использовать модели и методы частично целочисленного линейного программирования, язык программирования Mosel, программный комплекс Xpress Optimization компании Fico.

Список литературы

1. Кузовкин А.И., Стакун А.В. Проблемы снабжения газом, СПГ, углем и ВИЭ в Европе до 2030 года // Микроэкономика. – 2022. - № 5. - С. 69-78.
2. Kumar M. Social, Economic, and Environmental Impacts of Renewable Energy Resources // Wind Solar Hybrid Renewable Energy System [Электронный ресурс] // IntechOpen: [сайт]. - URL: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89494>. (дата обращения 25.05.2023 г.).
3. Энергетическая стратегия Российской Федерации до 2035 года. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 9 июня 2020 г. №1523-р. [Электронный ресурс] // Министерство энергетики РФ: [сайт]. - URL: <https://minenergo.gov.ru/node/1026>. (дата обращения 25.05.2023).
4. Стенников В.А., Воропай Н.И. Централизованная и распределенная генерация – не альтернатива, а интеграция // Инновационная электроэнергетика-21. – М.: ООО «Издательско-аналитический центр Энергия», 2017. – С.272-290. - URL: http://www.energystrategy.ru/projects/Energy_21/4-2.pdf. (дата обращения 25.05.2023).
5. Гашо Е. Г., Киселева А. И., Романов Г. А. Применение гибридных систем энергообеспечения с использованием возобновляемых источников энергии в различных климатических зонах // Энергосбережение теория и практика: труды Десятой Международной школы-семинара молодых ученых и специалистов, Москва, 19–23 октября 2020 г. – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2020. – С. 320-325.

УДК 621.548

Рубин Е.М., Прутских М.С., Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В.

Анализ ветроэнергетических потенциалов Витебской области Республики Беларусь

Рубин Егор Максимович – студент магистратуры, кафедры Биотехнологии и промышленной экологии egor.rubin@list.ru.

Прутских Максим Сергеевич – аспирант, кафедры Биотехнологии и промышленной экологии;

Рожкова Татьяна Владимировна – студент магистратуры, кафедры Биотехнологии и промышленной экологии;

Ермоленко Борис Викторович – к.т.н., доцент кафедры Биотехнологии и промышленной экологии.

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

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

В статье проведен анализ ветроэнергетических потенциалов Витебской области Республики Беларусь. На основании полученных данных проведено определение топливных, экономических и ресурсосберегающих потенциалов, оценен уровень предотвращенного эколого-экономического ущерба. Сделаны выводы о перспективах внедрения возобновляемых источников энергии на территории области.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, потенциалы, эколого-экономическая оценка

Analysis of the wind energy potential of the Vitebsk region of the Republic of Belarus

Rubin Egor Maksimovich, Prutskikh Maksim Sergeevich, Rozhkova Tatyana Vladimirovna, Ermolenko Boris Viktorovich.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Russian University of Chemical Technology named after A.I. D. I. Mendeleev.

The article analyzes the wind energy potentials of the Vitebsk region of the Republic of Belarus. Based on the data obtained, the fuel, economic and resource-saving potentials were determined, and the level of prevented environmental and economic damage was assessed. The conclusion is made about the prospects for the introduction of renewable energy sources in the region.

Keywords: renewable energy, potentials, environmental and economic assessment

Введение

В современном мире возобновляемые источники энергии (ВИЭ) приобретают стремительную популярность. Данный факт обусловлен стремлением ряда государств приобрести независимость от поставок традиционных энергоносителей. Помимо этого, ВИЭ легко масштабируемы и могут быть использованы как простыми домохозяйствами, так и промышленными регионами для обеспечения собственных энергетических нужд. Стоит также взять во внимание и экологическую составляющую ВИЭ. Ущерб окружающей среде от данных источников минимален и в основном связан с производством деталей для строительства и утилизацией по прошествии времени и выработки установкой своего ресурса. Данные о развитии отрасли представлены на рисунке 1 и 2.

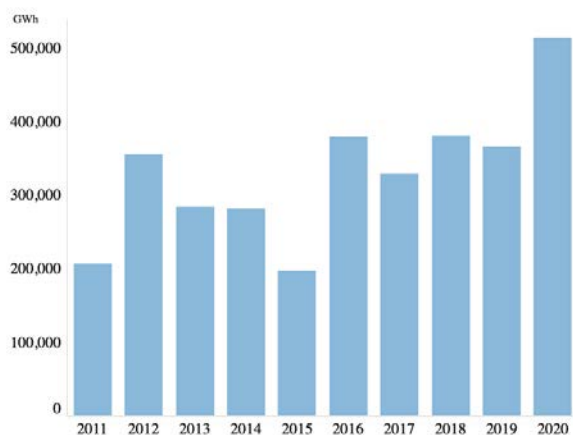


Рис. 1. Суммарная выработка энергии из возобновляемых источников в ГВт*ч 2020 год [1]

Основной рост и объемы производства при этом приходится на страны Азии, Южную и Северную Америку и Европу, на регионы стран СНГ приходится всего лишь 2–3% от суммарной выработки. Диаграмма приведена на рисунке 2.

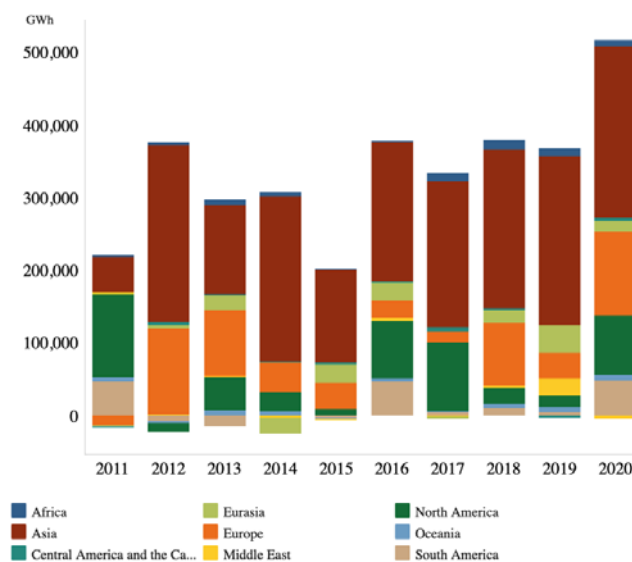


Рис. 2. Выработка энергии из возобновляемых источников в ГВт*ч по странам мира (чистое поступление) 2020 год [1]

И, несмотря на то, что во многих странах СНГ внедрение ВИЭ только начинается, существующая тенденции к деглобализации заставляют многие страны форсировать данный процесс: упрощать бюрократическое оформление, предоставлять налоговые льготы, проводить прямое субсидирование строительства объектов возобновляемой энергетики.

Перспективным данное направление является в Республике Беларусь.

Ранее расчет потенциалов проводился на основании базы данных NASA, которая содержала среднемесячные значения вероятностей скорости ветра в узловых точках с шагом в 1°, данный факт хоть и позволял проводить расчеты, но только месячных ветроэнергетических потенциалов. В рамках данной работы был проведен расчет почасовых потенциалов каждого месяца для всей Республики Беларусь. Из полученных значений были рассчитаны месячные и годовые потенциалы, а именно: электроэнергетические, топливные, ресурсосберегающие, экологические и экономические. Базой для расчета служил Глобальный атлас ветров, который также является базой данных NASA. Исходные данные представляют собой почасовые значения скоростей ветра для каждого дня, каждого месяца, каждого года за 10 лет. Таким образом получаем следующий вид выгружаемых, из базы, данных: скорости ветра для каждой координаты с шагом в 30 км, каждого года (в течение 10 лет), каждого месяца, каждого дня,

$$\int_0^{+\infty} f(u) \cdot du = \int_0^{+\infty} \frac{K}{A} \cdot \left(\frac{u}{A}\right)^{K-1} \cdot e^{-\left(\frac{u}{A}\right)^K} \cdot du = -\int_1^0 dx = x \Big|_0^1 = e^{-\left(\frac{u}{A}\right)^K} \Big|_0^{+\infty} = 1.$$

Несмотря на то, что потенциалы были рассчитаны для всей территории Беларуси, в данной работе будут представлены результаты расчетов только для Витебской области.

Расчет выбросов топливно-энергетического комплекса

За энергообеспечение Витебской области отвечает организация РУП «Витебскэнерго». Карта, входящих в состав предприятия объектов, представлена на рисунке 1. Наиболее крупными объектами генерации являются:

каждого часа. Анализу подвергаются 96 000 значений скоростей ветра с одной координаты.

Для проведения самих расчетов используется принятое во всем мире математическое описание изменений скоростей ветра с помощью распределения Вейбулла-Гудрича. Функция Вейбулла-Гудрича имеет следующий вид:

$$f(u) = \frac{K}{A} \cdot \left(\frac{u}{A}\right)^{K-1} \cdot e^{-\left(\frac{u}{A}\right)^K}$$

где:

u – скорость ветра, м/с;

A – скоростной параметр с размерностью

м/с;

K – параметр формы кривой, без размера.

Функция $f(u)$ обладает свойствами функции плотности вероятности случайной величины «скорость ветра»:

– $f(u)$ – 1/(м/с),

– интеграл от этой функции равен 1:

- Лукомльская ГРЭС, производящая до 10 млрд кВт*ч в год и имеющая мощность 2889 МВт;

- Новополоцкая ТЭЦ, вырабатывающая до 0,8 млрд кВт*ч электроэнергии и отпускает до 3000 тыс. Гкал;

- Оршанская ТЭЦ и Витебская ТЭЦ, отпускающие до 600 тыс. Гкал и производящая 320 млн кВт*ч электрической энергии.

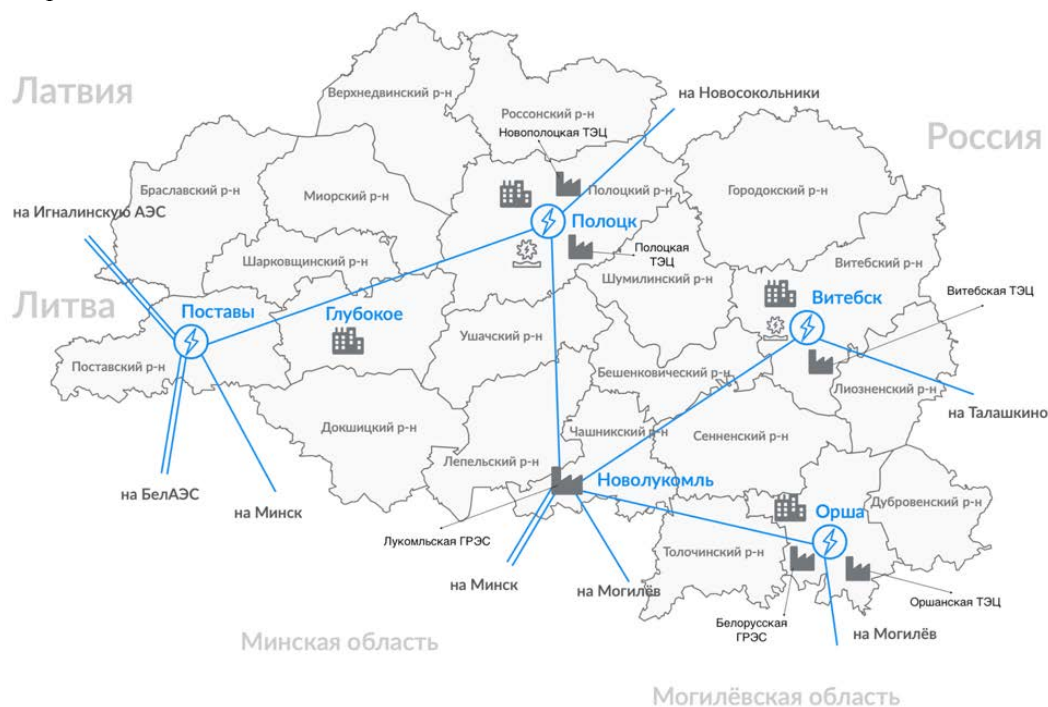


Рис. 3. Карта предприятий РУП «Витебскэнерго» [1]

Разберем данные станции подробнее.

Лукомольская ГРЭС представляет собой конденсационную электростанцию (КЭС), состоящую из 8 энергоблоков с номинальной мощностью по 300 кВт каждый. Энергоблоки состоят из 4 прямоточных двухкорпусных котлов типа ТГМП-114 и 4 прямоточных однокорпусных котлов ТГМП-314 [43]. Основным топливом для станции является природный газ. Удельный расход топлива на отпуск электроэнергии за 2022 год составил 296,4 г/кВт·ч. Удельный расход топлива на отпуск тепловой энергии за 2022 год составил 173,14 кг/Гкал.

Новополоцкая ТЭЦ является крупным производителем тепловой энергии, в структуре станции эксплуатируется 10 котлов ТГМ-84-140, основным топливом является природный газ, средний удельный расход условного топлива составляет 165,64 кг/Гкал.

Оршанская ТЭЦ имеет годовую выработку электроэнергии в 300–320 млн кВт·ч, а годовой отпуск тепла составляет 530–570 тыс. Гкал. Основным топливом является природный газ. Удельный расход топлива на отпуск электроэнергии 282,9 г/кВт·ч, расход на отпуск тепловой энергии составляет 165,14 кг/Гкал.

Витебская ТЭЦ является крупным производителем тепловой энергии. Годовая выработка электроэнергии 245–285 млн кВт·ч. Годовой отпуск тепла 615–705 тыс. Гкал.

Определение количества загрязняющих веществ в уходящих дымовых газах может быть произведено следующими методами:

- Теоретический (балансовый) метод;
- Расчетно-аналитический (инструментальный).

Ввиду невозможности и отсутствия необходимости проведения расчетно-аналитической оценки выбросов, расчет проводился с использованием теоретического метода. Расчет проводился на основании следующих литературных источников [3-9] и методик:

- "Методика определения валовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от котельных установок ТЭС" РД 34.02.305-98, Москва, 1998г. (кроме оксидов азота);
- "Методика определения валовых и удельных выбросов вредных веществ в атмосферу от котлов тепловых электростанций" РД 34.02.305-90, Москва, 1991г. (оксид углерода);
- "Методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций" РД 34.02.304-95, М., 1995г;
- "Методика расчета выбросов бенз(а)пирена в атмосферу паровыми котлами электростанций" РД 153-34.1-02.316-99, М., 1999г

Результаты расчёта приведены в таблице 1.

Таблица 1. Выбросы ТЭЦ Витебской области т/год

ТЭЦ Вещество	Витебская ТЭЦ	Лукомольская ГРЭС	Новополоцкая ТЭЦ	Оршанская ТЭЦ	Сумма	Источник [8]
Азота диоксид	400	470	1800	300	2970	3000
Азота оксид	65	70	300	50	485	420
Оксид углерода	4000	8500	10000	4000	26500	14000

Полученные данные практически полностью подтверждаются литературным источником [8]. Как видно наибольшее отклонение от фактических значений выбросов наблюдается только для оксида углерода. Данный факт можно объяснить плохой теоретической базой в области реализации расчетного метода определения выбросов оксида углерода. В методиках дается рекомендация определять данный параметр с помощью инструментальных замеров, ввиду больших погрешностей расчётного метода.

Ветроэнергетические потенциалы

Базой для проведения расчетов ветроэнергетических потенциалов является «Глобальный атлас ветров» - бесплатное веб-приложение, представляющее собой базу данных скоростей ветра для конкретных координат в различных временных интервалах.

Ранее уже проводилась оценка потенциалов с шагом в 1° по широте и долготе и, как показали результаты, выбор более короткого шага позволил бы увеличить точность расчета. Исходя из вышесказанного выбран шаг в 30 км, который для области Беларуси эквивалентен 0,5° по широте и 0,25° по долготе.

В таблице 2 представлены средние значения электроэнергетического, топливного и ресурсосберегающих потенциалов (по месяцам) в расчете на 1 ветроэнергетическую установку KWT300 (50 метров) и Gamesa G128-5.0MW (120 метров) соответственно.

Далее был проведен расчет величины предотвращённых выбросов и предотвращенного эколого-экономического ущерба на одну ветроэнергетическую установку KWT300 и Gamesa G128-5.0MW. Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 2. Энергетические и топливные потенциалы Витебской области (KWT300/ Gamesa G128-5.0MW)

Потенциал Месяц	кВт	тут	Уголь, т	Природный газ тыс. м ³	Топочный мазут, т	Дизельное топливо, т
Январь	56 000/1 350 000	19/465	22/531	17/403	14/339	13/321
Февраль	54 300/1 300 000	19/449	21/512	16/389	14/328	13/310
Март	51 500/1 250 000	18/431	20/492	15/374	13/315	12/297
Апрель	46 000/1 340 000	16/462	18/527	14/400	12/337	11/318
Май	35 000/880 000	12/305	14/348	10/264	9/223	8/210
Июнь	29 000/745 000	10/257	11/293	9/222	8/187	7/177
Июль	28 500/740 000	10/257	11/294	9/223	7/188	6/178
Август	29 000/760 000	10/261	11/298	9/226	8/191	7/180
Сентябрь	42 000/1 050 000	15/361	17/412	13/312	11/263	10/249
Октябрь	47 700/1 200 000	16/404	19/461	14/350	12/295	11/278
Ноябрь	43 000/1 070 000	15/371	17/423	13/321	11/271	10/256
Декабрь	64 000/1 500 000	22/526	25/600	19/456	16/384	15/363
Годовой	520 000/13 000 000	181/4474	206/5107	157/3877	132/3266	125/3085
Ценовое выражение тыс. руб/год						
Годовой	-	-	613/15100	860/212001	2300/58000	6600/164000

Таблица 3. Предотвращенные выбросы и эколого-экономический ущерб в расчете на 1 установку KWT300/ Gamesa G128-5.0MW Витебской области Республики Беларусь

Вид топлива	ЗВ	Витебская область
Уголь, кг/т	SO _x	9/229
	NO _x	2/51
	CO ₂	533/13176
	CO	91/2250
	Тв.	60/1479
Природный газ, кг/тыс. м ³	SO _x	0,002/0,04
	NO _x	1,2/31
	CO ₂	311/7694
	CO	0,001/0,02
Топочный мазут, кг/т	SO _x	5,5/137
	NO _x	1,3/33
	CO ₂	394/9722
	CO	0,006/0,16
	Тв.	0,2/4,7
Дизельное топливо, кг/т	SO _x	0,6/16
	NO _x	5,3/133
	CO ₂	388/9583
	CO	4,4/109
	Тв.	0,4/9
Предотвращенный эколого-экономический ущерб тыс. руб.		
Уголь т.	4295/106022	
Природный газ тыс м ³	28/699	
Топочный мазут	121/3007	
Дизельное топливо	160/3940	

Заключение

Информация о рассчитанных потенциалах позволяет оценить перспективы внедрения ВИЭ в

регионе. Полученные данные свидетельствуют о существенных ветроэнергетических потенциалах Витебской области Республики. К примеру, установка одного ветрогенератора позволит сократить эколого-экономический ущерб, для всей Республики, от природного газа примерно на 0,005%, топочного мазута на 0,4%, а потребление на 0,02% и 0,04% соответственно. Затраты на покупку энергоносителей сократятся на 0,005% для природного газа и 0,03\$ для мазута.

Список литературы

- Renewable capacity statistics 2020 // IRENA – 2020 – 66 с. URL: <https://www.irena.org/publications/2020/Mar/Renewable-Capacity-Statistics-2020> (дата обращения: 02.01.2023).
- Структура Витебскэнерго // РУП «Витебскэнерго» URL: <https://www.vitebsk.energo.by/o-predpriyatii/filials/> (дата обращения: 02.01.2023).
- Малюжанец Ж. А. Основне оборудованне «могилёвская ТЭЦ-2» РУП «Могилёвэнерго». – 2020.
- Манзуля Д. В. Мозырская ТЭЦ. Общие сведения // Актуальные проблемы энергетики-2021. – 2021. – С. 293-295.
- Олешко Ю. С. Филиал «Брестские тепловые сети» РУП «БРЕСТЭНЕРГО». – 2018.
- Фирсова В. В. Гродненская ТЭЦ-2, филиал РУП «ГРОДНОЭНЕРГО». – 2018.
- Лешкевич В. С., Горбач В. А. Изучение котлоагрегата ЕП-670-140 ГМ (ТГМЕ-206). – 2018.
- Аврамчик Ю. И., Болбас И. А. Ознакомление с Бобруйской ТЭЦ-2, филиал РУП «МОГИЛЕВЭНЕРГО». – 2018.
- Глазачева Г. И. и др. Оценка выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух Республики Беларусь по итогам обработки формы госстатотчетности 1–воздух (Минприроды). – 2018

УДК 628.31

Саранцева А.А.

Изучение окислительной деструкции красителей ферратом натрия (на примере метиленового зеленого)

Саранцева Анастасия Алексеевна – бакалавр 3-го года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии; asar180302@gmail.com.

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

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

В статье рассмотрена возможность использования отходов металлургических производств для получения перспективного реагента-окислителя – феррата натрия. Процесс получения феррата натрия проводили электрохимическим методом по-средствам анодного растворения железного электрода в растворе гидроксида натрия. Произведена оценка окислительной способности полученного феррата натрия в процессах очистки модельной воды от красителей на примере метиленового зеленого. Подтверждена высокая эффективность окислительной деструкции красителей.

Ключевые слова: феррат натрия, электрохимический синтез, краситель, метиленовый зеленый

STUDY OF OXIDATIVE DEGRADATION OF DYES WITH SODIUM FERRATE (USING THE EXAMPLE OF METHYLENE GREEN)

Sarantseva A.A.

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

This article discusses the possibilities of using waste from metallurgical industries in order to obtain a promising reagent-oxidizer – sodium ferrate. The process of obtaining sodium ferrate was carried out in accordance with the electrochemical method of its preparation: anodic dissolution of the iron electrode in a solution of sodium hydroxide was carried out. The oxidative capacity of sodium ferrate in the processes of water purification from dyes was evaluated using the example of methylene green. The high efficiency of oxidative degradation of dyes has been confirmed.

Keywords: sodium ferrate, electrochemical synthesis, dye, methylene green

Введение

В современном мире значительная часть водных ресурсов подвергается существенному негативному воздействию на протяжении длительного промежутка времени. С развитием промышленности увеличивается не только спрос на чистую, пресную воду, но и объемы образования сточных вод.

Одной из серьезных проблем современности является загрязнение воды красящими веществами, так как попадание в сточные воды красителей органического строения может оказывать существенное влияние как на локальный биоценоз водоема, так и на здоровье людей потребляющих воду из данного источника. Отдельные виды красителей могут приводить к изменению цвета воды (а следовательно и условий пропускания солнечного света), что окажет прямое воздействие как на флору, так и на фауну водоема. Кроме того, некоторые виды красителей могут оказывать прямое токсическое воздействие на водные организмы, включаться в процессы биоаккумуляции, что может привести к гибели рыб и других водных животных. Вода, загрязненная органическими красителями, становится практически непригодной как для бытового, так и для промышленного использования [1]. С учетом возрастающего спроса на чистую пресную воду и постоянного ухудшения качества воды можно сделать вывод, что разработка и апробация новых технологий очистки сточных вод от различных красителей является крайне актуальной задачей.

Для борьбы с загрязнением воды красителями необходимо принимать меры по прямому сокращению объемов поступления красителей в окружающую среду. В качестве альтернативы возможно использование экологически чистых методов производства и обезвреживания/утилизации красителей, а также строгое соблюдение правил и нормативов качества сброса/очистки сточных вод, установленных для предотвращения негативного антропогенного воздействия.

Самым распространенным способом удаления красителей из сточных вод является использование окислителей, таких как пероксид водорода, гипохлорит натрия или озон [2-4]. Однако у данных способов есть существенные недостатки, и, в частности, крайне высокая стоимость процесса.

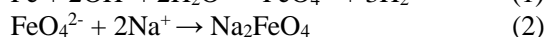
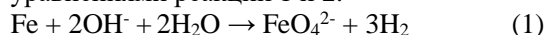
Альтернативной существующим реагентам-окислителям может стать феррат натрия, данный реагент характеризуется крайне высоким окислительно-восстановительным потенциалом (2,2 В), позволяющий окислять широкий спектр органических соединений, а в отдельных случаях даже металлы. Кроме того, феррат натрия является одним из наиболее безопасных окислителей, поскольку он не горюч и не образует взрывоопасных соединений при смешивании с другими веществами.

Основной целью данной работы являлась оценка возможности применения окислителя на основе феррата натрия в процессах деструкции красителя (метиленового зеленого) в модельной воде. Использование феррата натрия в качестве реагента окислителя позволяет провести эффективную

очистку сточных вод, не сопровождающуюся образованием токсичных продуктов реакции (в водной среде феррат-анион разлагается с образованием гидроксида железа). [5] Также использование феррата натрия выгодно с экономической и экологической точки зрения, так как в качестве сырья для получения реагента используются отходы металлургических производств.

Объекты и методы исследования

Наиболее эффективным способом получения феррата натрия является электрохимическое (анодное) растворение металлов в растворе щелочи. Данный способ отличается упрощенной аппаратурной схемой и высоким выходом целевого продукта. Процесс анодного растворения железных электродов в щелочной среде описывается уравнениями реакций 1 и 2:



Процесс синтеза вели в 15 %-ном растворе гидроксида натрия в течение 30 минут, до начала снижения плотности тока за счет процессов пассивации электродов. Для подачи на электрические цепи нагрузки с варьируемыми напряжением и силой тока использовали блок питания Ya Xun PS-305D, при этом значения вольтметра и амперметра задали равными 5 А и 10 В соответственно.

Окислительную способность ферратов натрия исследовали на рабочих модельных метилового зеленого с начальными концентрациями 25 мг/л, 50 мг/л и 100 мг/л. Структурная формула красителя метилового зеленого представлена на рисунке 1.

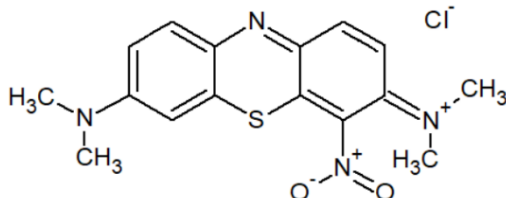


Рис. 1. Структурная формула метилового зеленого

Определение концентрации метилового до и после окисления ферратом натрия проводили спектрофотометрически на фотометре КФК-3-«ЗОМЗ» при длине волны $\lambda=590$ нм.

Обсуждение результатов

На первом этапе исследования была изучена окислительная способность феррата натрия на модельных растворах метилового зеленого в зависимости от дозы добавляемого реагента-окислителя. К 100 мл раствора красителя с исходной концентрацией 50 мг/л добавляли следующие дозировки окислительного реагента: 3,61; 7,22; 10,83; 14,44; 28,88; 50,54 и 72,20 мг(феррат-аниона)/л, интенсивно перемешивали и выдерживали в течение 10 минут для завершения реакции. Пробу фильтровали и фотометрировали. Результаты по эффективности окисления метилового зеленого в зависимости от добавляемой дозы феррат-аниона представлены на диаграмме рис. 2.

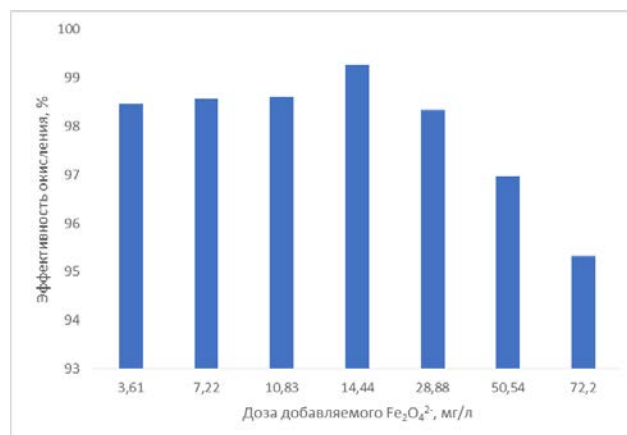


Рис. 2. Эффективность окисления метилового зеленого при различных дозах добавляемого феррат-аниона

Из данных представленных на диаграмме рис. 2 можно сделать вывод, о высокой окислительной способности феррата натрия, так как для всех исследуемых дозировок окислителя эффективность деструкции красителя превышала 95%.

С увеличением дозы феррат-аниона эффективность окисления метилового зеленого сначала возрастает, а потом уменьшается, что обусловлено погрешностью определения метилового зеленого ввиду нахождения мелкодисперсных частиц железа (менее 1 мкм) в растворе и эффекта опалесценции при фотометрировании. На основании данного наблюдения становится актуальным вопрос удаления из воды дисперсной примеси представленной микрочастицами гидроксида железа.

Оптимальная доза феррата для окисления 100 мл раствора метилового зеленого с начальной концентрацией 50 мг/л равна 10,83 мг/л феррат-аниона или 2,16 мг феррата на 1 мг красителя. Данная дозировка обеспечивает максимальную степень окисления красителя (98,62%) и не требует дополнительной обработки раствора с целью очистки от микрочастиц железа.

На втором этапе исследования была исследована окислительная способность феррата натрия при разных концентрациях раствора метилового зеленого (25, 50 и 100 мг/л). При этом дозу добавляемого феррат-аниона приляли равной 10,83 мг/л в соответствии с результатами предыдущего эксперимента.

Таблица 1. Степень окислительной деструкции метилового зеленого при добавлении дозы, эквивалентно равной 10,83 мг/л феррат-аниона.

Исходная концентрация метилового зеленого С, мг/л	25	50	100
Эффективность окисления α , %	99,50	98,62	97,46

В соответствии с результатами эксперимента, представленными в таблице 1, можно сделать вывод о том, что эффективная доза окислителя может быть снижена и для раствора с концентрацией 100 мг/л

составляет примерно 1,1 мг феррат-иона на 1 мг красителя.

Заключение

Полученные в ходе исследований данные позволяют сделать вывод о высокой перспективности применения феррата натрия в качестве реагента-окислителя в процессах деструкции органических красителей. Использование феррата натрия в качестве реагента-окислителя имеет множество преимуществ перед другими окислителями: он является безопасным, эффективным и стабильным в жидком состоянии.

Благодаря этим свойствам, феррат натрия может быть стать прекрасной альтернативой таким окислителям как озон или пероксид водорода в процессах очистки стоков от широкого спектра органических загрязнений. Помимо этого применение феррата натрия в процессе водоочистки стоков позволит не только обеспечить высокую степень очистки, но и сократить объемы размещаемых на хранение отходов металлургической промышленности, а значит и существенно снизит уровень негативного воздействия на окружающую природную среду [6-9].

*Научные руководители: к.т.н., доцент
кафедры промышленной экологии
Кузин Евгений Николаевич
к.х.н., доцент кафедры промышленной
экологии
Иванцова Наталья Андреевна*

Список используемой литературы

1. Ревелль П., Ревелль Ч. Среда нашего обитания. Книга 2 Загрязнение воды и воздуха. – М: Мир, 1995. - 196 с.
2. Emzhina V.V., Kuzin E. N., Babusenko E S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts

// Journal of Water Process Engineering 2021. V. 39 101696

3. Иванцова Н. А., Кузин Е. Н., Чурина А. А. Фотокаталитическая очистка воды от фенола и формальдегида // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 275–281.
4. Коваль К. А., Иванцова Н. А., Кузин Е. Н. Фотокаталитическая деструкция фенола в присутствии растворимых соединений титана // Вестник технического университета. 2021, Т. 24, №.4. С. 5 – 8 .
5. Jiang J.-Q., Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment // Water Res. 2002. Vol. 36. N 6. P. 1397-1408.
6. Лемешев Д. О., Протасов А. С., Колесников В. А. Перспективы повторного использования и безопасной утилизации металлосодержащих отходов (обзор)// Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 20.
7. Evgenii Kuzin, Natalya Kruchinina, Julia Averina, Andrey Kurbatov, Tatyana Nosova Obtaining complex coagulants from waste of metallurgical plants // METAL 2020 29 th International Conference on Metallurgy and Materials ; proceedings. Ostrava: TANGER Ltd., Ostrava, 2020. P. 113-117
8. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Use of metallurgical scale in the processes of engineering protection of the environment // CIS Iron and Steel Review. 2022. Vol. 24 P. 93–97
9. Кузин Е. Н. Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ (магнитной) плазмой в процессах идентификации химического состава отходов сталеплавильного производства // Черные металлы», 2022 № 10. С. 79 - 82

УДК 662.613.1

Сафронов О.А., Кунилова И.В., Лавриненко А.А.

Исследование ультразвуковой интенсификации выщелачивания ценных компонентов из летучей золы сжигания углей

Сафронов Олег Андреевич – студент магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; rossurix33@gmail.com.

Кунилова Ирина Валерьевна – к.т.н., старший научный сотрудник ИПКОН РАН;

Лавриненко Анатолий Афанасьевич – д.т.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией ИПКОН РАН

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Россия, Москва, 111020, Крюковский туп., 4.

В статье рассмотрено применение ультразвуковой интенсификации процессов выщелачивания летучей золы сжигания углей, выявлена эффективность применения комбинированного процесса обжига с гидроксидом натрия подготовленной золы и кратковременной ультразвуковой обработки в начале кислотного выщелачивания, который позволяет повысить извлечение Al до 80%, Zr до 64 % и Y до 41% за счет перевода части упорных к выщелачиванию минеральных форм в более растворимые и интенсификации массопереноса.

Ключевые слова: летучая зола, выщелачивание, алюминий, ценные элементы, обжиг, ультразвуковая интенсификация

Investigation of ultrasonic intensification of leaching of valuable components from coal burning fly ash

Safronov O.A.¹, Kunilova I.V.², Lavrinenko A.A.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russian Federation, 125047, Moscow, Miusskaya Square, 9.

² Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, 111020, Moscow, Kryukovskiy blunt, 4.

The article discusses the use of ultrasonic intensification of coal combustion fly ash leaching processes, reveals the effectiveness of using a combined sintering process with sodium hydroxide of prepared ash and short-term ultrasonic treatment at the beginning of acid leaching, which makes it possible to increase the extraction of Al up to 80%, Zr up to 64% and Y up to 41 % due to the transfer of part of the mineral forms resistant to leaching into more soluble ones and the intensification of mass transfer.

Key words: fly ash, leaching, aluminum, valuable elements, sintering, ultrasonic intensification

Введение

Зола от сжигания углей относится к техногенным минеральным отходам теплоэнергетического комплекса [1]. В современном мире существует острая потребность в разработке новых и эффективных методов утилизации побочных продуктов процессов энергетической генерации. Одним из таких продуктов является зола, образующаяся при сжигании угля в электростанциях. Зола содержит ценные компоненты – такие, как металлы (прежде всего, алюминий, а также железо и редкие металлы), которые можно использовать в различных отраслях промышленности. Однако, комплексное извлечение этих ценных элементов из золы является сложной задачей, требующей разработки новых и эффективных комбинированных методов. Проблемы извлечения алюминия и других ценных элементов из золы связаны с их распределением в упорных к выщелачиванию алюмосиликатных матрицах, непостоянством состава золы, а также с низким содержанием неравномерно распределенных ценных микроэлементов.

Для интенсификации выщелачивания необходимо применять методы, способствующие ускорению диффузионных процессов. С целью повышения степени перевода компонентов в раствор могут быть использованы различные виды интенсифицирующих

воздействий: обжиг, нагрев, автоклавирование, механоактивация, а также различные виды энергетических воздействий, в частности, ультразвуковая (УЗ) и СВЧ-обработка.

В последние десятилетия ультразвуковая технология получила все большее распространение и применяется в различных областях, включая химическую, горнодобывающую и металлургическую промышленность [2]. Ультразвуковая интенсификация процессов является предметом исследования с целью повышения эффективности различных процессов выщелачивания и растворения.

Ультразвуковая интенсификация в режиме кавитации процесса выщелачивания имеет ряд преимуществ [3], таких как:

- Увеличение скорости извлечения за счёт более быстрой диффузии при действии УЗ волн;
- Повышение эффективности перемешивания частиц с раствором за счёт создания интенсивных турбулентных потоков;
- Разрушение различных плёнок и барьеров, способствующее более полному и равномерному выщелачиванию.

В работе [4] показана эффективность ультразвуковой интенсификации при кучном

выщелачивании руд, крупность которых составляет 0,25-0,50 мм. Ультразвуковое воздействие с частотой 15 кГц при мощности 1,5 Вт/см² позволило интенсифицировать процесс выщелачивания халькопирита в сернокислом растворе с концентрацией 5% в 40 раз [5]. При выщелачивании меди из руды аммиачным раствором ультразвуком с частотой 20 кГц при мощности 3 Вт/см² сокращает время процесса, требуемое для 70%-го извлечения меди в раствор, в 5-6 раз. При одинаковом времени процесса степень извлечения меди в раствор выщелачивания в случае применения ультразвука выше в 1,5-2 раза по сравнению с обычным механическим перемешиванием [6].

При выщелачивании золошлаковых отходов ультразвуковая интенсификация может быть использована для повышения извлечения компонентов, таких как цветные, редкие и редкоземельные элементы [7,8]. Ультразвуковая интенсификация процесса выщелачивания золы, лимитирующей стадией которого являются диффузионные процессы [9], приводит к снижению времени выщелачивания и увеличению концентрации ценных элементов в полученном растворе за счет повышения температуры и увеличения массопереноса. При сернокислом выщелачивании золы уноса ультразвуковое воздействие позволило увеличить извлечение алюминия и сократить время процесса [10]. Таким образом, применение ультразвуковой технологии может иметь важное практическое значение, поскольку повышение эффективности

процесса выщелачивания позволит максимально использовать потенциал ценных элементов, содержащихся в золе, и снизить негативное воздействие на окружающую среду.

Целью данной работы является исследование эффективности комбинированного процесса ультразвуковой интенсификации выщелачивания ценных компонентов из сухой золы сжигания углей Рефтинской ГРЭС после предварительного обжига и выделения железосодержащего продукта магнитной сепарацией.

Экспериментальная часть

Исследуемая зола образуется в результате сжигания углей на Рефтинской ГРЭС (Государственной районной электростанции) и последующего улавливания тонкодисперсных частиц на фильтрах. Из полученной пробы после усреднения методом кольца и конуса отбирали образцы для технологических и аналитических исследований методом квартования.

Содержание основных элементов в образце, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, представлено в таблице 1. Анализ содержания основных элементов показал значительные содержания кремния и алюминия в образце золы.

Также в данной золе содержатся различные ценные микроэлементы, такие как цирконий, марганец, кобальт и др. Содержание примесных элементов в образце золы сжигания углей Рефтинской ГРЭС представлено в таблице 2.

Таблица 1. Содержание основных элементов в образце, %

Si	Al	Fe	Ca	C	Ti	K	S	Ba	Sr	P
25,80	11,24	1,65	1,43	1,24	0,74	0,36	0,09	0,08	0,04	Ниже ПО

Таблица 2. Содержание примесных элементов в образце, г/т

Zr	Mn	Co	V	Th	Y	Zn	Cr	Cu	La	Ce	Ta	Nb	Ag
461	346	205	130	112	54	60	30	36	86	Ниже ПО	27	13	Ниже ПО

В связи с отнесением золы к кислому типу (содержание CaO <10%) [11] рациональной технологией глубокой переработки с целью получения солей алюминия и других ценных компонентов является выщелачивание с использованием распространенных неорганических кислот – соляной и серной кислот. При непосредственном выщелачивании продуктивные растворы содержат высокие концентрации железа, затрудняющие селективное извлечение попутных ценных элементов, а также приводящие к получению смешанного алюмо- и железосодержащего коагулянта, который технологически не всегда применим. В связи с этим для подготовки золы к выщелачиванию проводился процесс магнитной сепарации с получением магнетитового продукта, содержащего 36-43% железа. По нашим данным [12], извлечение цветных и редких элементов в раствор при выщелачивании из золы составляет, в среднем, 20-50 %. Для повышения извлечения ценных элементов из алюмосиликатной

матрицы, упорной к выщелачиванию, дополнительно проводился обжиг с щелочным реагентом (NaOH), позволяющий перевести часть труднорастворимых соединений золы (алюмосиликатов) в легкорастворимые.

Ультразвуковая интенсификация выщелачивания немагнитной фракции золы после ее обжига при температуре 350°C с щелочными реагентами проводилась с использованием лабораторной установки УЗДН-2Т с магнитоэстрикционным преобразователем при частоте 22кГц в режиме кавитации. Сравнение влияния ультразвуковой обработки на выщелачивание золы после обжига с NaOH и со смесью NaOH и Na₂CO₃ показало большую эффективность комбинированной схемы с применением NaOH (таблица 3). Комбинированный процесс кратковременной ультразвуковой обработки спека золы с NaOH позволяет повысить извлечение алюминия с 45 до 80%, циркония с 37 до 64 %, иттрия с 35 до 41%. Установлено, что комбинированный

процесс обжига немагнитной фракции золы с щелочными реагентами и последующее кислотное выщелачивание сочетанием серной и соляной кислот и окислителя с применением ультразвуковой обработки позволяет значительно повысить извлечение в раствор циркония (с 37 до 64-51%) и кобальта (с 43 до 64-99%). Извлечение лантана и церия осталось на близких

уровнях, но предварительный обжиг с NaOH показал несколько большую эффективность по сравнению с кислотным выщелачиванием без обжига и с обжигом со смесью NaOH и Na₂CO₃. При предварительном обжиге с применением NaOH также увеличилось извлечение иттрия (с 35 до 41%), а извлечение ванадия снизилось (с 39 до 23%).

Таблица 3. Извлечение ценных элементов в раствор выщелачивания, %

№	Процесс /элемент	Al	Zr	Y	La	Ce	V	Co	Ta
1	Кислотное выщелачивание немагнитной фракции золы	45,4	37,0	35,0	97,1	89,5	39,2	42,9	44,4
2	Обжиг немагнитной фракции золы при соотношении зола:NaOH = 1:1, U3+ кислотное выщелачивание	80,0	63,9	40,7	98,0	99,0	23,1	99,0	45,4
3	Обжиг немагнитной фракции золы при соотношении зола:NaOH:Na ₂ CO ₃ = 6:3:1, U3+ кислотное выщелачивание	37,9	51,0	33,3	95,0	97,0	43,1	63,7	34,1

Содержания ценных элементов в растворе выщелачивания, определенные расчетным методом, составили, г/л: Al - 15,5, Zr - 0,053, Y - 0,007, V - 0,045, Co - 0,022, Ta - 0,0054. Дальнейшие исследования будут направлены на выделение редких элементов и получение алюмосодержащего коагулянта.

Заключение

Ультразвуковая обработка является перспективным способом интенсификации выщелачивания ценных компонентов из золы сжигания углей. В результате экспериментальных исследований установлена эффективность комбинированного процесса ультразвуковой интенсификации выщелачивания немагнитной фракции золы Рефтинской ГРЭС после предварительного обжига с NaOH в соотношении 1:1, позволяющего повысить извлечение алюминия с 45 до 80%, циркония с 37 до 64 %, иттрия с 35 до 41% по сравнению с кислотным выщелачиванием.

Список литературы

1. Огородникова Е.Н., Барабошкина Т.А., Николаева С.К. Особенности минерального состава золошлакоотвалов - продуктов техногенеза // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: экология и безопасность жизнедеятельности. – 2011. – С.20-24.
2. Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов/Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский и др. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.: ил.
3. Зеликман Ю.Л. Интенсификация кислотного выщелачивания трудновскрываемых концентратов ультразвуком. М.: Металлургия. - 1971. - 63 С.
4. Самусев А.Л., Чантурия Е.Л. Современные способы интенсификации процесса кучного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011, № 6. – С. 157-162.
5. Шадрюнова И.В. Теоретическое и экспериментальное обоснование интенсивных

низкотемпературных процессов выщелачивания некондиционных медьсодержащих георесурсов: Автореф. дисс. ...доктора технических наук: 25.00.13. – М., 2003. – 32 С.

6. K. Sarveswara Rao a.o. Influence of Ultrasound in Ammoniacal Leaching of a Copper Oxide Ore // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1997. – V. 28B, № 8. – P. 721-723.

7. Z.T., Xia M.S., Sarker P.K., Chen T. A review of the alumina recovery from coal fly ash with a focus in China // Fuel. -2014. - V. 120. - P. 74–85.

8. А.А. Лавриненко, И.В. Кунилова, П.А. Сыса, В.Н. Кравченко, Я.М. Шимкунас. О возможности ультразвуковой интенсификации процессов выщелачивания золошлаковых отходов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 79-й межд. научно-техн. конференции (19-23.04.2021). Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова, 2021 – Т.1 - с. 182.

9. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А. Влияние энергетических воздействий на эффективность выщелачивания редкоземельных элементов из золошлаковых отходов // ФТПРПИ. – 2022. - №2. – С.116-127. DOI: 10.15372/FTPRPI20220211.

10. Wenbo Liu a.o. Extracting alumina from coal fly ash with concentrated sulfuric acid sintering and ultrasound aided leaching // EPD Congress, 2015. – P. 31.

11. ГОСТ 25818-2017 Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия: дата введения 2018-03-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2018. – 19 с.

12. И.В. Кунилова, А.А. Лавриненко, И.О. Крылов Исследование процессов глубокой переработки золы от сжигания углей как нетрадиционного источника алюминийсодержащего сырья // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России: материалы III Международной научно-технической конференции. - Москва: 2022. - С. 296-309.

УДК 577.19

Светлакова К.В., Красноштанова А.А.

Подбор эффективных условий экстракции белков из биомассы цианобактерий *Spirulina platensis*

Светлакова Кристина Владиславовна – студентка бакалавриата группы Э-35 кафедры биотехнологии; kristinas11072002@mail.ru.

Красноштанова Алла Альбертовна – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

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

*В данной статье описан подбор эффективных условий экстракции белков из цианобактерии *Spirulina*, биомасса которой богата протеином. В работе были подобраны эффективные условия экстракции: концентрация и гидромодуль экстрагента, температура процесса. Было исследовано влияние предварительной дезинтеграции клеток цианобактерий на выход белка. На основе исследований динамики экстракции белков была определена её продолжительность, обеспечивающая максимальный выход высокомолекулярной фракции белков при подобранных ранее эффективных условиях экстракции.*

Ключевые слова: белок, экстракция, цианобактерии, спирулина.

SELECTION OF EFFECTIVE CONDITIONS FOR PROTEIN EXTRACTION FROM THE BIOMASS OF CYANOBACTERIA *SPIRULINA PLATENSIS*

Svetlakova Kristina Vladislavovna, Krasnoshtanova Alla Albertovna.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

*This article describes the selection of effective conditions for the extraction of proteins from the cyanobacteria *Spirulina*, whose biomass is rich in protein. In the work, effective extraction conditions were selected: the concentration and hydromodule of the extractant, the process temperature. The effect of preliminary disintegration of cyanobacteria cells on protein yield was investigated. Based on studies of the dynamics of protein extraction, its duration was determined, which ensures the maximum yield of the high-molecular fraction of proteins under previously selected effective extraction conditions.*

Keywords: protein, extraction, cyanobacteria, spirulina.

Введение

Дефицит пищевого белка является острой проблемой в современном мире. Производство животного белка является неэффективным с точки зрения объёма используемых ресурсов, а также оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду. Переход к белкам растительного происхождения обладает некоторыми преимуществами, одним из которых является улучшение экологической ситуации [1]. Кроме этого, белки растительного происхождения обладают отличительными свойствами, которые полезны для организма. Значительную часть источника растительного белка занимают зерновые культуры – около 50 %, по 25% отводится на зернобобовые и масличные культуры. Распространённость растительного сырья в совокупности с остальными преимуществами делает его перспективным источником белка, который способен восполнить белковый дефицит. Особенно актуальным является использование микроводорослей и цианобактерий в качестве источника растительного белка, поскольку содержание белка в них может достигать более 50% сухой массы, что значительно превышает содержание протеинов в других источниках растительного белка [2]. Кроме того, цианобактерии растут в воде, а значит не требуют обширных территорий, таких как поля и пастбища, которые могли бы быть использованы человеком для жизни и практической деятельности.

Использование цианобактерий в качестве источника белка можно назвать относительно новым направлением. Биомасса цианобактерий отличается высоким содержанием белка со сбалансированным аминокислотным составом, кроме того, в их состав входит значительное количество биологически активных соединений, что ещё больше повышает ее пищевую ценность. Наиболее перспективна в этом направлении цианобактерия спирулина (*Spirulina platensis*). Спирулина относится к цианобактериям класса *Cyanophyceae*, что отличает её от многих других микроорганизмов. Данная особенность обуславливает тот факт, что помимо способности накапливать питательные вещества за счёт окислительного фотосинтеза, она имеет отличительный от обычных микроводорослей обмен веществ. Биохимический состав её клеток во многом близок к биохимическому составу клеток животных микроорганизмов. Это объясняет уникальность состава спирулины [3]. Высокое содержание белка в клетках этой микроводоросли (60-70%), который включает в себя весь ряд незаменимых аминокислот, а также присутствие в составе других биологически активных веществ и минералов объясняет тенденцию использования спирулины в качестве пищевой добавки [4]. С целью извлечения протеина, которым богата данная цианобактерия, проводят его экстракцию из клеток. Поэтому целью данной работы было проведение подбора наилучших условий экстракции белков из биомассы спирулины.

Экспериментальная часть

Объектом исследований стал порошок спирулины производства компании «Народная Здрава», содержащий 57,5% сырого протеина. Содержание белка в экстрактах определяли биуретовым методом [5], а сырого протеина методом Кьельдаля [6]. Дезинтеграцию биомассы проводили на роторном гомогенизаторе-диспергаторе IKA T25 digital ULTRA TURRAX.

На начальном этапе работы определяли наилучшую концентрацию экстрагента. В качестве экстрагента была выбрана соляная кислота. Предварительно были приготовлены растворы соляной кислоты в интервале концентраций от 0,1 до 2 моль/л. Гидро модуль составлял 200:1 мл соляной кислоты на грамм биомассы. Экстракцию проводили при температуре 90 °С в течение 2 часов. На рис. 1 представлены результаты эксперимента. Выход белка в этом эксперименте и далее рассчитывали по отношению к содержанию сырого протеина в биомассе микроводорослей.



Рис.1. Зависимость выхода белка из биомассы спирулины от концентрации экстрагента.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что концентрация соляной кислоты оказывает значительное влияние на выход белка. Наилучшей концентрацией соляной кислоты является 1 моль/л, так как выход белка в этом случае достигает максимального значения и составляет 81,4%. При концентрациях экстрагента выше 1 моль/л наблюдается падение выхода целевого продукта, что можно объяснить деструкцией белка в сильноокислой среде.

На следующем этапе работы осуществлялся подбор эффективного гидро модуля раствора соляной кислоты с ранее подобранной концентрацией 1 моль/л. Гидро модуль варьировали от 60:1 до 200:1 путём изменения объёма экстрагента при постоянной массе навески биомассы. Экстракцию проводили при температуре 90 °С в течение 2 часов. Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Из полученных данных видно, что наилучшим является гидро модуль (ГМ) 200:1, поскольку с уменьшением гидро модуля наблюдается уменьшение выхода протеина. Брать более высокий гидро модуль экономически нецелесообразно, поскольку в данном случае это означает увеличение объемов

используемого раствора экстрагента, а также получение экстрактов с низкой концентрацией белка, что осложнит его дальнейшее осаждение.

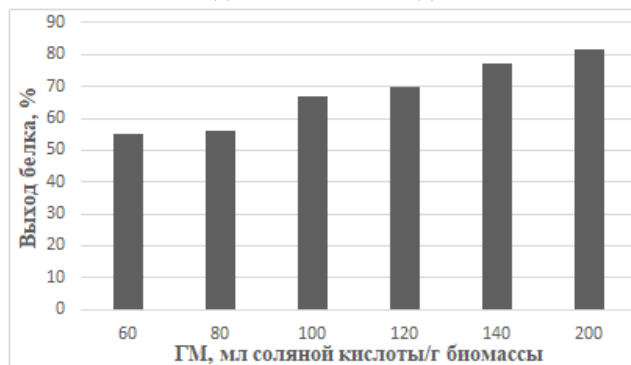


Рис.2. Зависимость выхода белка из биомассы спирулины от гидро модуля соляной кислоты при кислотной экстракции.

Далее был проведён эксперимент, целью которого являлось определение наилучшей температуры экстракции. Экстракцию проводили при подобранных ранее эффективных концентрации соляной кислоты и гидро модуле при температурах 70, 80 и 90 °С в течение 2 часов. Результаты исследования приведены на рис. 3.

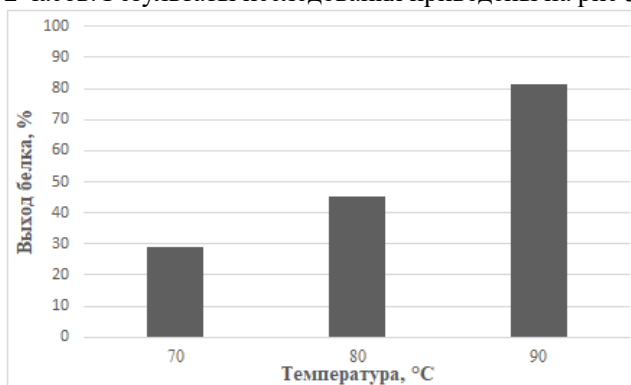


Рис.3. Зависимость выхода белка из биомассы спирулины от температуры при кислотной экстракции.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что понижение температуры неблагоприятно влияет на выход целевого продукта. Эффективной для экстракции температурой является 90 °С. Дальнейшее увеличение температуры не проводили ввиду повышенной летучести экстрагента, а также необходимости ведения процесса при повышенном давлении, что осложнит его аппаратурное оформление. С целью возможного повышения выхода белка при более мягких условиях проведения экстракции и сокращения его длительности на следующем этапе работы было проведено исследование влияния предварительной дезинтеграции клеток микроводорослей на выход экстрагируемого белка. Дезинтеграцию клеток проводили на дезинтеграторе в течение 5 минут при скорости вращения 7400 об./мин. Последующую экстракцию проводили при 70 °С в течение 2 часов при подобранных ранее концентрации соляной кислоты и гидро модуле. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

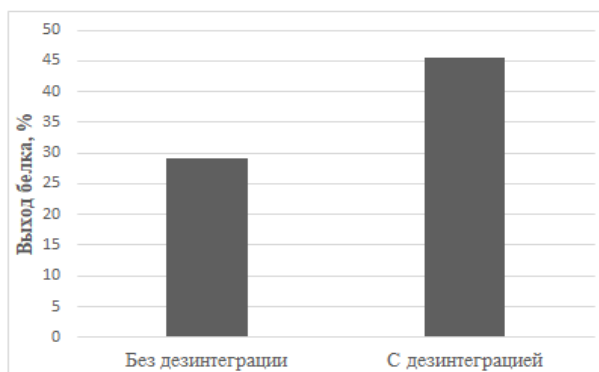


Рис. 4. Влияние предварительной дезинтеграции биомассы спирулины на выход белка в ходе последующей экстракции.

Из рис. 4 следует, что предварительная дезинтеграция позволяет увеличить выход белка в 1,5 раза. Однако выход при температуре 70 °С не превысил 45%, что не позволяет проводить экстракцию при температуре ниже 90 °С

Поэтому на заключительном этапе работы исследовали динамику экстракции белка из биомассы спирулины с целью оценки возможности сокращения длительности процесса за счет предварительной дезинтеграции. Также в данном эксперименте определяли время, которое соответствует максимальному выходу высокомолекулярной фракции белка. Опыт осуществлялся при подобранных заранее эффективных концентрации экстрагента, гидромодуле, температуре и предварительной дезинтеграции клеток аналогично описанному выше. Экстракцию проводили в течение 3 часов, отбирая пробы суспензии каждые 30 мин. Биомассу микроводорослей отделяли фильтрованием через бумажный фильтр, а к полученным экстрактам добавляли в соотношении 1:1 50%-й раствор ТХУ, выдерживали при температуре 4-6 °С 10-12 часов, после чего центрифугировали в течение 10 мин при скорости вращения 5000 об./мин. Измерение белка проводили в супернатанте, содержащем низкомолекулярную фракцию белка (НМФБ) и в осадке, содержащем высокомолекулярную фракцию белка (ВМФБ). Экспериментальные данные представлены на рис. 5.

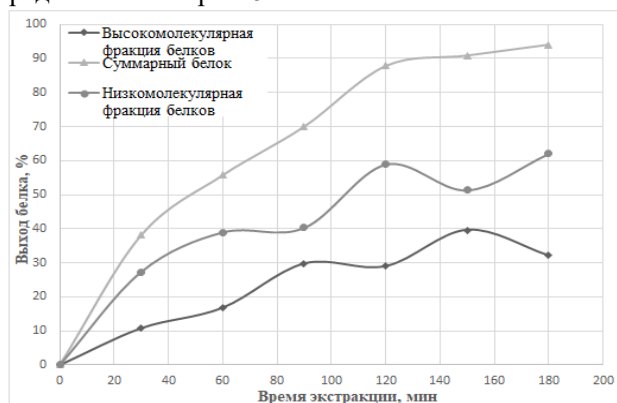


Рис. 5. Зависимость выхода белка из биомассы спирулины от времени экстракции.

На основе анализа полученных результатов можно заключить, что до момента времени 150 мин происходил рост выхода высокомолекулярной фракции белков, далее началось его падение. Локальные максимумы и минимумы на графике могут быть обусловлены погрешностью определения концентрации протеина в пробах. При 150 мин достигается максимальный выход белка высокомолекулярной фракции, который составляет 39,6%. Полученный белок в дальнейшем может использоваться в пищевой, медицинской и других областях в зависимости от степени его очистки.

Заключение

В результате исследований было установлено, что экстракцию белка из биомассы цианобактерии спирулины необходимо проводить при следующих условиях: предварительная дезинтеграция в течение 5 мин при частоте вращения ротора 7400 об/мин, концентрация соляной кислоты 1 моль/л, гидромодуль 200:1, температура 90 °С, продолжительность 150 мин. В этих условиях достигается выход высокомолекулярной фракции белка около 40% при суммарном выходе белков не менее 90%. Синяя окраска полученных экстрактов позволяет предположить наличие в нем белка фикоцианина, на подбор условий выделения и очистки которого будут направлены дальнейшие исследования.

Список литературы

1. Рождественская Л.Н., Бычкова Е.С., Бычков А.Л. Анализ вызовов и современных тенденций развития технологий на рынке белков // Пищевая промышленность. – 2018. – № 5. – С. 42–47.
2. Пьяникова Э.А., Ткачева Е.Д. Исследование возможности использования растительных продуктов с высоким содержанием белка в производстве хлебобулочных изделий // Новые концептуальные подходы к решению глобальной проблемы обеспечения продовольственной безопасности в современных условиях. – 2020. – С. 322–327.
3. Каледина М.В., Федосова А.Н., Байдина Н.А. et al. Спирулина как перспективная биологически активная добавка в инновационные пищевые продукты с пользой для здоровья // Современная наука и инновации. – 2020. – № 3. – С. 188–201.
4. Grosshagauer S., Kraemer K., Somoza V. The true value of Spirulina // J. Agric. Food Chem. ACS Publications. – 2020. – Vol. 68, – № 14. – P. 4109–4115.
5. Белодед А.В. Химия биологически активных соединений. Практикум: учебное пособие / А. В. Белодед. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, – 2017. – 87 С: ил.- Библиогр.: С. 87.
6. Красноштанова, А. А. Основы биотехнологии: учебное пособие / А.А. Красноштанова, И.А. Крылов, Е.С. Бабусенко. - М.: РХТУ. Издат. центр, –2001. – 84 С: ил. - Библиогр.: С. 82.

УДК 620.97

Северова Н.С., Ермоленко Б.В.

Ресурсопотребление и оценка воздействия на окружающую среду тепловых электростанций Казахстана

Северова Наталья Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: ssevnatasha@inbox.ru;

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

В данной работе проведены анализ и оценка состояния электроэнергетического комплекса Республики Казахстан. Проведена оценка ресурсопотребления и воздействия на окружающую среду тепловых электростанций. Сформулирована задача проведения оценки потенциалов ВИЭ на данной территории.

Ключевые слова: электроэнергетический комплекс, тепловые электростанции, возобновляемая энергетика

RESOURCE CONSUMPTION AND ENVIRONMENTAL IMPACT ASSESSMENT OF THERMAL POWER PLANTS OF KAZAKHSTAN

Severova N.S., Ermolenko B.V.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Russian University of Chemical Technology named after A.I. DI. Mendeleev"

This paper analyzes and assesses the state of the electric power complex of the Republic of Kazakhstan. An assessment of resource consumption and environmental impact of thermal power plants was carried out. The task of assessing the RES potentials in the given territory is formulated.

Keywords: electric power complex, thermal power plants, renewable energy

Введение

Электроэнергетика – это одна из ключевых отраслей инфраструктуры, занимающаяся производством, передачей, снабжением и потреблением электроэнергии. Производство электрической энергии является неотъемлемой частью экономики Республики Казахстан (далее – РК), так как ключевые отрасли страны, такие как металлургия и добыча нефти и газа, а также качество жизни населения напрямую зависят от качественного энергоснабжения.

Единая энергосистема Казахстана (ЕЭС) расположена между энергосистемами других стран Центральной Азии, Восточной и Западной частей России. Она представляет собой совокупность электростанций и линий электропередачи, которые обеспечивают эффективную перекачку электрической энергии между регионами. Энергосектор Республики Казахстан является одним из наиболее развитых в Центральной Азии. Однако, в работе энергосистемы Казахстана есть некоторые особенности.

При площади территории более 2 700 тыс. кв. км страна располагает значительными запасами таких энергоресурсов, как нефть, газ и уголь. Однако, из-за больших размеров территории инфраструктура энергосектора не всегда может эффективно обеспечивать надежную доставку топлива в различные регионы республики. Это приводит к неравномерному распределению энергетических ресурсов между потребителями, что является препятствием для развития централизованного энергоснабжения.

Климат на территории Республики Казахстан меняется от умеренно-континентального до резко континентального. Это объясняет большую разницу температур между летними и зимними месяцами, а также непродолжительность зимы и жаркого лета на

юге и долгой холодной зимы и короткого лета на севере страны. Данная особенность сильно влияет на потребление тепловой и электрической энергии в этом регионе.

В настоящее время в Казахстане до 90% от общей выработки электроэнергии производится на теплоэлектростанциях путем сжигания традиционного ископаемого органического топлива, в основном, местных углей. Значительные объемы угольной генерации вносят основной вклад в негативное воздействие на окружающую среду. Необходимо также учесть, что примерно 5% от всей выработанной энергии в стране расходуется на добычу, транспортировку и сжигание топлива, что также влечет за собой экономические и экологические неблагоприятные последствия.

Проблемы ресурсосбережения и охраны окружающей среды можно решить путем замещения традиционных источников энергии возобновляемыми (ВИЭ). Потенциальное преимущество применения ВИЭ по сравнению с топливной энергетикой состоит в:

- экономии ресурсов, т. е. отказе от использования ископаемых углеводородов – ценнейшего сырья для нефте- и газохимической промышленности;
- сокращении объемов и, соответственно, затрат на транспортировку дорогостоящего топлива в отдаленные и труднодоступные места;
- улучшении экологической обстановки, т. е. уменьшении локального загрязнения окружающей среды и снижении уровня загрязнения атмосферного воздуха по стране в целом и др.

Для обоснования целесообразности замещения традиционной энергетикой возобновляемыми источниками энергии необходимо провести анализ показателей функционирования энергетического

комплекса на территории Республики Казахстан, оценить текущее ресурсопотребление и оказываемое теплоэлектростанциями негативное воздействие на окружающую среду.

Анализ электроэнергетического комплекса Казахстана

ЕЭС РК условно разделена на три зоны – Северную, Южную и Западную. Северная зона является основной зоной, где сосредоточено наибольшее количество генерирующих мощностей РК и обеспечивает электроэнергией также и Южную зону. Западная зона функционирует изолированно от объединенных общими сетями Северной и Южной зон, что не позволяет ей работать в единой системе ЕЭС Республики Казахстан [1].

По состоянию на 01.01.2023 г. общая установленная мощность электростанций Казахстана составила 24 523,7 МВт, располагаемая мощность — 20761,7 МВт [2]. Установленная мощность по видам станций составила (МВт) [3]:

- тепловые электростанции всего - 19461,2, в том числе: паротурбинные - 17401,5; пылеугольные - 13 375,0; на газе и мазуте - 4 026,5; газотурбинные – 2 059,7;
- гидроэлектростанции – 2 807,5 (в т. ч. малые - 272,7);
- ветряные электростанции – 1 107,8;
- солнечные электростанции – 1 146,2;
- биогазовые установки - 1,1;

По итогам 2022 года выработка электроэнергии составила 112,8 млрд. кВт*ч, план на 2023 год - 114,9 млрд. кВт*ч [4]. Выработка электроэнергии за отчетный период 2022 г. по Казахстану по видам станций составила (млн. кВт*ч) [2]:

- тепловыми электростанциями – 88 623,4;
- гидроэлектростанциями – 9 185,1;
- газотурбинными электростанциями – 10 940,5;
- ветряными электростанциями – 2 361,8;
- солнечными электростанциями – 1 754,7;
- биогазовыми установками - 0,4.

Стоит отметить, что в структуре выработки электрической энергии в Республике Казахстан преобладают ТЭС (Рис 1).

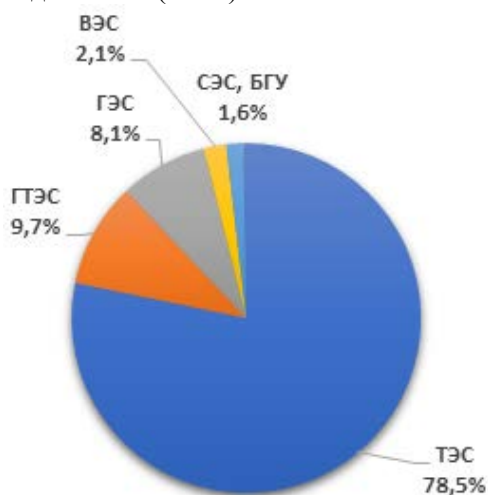


Рисунок 1. Структура производства электроэнергии в РК в % [3]

Потребление электроэнергии в Казахстане за отчетный период 2022 года (в сравнении с аналогичным периодом 2021 года) уменьшилось на 945,7 млн. кВт*ч (0,8%) и составило 112,9 млрд. кВт*ч. Снижение потребления произошло по Северной зоне на 1 229,4 млн. кВт*ч (1,7%) и по Западной зоне на 8,5 млн. кВт*ч (0,1%). Потребление электроэнергии по Южной зоне Казахстана выросло на 292,2 млн. кВт*ч (1,1%) [2].

Оценка ресурсопотребления и воздействия на окружающую среду тепловых электростанций

Производство электрической энергии в Казахстане осуществляют 207 электрических станций [1], из них тепловых электростанций порядка 63. Для расчета были выбраны тепловые электростанции с установленной мощностью более 10 МВт, а также учтены виды топлива, используемые на каждой электростанции.

Расчет выработки электроэнергии произведен при помощи коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) посредством данных об установленной мощности каждой электростанции и суммарном количестве электроэнергии, выработанной на них.

При оценке топливопотребления для различных видов топлива выработка электроэнергии переведена в тонны условного топлива (т.у.т.) с помощью коэффициентов пересчета. Тонна условного топлива определяется как количество энергии, выделяющееся при сгорании 1 т топлива с теплотворной способностью 7 000 ккал/кг, что соответствует типичной теплотворной способности каменного угля.

Благодаря программному комплексу «Модульный ЭкоРасчет» научно-производственного предприятия «ЛОГУС» и программе «Котельная» группы компаний «Экологический центр» (ГК «ЭКО ЦЕНТР») произведен расчет удельных выбросов загрязняющих веществ. По данным об удельных выбросах при сжигании 1 т топлива, т/т (т/тыс. м3) рассчитана масса выбросов азота диоксида, азота оксида, бенз(а)перена, золы углей (с содержанием SiO₂ 20-70%), оксида углерода, пыли неорганической (содержащей SiO₂), оксида серы (в пересчете на SO₂), сажи (С) и мазутной золы (в пересчете на ванадий) по каждой электростанции. По массе выбросов оценена масса суммарных выбросов в тоннах СО-эквивалента без учета поправки на рассеивание и значения коэффициента относительной опасности для зоны активного загрязнения. Также по расходу топлива произведен расчет выбросов в тоннах СО₂-эквивалента.

Необходимо учесть, что в связи с отсутствием информации в программах о Каражиринском каменном угле и попутного газа был произведен расчет для известного угля и газа близких по величине теплотворной способности и характеристики топлива.

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1. Оценка ресурсопотребления и воздействия на окружающую среду тепловых электростанций РК

Зона	Области и города	Кол-во электростанций	Установленная мощность, МВт	Выработка электроэнергии, МВт*ч	Выработка электроэнергии, т.у.т.	Используемое топливо	Расход топлива, т/г	Суммарная масса выбросов в т СО ₂ -экв	Суммарная масса выбросов в т СО ₂ -экв
Северная	Акмолинская	1	180	920884	317244	Экибастузский уголь	505166	6985948	1313432
	Актюбинская	5	446	2280722	785709	Природный газ	680857	98875	1361714
	Астана	2	382	1954320	673263	Экибастузский уголь	1072075	14825735	2787395
	Восточно-Казахстанская	3	507	2593822	893572	Каражиринский каменный уголь	1330852	3358506	3460214
	Карагандинская	8	2392	12237521	4215826	Экибастузский уголь	1880341	47466808	16753009
						Борлинский уголь	2845587		
						Карагандинский уголь	1337632		
						Попутный газ	123373		
	Мазут	247003							
	Костанайская	1	267	1365978	470579	Экибастузский уголь	749330	10362490	1948258
Павлодарская	7	8037	41117458	14164964	Экибастузский уголь	22555675	311922589	58644756	
Северо-Казахстанская	1	541	2767767	953496	Экибастузский уголь	1518305	20996656	3947594	
Улытауская	1	252	1289237	444142	Борлинский уголь	807531	2559323	2099581	
Южная	Алматы	3	828	4236065	1459324	Экибастузский уголь	2323765	32135362	6041789
	Кызылординская	3	200	1023204	352494	Природный газ	172582	38912	581063
						Попутный газ	117950		
	Жамбылская	2	1290	6599667	2273585	Природный газ	1970178	286112	3940356
Шымкент	3	190	972044	334869	Природный газ	290181	42141	580362	
Западная	Атырауская	6	1531	7832628	2698340	Природный газ	2338250	339564	4676500
	Мангистауская	4	1420	7264749	2502706	Природный газ	2168723	314945	4337446
	Западно-Казахстанская	4	358	1831535	630964	Природный газ	546763	79402	1093525

По приведенным данным можно сделать вывод, что тепловые электростанции требуют большого ресурсопотребления и оказывают значительное негативное воздействие на окружающую среду. На территории Республики Казахстан необходимо вводить новые генерирующие мощности на основе возобновляемых источников энергии.

Согласно Указу Президента Республики Казахстан от 30 мая 2013 года № 577 «О Концепции по переходу Республики Казахстан к "зеленой экономике"» планируется увеличение доли возобновляемых источников энергии в производстве электроэнергии до 30% к 2030, а к 2050 году – до 50%. В свою очередь, стимулирование и поддержка государства не является достаточной основой для строительства возобновляемых энергетических установок, так как изначально необходимо оценить потенциал замещения существующей традиционной энергетики на возобновляемые источники. Так, приведенные расчеты о ресурсопотреблении и массе выбросов загрязняющих веществ в атмосферу помогут произвести данную оценку.

Список литературы

1. Постановление Правительства Республики Казахстан от 28 марта 2023 года № 260: О внесении изменений в постановление Правительства Республики Казахстан от 28 июня 2014 года № 724 «Об утверждении Концепции развития топливно-энергетического комплекса Республики Казахстан на 2022 – 2026 годы» // URL: <https://adilet.zan.kz/rus/docs/P2300000260>
2. Национальная энергосистема, «Казахстанская компания по управлению электрическими сетями» (Kazakhstan Electricity Grid Operating Company) «KEGOC» // URL: <https://www.kegoc.kz/ru/electric-power/elektroenergetika-kazakhstana/>
3. Годовой отчет за 2022 год, «Казахстанская компания по управлению электрическими сетями» (Kazakhstan Electricity Grid Operating Company) «KEGOC» // URL: <https://www.kegoc.kz/ru/for-investors-and-shareholders/raskrytie-informatsii/annual-reports/>
4. Министерство энергетики Республики Казахстан, статья Электроэнергетика. // URL: <https://www.gov.kz/memleket/entities/energo/press/articl e/details/29698?lang=ru>

УДК 543.544.5.068.7

Сисюк А.В., Смакотина В.В., Ветрова М.А., Курбатов А.Ю.

Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения активных фармацевтических субстанций в сточной воде

Сисюк Анастасия Вадимовна – студент магистратуры группы МЕН-11, кафедры общей и неорганической химии; 221355@muctr.ru.

Смакотина Валерия Валерьевна – студент магистратуры группы МЕН-11, кафедры общей и неорганической химии
Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 3-го обучения, ассистент кафедры Логистики и экономической информатики.

Курбатов Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры Логистики и экономической информатики.

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

В данной статье рассматривается использование высокоэффективной жидкостной хроматографии для обнаружения активных фармацевтических субстанций в образцах воды. Фармацевтические препараты представляют собой новую экологическую проблему, и их постоянное поступление в организм может привести к неблагоприятным последствиям для организмов в окружающей среде. Сточные воды очистных сооружений являются одним из наиболее важных источников фармацевтических субстанций в окружающей среде. Обычные процессы очистки сточных вод часто неэффективны для удаления этих веществ. Для оценки количества активных фармацевтических субстанций, попавших в водную среду, необходимы точные и чувствительные методы. Высокоэффективная жидкостная хроматография с различными типами детекторов является надежным и широко используемым методом определения фармацевтических субстанций. В тексте также рассмотрена твердофазная экстракция, которая часто используется в качестве пробоподготовки для выделения выбранных аналитов, обычно из подвижной фазы. Такие методы имеют преимущества перед традиционной жидкостной экстракцией, включая низкие внутренние затраты, более короткое время обработки, использование небольшого количества растворителей и более простые процедуры обработки.

Ключевые слова: Высокоэффективная жидкостная хроматография, твердофазная экстракция, активные фармацевтические субстанции, сточные воды

Application of high-performance liquid chromatography for the determination of active pharmaceutical substances in wastewater

Sisyuk A.V., Smakotina V.V., Vetrova M.A., Kurbatov A.Yu.

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

This text discusses the use of high-performance liquid chromatography (HPLC) in detecting pharmaceuticals in water samples. Pharmaceuticals pose a new environmental problem, and their constant intake can lead to adverse effects on organisms in the environment. Effluent from wastewater treatment plants is one of the most important sources of pharmaceuticals in the environment. Conventional wastewater treatment processes are often inefficient in removing these substances. Accurate and sensitive methods are needed to estimate the amount of pharmaceuticals released into the aquatic environment. HPLC, with various types of detectors, is a reliable and commonly used method for the determination of pharmaceuticals. The text also discusses solid-phase extraction (SPE), which is often used as sample preparation for isolating selected analytes, usually from a mobile phase. SPE methods have advantages over traditional liquid extraction, including low internal costs, shorter processing times, the use of small amounts of solvents, and simpler processing procedures.

Keywords: High performance liquid chromatography, solid phase extraction, pharmaceuticals, wastewater.

Введение

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем в аналитической химии окружающей среды является качество воды. В последние годы содержание некоторых органических соединений, таких как пестициды, полиароматические углеводороды (ПАУ) или полихлорированные бифенилы (ПХБ), стали основным компонентом при определении качества воды. На данный момент широкое использование активных фармацевтических субстанций (АФС) человеком становится новой экологической проблемой, в связи с чем значительно возрастает интерес к их воздействию на человека и экологические системы, а также методам обнаружения в окружающей среде.

Поскольку фармацевтические препараты предназначены для того, чтобы вызывать определенные

биологические процессы, они могут представлять угрозу для организмов в окружающей среде. АФС и их метаболиты попадают в водную среду минуя очистные сооружения. Хотя данные вещества обычно находятся в воде в низких концентрациях (нг/л - мкг/л), их постоянное поступление может привести к неблагоприятным последствиям.

Количество АФС в окружающей среде зависит от количества произведенных лекарств, дозировки, количества и эффективности выведения. Стоки с водоочистных сооружений можно считать одним из наиболее важных источников АФС в окружающей среде. Некоторые из наиболее популярных АФС, обнаруженных в сточных водах – это антибиотики, противовоспалительные, липидные регуляторы, противоэпилептические препараты и

рентгеноконтрастные средства. Обычные процессы очистки сточных вод не предназначены специально для удаления фармацевтических субстанций, поэтому они часто неэффективны. Их удаление в водоочистных сооружениях, как и других химических веществ, зависит от способности адсорбироваться на твердых частицах и способности к биоразложению. Липофильные вещества могут быть удалены из сточных вод в значительной степени за счет адсорбции на твердых частицах, в то время как гидрофильные вещества имеют тенденцию оставаться в водной фазе.

Концентрация АФС в окружающей среде, их эволюция и возможные синергические и антагонистические эффекты зависят не только от объема сброса из водоочистных сооружений, но и от географической зоны и климатических условий. Поэтому для оценки риска негативного воздействия на окружающую среду необходимо изучение изменения концентрации этих активных субстанций в зависимости от климатических условий в исследуемом районе.

Для оценки количества АФС, которые сбрасываются в водную среду необходимы точные и чувствительные методы. Большое количество научных исследований посвящены использованию высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектроскопическим детектированием (ВЭЖХ-МС) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) для определения АФС в образцах воды. Такие методы обеспечивают надежность идентификации определяемых соединений, но при анализе сильно загрязненных образцов, таких как сточные воды, возникают некоторые сложности. Может происходить подавление электрораспылительной ионизации и определение микроколичеств фармацевтических субстанций в образце затрудняется. Вдобавок, такие приборы мало распространены в аналитических лабораториях в следствии высокой стоимости. Однако почти в каждой лаборатории есть обычная система ВЭЖХ с различными видами детекторов, которые также подходят для определения фармацевтических субстанций.

Основная часть

Пробоподготовка

Высокоэффективная жидкостная хроматография является чувствительным методом, поэтому наличие в анализируемом растворе мешающих компонентов должно быть сведено к минимуму. При анализе сточных вод зачастую в качестве пробоподготовки используют твердофазную экстракцию. Твердофазная экстракция (ТФЭ) широко используемый метод пробоподготовки для выделения выбранных аналитов, обычно из подвижной фазы (газа, жидкости). Аналиты переносятся в твердую фазу, где они сохраняются в течение всего процесса отбора проб. Затем из образца выделяют твердую фазу, а аналиты извлекают путем элюирования с использованием жидкости или путем термической десорбции в газовую фазу. Основными целями ТФЭ являются концентрирование, упрощение матрицы (очистка образца) и замена среды (перенос из матрицы образца в другой растворитель или в газовую фазу) [1]. В настоящее время это наиболее

распространенный метод отбора проб во многих областях химии, включая экологическую и фармацевтическую химию. Со временем были разработаны различные методы отбора проб и сорбенты для удобной обработки различных типов проб и расширения возможностей метода. Возможен также высокий уровень автоматизации с использованием робототехники или интерактивных интерфейсов к приборам для разделения и спектроскопии. Возможна полная системная интеграция для автоматической экстракции, разделения и обнаружения, хотя гибкая и недорогая ручная обработка проб остается более распространенной практикой в большинстве лабораторий.

Изначально ТФЭ рассматривалась как замена жидкостной экстракции (ЖЭ). Традиционная ЖЭ трудно поддается автоматизации и часто сталкивается с практическими проблемами, например, образование эмульсии. Кроме того, при этом расходуются относительно большие объемы высокочистых растворителей с дорогостоящими требованиями по утилизации. В отличие от этого, ТФЭ отличается низкими внутренними затратами, более коротким временем обработки, использованием малых количеств растворителей и более простыми процедурами обработки. Методы ТФЭ легче автоматизировать с помощью робототехники, центрифуги или специализированных методов обработки, которые одновременно извлекают и подготавливают образцы для разделения [2].

Методы ТФЭ имеют свои собственные проблемы, отличные от проблем ЖЭ. Химический состав поверхности и, следовательно, сорбционные свойства твердых фаз не являются столь же воспроизводимыми, как свойства растворителя. Сорбенты на основе кремнезема с силоксановыми связями удерживают основные соединения по смешанным механизмам удерживания, включающим низкоселективную сорбцию связанной фазой и ионообменные взаимодействия с доступными диссоциированными силанольными группами, которые являются основой кремнеземной подложки. Смешанный механизм удерживания может мешать извлечению аналитов, поскольку элюирование с помощью нейтральных растворителей неэффективно для вытеснения ионно-связанных аналитов, а вклад ионного связывания в удерживание может быть различным для разных сорбентов.

Но в случае сточных вод, ЖЭ чаще всего уступает ТФЭ так как наличие загрязнений различной природы столь высоко, что есть риск образования эмульсии и содержание фармацевтических субстанций в вытяжке довольно мало [3]. Поэтому ТФЭ наиболее оптимальный метод пробоподготовки в случае анализа сточных вод.

Хроматографирование

Основными параметрами хроматографирования являются: состав подвижной фазы (ПФ), скорость потока подвижной фазы, размер хроматографической колонки, тип сорбента колонки, время выхода пробы и объем вводимой пробы. В нормально-фазовой

хроматографии стационарная фаза неполярная, а подвижная фаза полярная. Это означает, что любые неполярные вещества в образце элюируются быстрее, поскольку они более схожи с подвижной фазой и быстро перемещаются [4].

ВЭЖХ бывает нескольких типов. Первая классификация: нормально-фазовая и обращенно-фазовая хроматография. В нормально-фазовой хроматографии стационарная фаза неполярная, а подвижная фаза полярная. Это означает, что любые неполярные вещества в образце элюируются быстрее, поскольку они более схожи с подвижной фазой и быстро перемещаются. Высокоэффективная жидкостная хроматография с обратной фазой противоположна нормальной фазе. А именно, полярная подвижная фаза, такая как вода и полярный органический растворитель, используется с неполярной, гидрофобной неподвижной фазой.

Обращенно-фазовая ВЭЖХ часто предпочтительнее нормальной фазы, поскольку использование воды в качестве растворителя устраняет опасность искажения времени удерживания аналитов из-за поглощения воды в атмосфере. Обратнотазовая высокоэффективная хроматография удобна в использовании, поскольку гидрофобная стационарная фаза может использоваться в сочетании с гидрофобными, гидрофильными, ионными и ионизируемыми соединениями для разделения различных соединений. По результатам анализа литературных данных, для определения фармацевтических препаратов в сточной воде предпочтительнее использование обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Вторая классификация основана на использовании элюентов разных соотношений [5], в этом случае хроматографический анализ разделяется на изократическое и градиентное элюирование.

Изократическое элюирование означает, что в подвижной фазе поддерживается постоянный градиент, тогда как градиентное элюирование относится к эксперименту, в котором концентрация подвижной фазы изменяется.

Градиентная элюирование имеет ряд преимуществ перед изократической, поскольку обеспечивает более равномерное распределение пиков с одинаковой шириной по всей хроматограмме. При изократическом элюировании пики часто имеют пониженное разрешение и расположены очень близко друг к другу в начале процесса, становясь значительно шире к концу. Градиентное элюирование может также обеспечить еще более короткое время работы.

Однако изократическое элюирование часто предпочтительнее градиентной, поскольку градиентный процесс требует большей осторожности и регулирования со стороны оператора. Изократическое элюирование также требует менее специализированного хроматографического оборудования. В случае анализа сточных вод [6] желательно использовать градиентное элюирование, так как эти условия позволяют лучшему разделению

пиков на хроматограмме в следствии низких концентраций.

Соотношение растворителей в ПФ может варьироваться в зависимости от определяемого компонента. Чаще всего в лабораториях используют смесь растворителей ацетонитрила с водой, реже – метанол и вода. Соотношение растворителей определяется экспериментально в зависимости от скорости потока ПФ, типа сорбента колонки и определяемых компонентов. Зачастую в анализе фармацевтических препаратов используют элюенты состава вода:ацетонитрил с соотношением компонентов 90:10 соответственно [7].

Детектирование

В зависимости от природы определяемых соединений существуют несколько типов детекторов для ВЭЖХ: ультрафиолетовый, фотодиодматричный, флуориметрический, электрохимический, рефрактометрический, масс-селективный. Наиболее часто встречающийся детектор при анализе сточных вод является УФ-детектор с диодной матрицей, что позволяет проводить детектирование по времени удерживания и по спектру поглощения [8]. Реже используются флуориметрические и масс-детекторы.

Детекторы УФ, УФ-ВИЗ (UF-VIS) и матричный фотодиодный детектор (PDA) относятся к категории детекторов поглощения. Они обеспечивают хорошую чувствительность к поглощающим свет соединениям. Они просты в эксплуатации и обеспечивают хорошую стабильность. УФ-детектор - очень часто используемый детектор для ВЭЖХ-анализа. Во время анализа образец проходит через прозрачную бесцветную стеклянную кювету, называемую проточной кюветой. Когда ультрафиолетовый свет облучает проточную кювету, образец поглощает часть ультрафиолетового света. Таким образом, интенсивность УФ-света, наблюдаемая для подвижной фазы (без образца) и элюента, содержащего образец, будет отличаться. Измеряя эту разницу, можно определить количество образца. Поскольку УФ-поглощение также зависит от используемой длины волны, важно выбрать подходящую длину волны в зависимости от типа аналита. Стандартный УФ-детектор позволяет пользователю выбрать длину волны в диапазоне от 195 до 370 нм [9]. Чаще всего используется 254 нм. По сравнению с УФ-детектором, в VIS-детекторе используется большая длина волны (от 400 до 700 нм). Существуют детекторы, которые обеспечивают более широкий выбор длин волн, охватывая как УФ, так и ВИЗ диапазоны (от 195 до 700 нм).

PDA обнаруживает весь спектр одновременно. УФ- и ВИЗ-детекторы визуализируют полученный результат в двух измерениях (интенсивность света и время), но PDA добавляет третье измерение (длина волны). Это удобно для определения наиболее подходящей длины волны без повторных анализов.

Следующий по популярности и доступности идет флуориметрический детектор. Преимуществом метода флуоресценции является его высокая чувствительность к определенным функциональным группам соединений. При использовании определенной длины волны атомы

аналита возбуждаются и затем испускают световой сигнал (флуоресценция). Интенсивность этого излучения контролируется для количественного определения концентрации аналита. Большинство фармацевтических препаратов, натуральных продуктов, клинических образцов и нефтепродуктов обладают флуоресцентным поглощением. Для некоторых соединений, которые не имеют флуоресцентного поглощения или имеют низкое поглощение, они могут быть обработаны флуоресцентными производными, такими как дансилхлорид. Система проста в эксплуатации и относительно стабильна [10].

Масс-детекторы используются редко в следствии высокой стоимости оборудования. Аналиты определяются на основе отношения массы фрагмента и его заряда. Полученная информация особенно полезна для идентификации структуры соединений. Однако его применение не ограничивается идентификацией структуры и может быть использовано для количественного определения элементарных и молекулярных компонентов с очень низким пределом обнаружения. В результате обзора литературных данных [11] лучшее качественное определение фармацевтических препаратов происходит в случае использования квадрупольного масс-анализатора.

Заключение

Применение ВЭЖХ в анализе сточных вод для определения АФС очень важно. Данный метод анализа обладает высокой чувствительностью, что позволяет выявлять даже небольшие количества АФС в сточной воде. Это в свою очередь позволяет контролировать уровень загрязнения сточных вод и принимать соответствующие меры для их очистки [12].

В настоящее время, существует множество разных методов для анализа сточных вод. Однако, не все из них обладают достаточной чувствительностью и точностью, чтобы обнаружить даже очень малые количества фармацевтических субстанций. ВЭЖХ, с другой стороны, позволяет определять даже небольшие количества АФС в сточной воде благодаря своей высокой чувствительности и точности.

Также следует отметить, что ВЭЖХ обладает высокой точностью и надежностью, что делает его идеальным инструментом для анализа сточных вод. Надежность результатов, полученных при использовании ВЭЖХ, позволяет принимать взвешенные решения по поводу дальнейшей обработки и очистки сточных вод [13].

Кроме того, ВЭЖХ является распространенным методом анализа, что делает его доступным для использования в различных организациях и предприятиях. Это позволяет повысить эффективность мониторинга загрязнения сточных вод и создать более безопасную и экологически чистую среду для жизни и развития.

В целом, применение ВЭЖХ в анализе сточных вод для определения фармацевтических препаратов является важным шагом для защиты окружающей среды и здоровья людей. Этот метод анализа обладает высокой чувствительностью, точностью и

надежностью, что делает его идеальным инструментом для определения различных соединений в образцах.

Список литературы

1. Grote M., Haciosmanoglu B., Nolte J. Extraction of drug traces with liquid membrane systems // Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC'2002, Cape Town, 17–21 March, 2002. Marshalltown: S. Afr. Int. Mining and Met., 2002. V. 1. P. 607–613.
2. Kolpin D., Furlong E.T., Meyer M.T., et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36, N 6. P. 1202–1211.
3. Li B., Zhang T., Xu Z., Fang H.H.P. Rapid analysis of 21 antibiotics of multiple classes in municipal wastewater using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry // Analytica Chimica Acta. 2009. V. 645. P. 64–72.
4. Gracia-Lor E., Sancho J.V., Hernandez F. Simultaneous determination of acidic, neutral and basic pharmaceuticals in urban wastewater by ultrahigh-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 622–632.
5. Shao B., Chen D., Zhang J., et al. Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. P. 8312–8318.
6. Yang S., Carlson K.H. Solid-phase extraction–high-performance liquid chromatography–ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and wastewater matrices // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1038. P. 141–155.
7. Batt A.L., Kostich M.S., Lazorchak J.M. Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS // Anal. Chem. 2008. V. 80. P. 5021–5030.
8. Sponberg A.L., Witter J.D. Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio // Science of the total environment. 2008. V. 397. P. 148–157.
9. Lindberg R., Jarnheimer P.-A., Olsen B., et al. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards // Chemosphere. 2004. V. 57. P. 1479–1488.
10. Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J. Multiresidue methods for the analysis of pharmaceuticals, personal care products and illicit drugs in surface water and wastewater by solid-phase extraction and ultraperformance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 391. P. 1293–1308.
11. Kummerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic acids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review // Chemosphere. 2001. V. 45. P. 957–969.
12. Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment // Chemosphere. 2003. V. 50. P. 1319–1330.
13. Buerge I.J., Poiger T., Muller M.D., Buser H.R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters // Environmental Science and Technology. 2003. V. 37. P. 691–700.

УДК 577.115

Скиляжина И.А., Красноштанова А.А.

Получение липосомальных форм аминокислот

Скиляжина Ирина Александровна, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: iskilyazhina@mail.ru

Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

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

В работе был исследован процесс включения в липосомы аминокислот гистидина, аланина, серина в липосомы, полученные из подсолнечного лецитина. Определена эффективная концентрация аминокислот, обеспечивающая их наиболее полное включение в липосомы и емкость полученных липосом по данным аминокислотам.

Ключевые слова: липосомы, аминокислоты, серин, гистидин, аланин, подсолнечный лецитин.

OBTAINING LIPOSOMAL FORMS OF AMINO ACIDS

Skilyazhina I.A., Krasnoshtanova A.A.

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

The process of incorporation of amino acids histidine, alanine, and serine into liposomes obtained from sunflower lecithin was investigated in the work. The effective concentration of amino acids was determined, ensuring their most complete inclusion in liposomes and the capacity of the obtained liposomes according to these amino acids.

Keywords: liposomes, amino acids, serine, histidine, alanine, sunflower lecithin.

Введение

Липосомы – это микроскопические фосфолипидные везикулы сферической формы, которые образованы одной или несколькими бислойнными мембранами, самопроизвольно формирующимися из фосфолипид-содержащих суспензий и представляющие собой замкнутые пузырьки или полые капсулы [1]. Основными компонентами, входящими в состав липосом, являются сложные липиды, состоящие из сложных эфиров многоатомных спиртов и высших жирных кислот, а также остатка фосфорной кислоты – фосфолипиды (ФЛ). Фосфолипиды могут быть выделены как из различного растительного сырья, например, растительных масел, сои, подсолнечника, так и из животного сырья, например, яичного желтка. Липосомы вызывают большой интерес как транспортное средство для адресной доставки различных веществ.

Аминокислоты являются важными компонентами в нашем питании, они поддерживают иммунитет, поскольку участвуют в процессах образования нуклеотидов, аденозинтрифосфатов, установлении окислительно-восстановительного баланса, запуске клеточной активации [2].

Серин является составной частью фосфолипидов и играет большую роль в стимуляции функций нервной системы, так как именно эта аминокислота входит в состав оболочки нервов [3].

В практике аланин применяют в качестве средства при предотвращении гипогликемии и стимулирования быстрого высвобождения глюкозы в кровотоке. Аланин играет важную роль в процессах глюконеогенеза [3].

Гистидин принимает участие в ряде метаболических реакций, входит в состав гемоглобина, способен трансформироваться в гистамин, который в свою очередь участвует в таких процессах, как клеточная пролиферация и дифференцировка, эмбриональное развитие, регенерация, иммунный ответ, модулирование функции различных типов

клеток, включая макрофаги, эозинофилы, Т-клетки, нейтрофилы, эндотелиальные клетки, регуляция цикла сна и бодрствования, энергетического и эндокринного гомеостаза [4].

Таким образом, **целью** данной работы являлся подбор концентраций аминокислот, обеспечивающих их максимальное включение в липосомы на основе подсолнечного лецитина.

Материалы и методы

В исследовании использовали подсолнечный лецитин производства Ювикс-фарм, содержащий 98,6% фосфолипидов, 0,8% моноглицеридов, 0,6% влаги. Получение липосом осуществляли инъекционным методом. Для этого 50 мг подсолнечного лецитина растворяли в 1,0 мл петролейного эфира и впрыскивали при помощи медицинского шприца в 10 мл 0,01М фосфатного буфера (рН 7,2), в котором предварительно растворяли включаемый в липосомы материал. При этом раствор постоянно перемешивали на магнитной мешалке в течение одного часа до получения однородной эмульсии [5]. Полученный раствор оставили на ночь при комнатной температуре. После формирования липосом надосадочную жидкость отделяли от липосом центрифугированием при 12000 об/мин в течение 30 минут. Для определения аминокислот использовался нингидриновый метод [6].

Экспериментальная часть

В качестве аминокислот для включения в липосомы были выбраны серин, гистидин и аланин, которые известны своими полезными свойствами для организма человека.

Например, необходимое и достаточное поступление серина с пищей или биологически активными добавками способствует сохранению полноценной работы мозга и нервной системы, избежать депрессии, болезни Альцгеймера и Паркинсона.

В свою очередь аланин обладает способностью повышать производительность и стимулировать

накопление мышечной массы за короткий промежуток времени [7].

Гистидин способствует росту и восстановлению тканей, следовательно, может использоваться для лечения травм, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Гистидин необходим для образования гемоглобина, так как в состав его входит до 10% этой аминокислоты, а дефицит гистидина, особенно в сочетании с дефицитом фолиевой кислоты, способствует развитию анемии, в связи с чем гистидин используется для лечения фолиеводефицитной анемии [8].

Учитывая все эти факторы, выбранные аминокислоты важны для правильного функционирования организма человека.

Главной задачей проводимого эксперимента явилось определение максимальной степени включения аминокислот в липосомы. Для этого было приготовлено по 6 растворов каждой аминокислоты с их различными концентрациями, которые варьировали от 0,0007 г/л до 0,0622 г/л. Далее на основе данных растворов получали липосомы с помощью инъекционного метода по вышеописанной методике. После центрифугирования в надосадочных жидкостях определяли остаточную концентрацию аминокислоты по нингидриновой реакции.

Степень включения аминокислот в липосомы рассчитывали по формуле (1):

$$X_{\text{вкл}} = \left(1 - \frac{C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{ост}}$ – остаточная концентрация аминокислоты в надосадочной жидкости г/л;

$C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация аминокислоты, г/л;

Полученные результаты приведены на рис. 1-3.

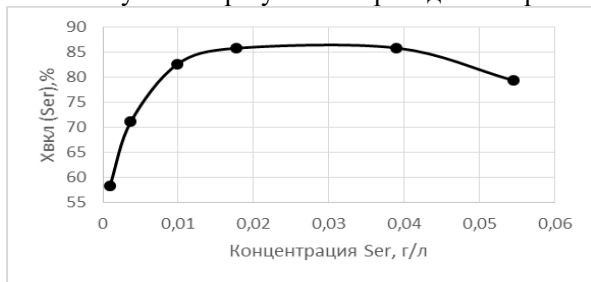


Рис. 1. Зависимость степени включения Ser в липосомы от его концентрации в растворе



Рис. 2. Зависимость степени включения Ala в липосомы от его концентрации в растворе

Из представленных данных следует, что для достижения максимальной степени включения аминокислот в липосомы на уровне 85–98% необходимо использовать исходные растворы аминокислот следующих концентраций: серина 0,039 г/л, аланина 0,025 г/л, гистидина 0,0131 г/л.



Рис. 3. Зависимость степени включения His в липосомы от его концентрации в растворе

На следующем этапе работы определили емкость липосом по каждой из аминокислот, значения которой составили: для серина – 0,0313 мг/г, для аланина – 0,0214 мг/г, для гистидина – 0,0089 мг/г.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение процессов высвобождения аминокислот в среде ЖКТ, а также на получение многослойных и многокомпонентных липосом.

Выводы

1. Определены концентрации аминокислот серина, гистидина и аланина, обеспечивающие их максимальное включение в липосомы, которые составили соответственно: для серина 0,039 г/л, аланина 0,025 г/л, гистидина 0,0131 г/л.

2. Определена емкость липосом по аминокислотам, значения которой составили: для серина – 0,0313 мг/г, для аланина – 0,0214 мг/г, для гистидина – 0,0089 мг/г.

Список литературы

1. Шанская А.И., Пучкова С. М., Яковлева Т. Е. Липосомы - перспективная форма лекарственных препаратов // Медицина экстремальных ситуаций. - 2011. - №3 (37).
2. Bartolomé M. Innovative and versatile nanoplasmonic approach for the full sensing of proteinogenic aminoacids in nutritional supplements / M. Bartolomé, A. M. Contento, M. J. Villaseñor, A. Ríos // Talanta. – 2022. - Vol. 237. – P. 122976.
3. Лысыков Ю. А. Аминокислоты в питании человека // ЭиКГ. 2012. №2.
4. Быстрова Е. Ю., Дворникова К. А., Платонова О. Н., Ноздрачев А.Д. Модулирующая роль гистамина в нейроиммунных взаимодействиях // Молекулярная медицина. 2021. №3.
5. Мамучиева М.Б., Компанцев Д.В., Саградян Г.В. Получение липосом с наночастицами селена для применения в дерматологии // Человек и его здоровье. 2017. №4.
6. Химия биологически активных соединений. Практикум: учеб, пособие / Б 435 А. В. Белодед, Н. Г. Луценко, В. И. Панфилов - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – С. 69–70.
7. Керн Б.Д., Робинсон Т. Л. Влияние добавок β-аланина на работоспособность и состав тела у студенческих борцов и футболистов. J Strength Cond Res. 2011 Jul;25(7):1804–15.
8. Хлыбова С. В., Циркин В. И. Свободный L-гистидин как один из регуляторов физиологических процессов // Вятский медицинский вестник. 2006. №3-4.

УДК 628.316.13:552.572.2

Со Вин Мьинг, Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В. Н.

Способность к фиксации дизельного топлива с поверхности воды карбонизатом и активным углем на основе скорлупы кокосового ореха

Со Вин Мьинг, к.т.н., докторант

Зо Е Найнг, к.т.н., докторант

Нистратов А.В., к.т.н., доцент

Клушин В. Н., д.т.н., профессор

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

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

Охарактеризована эффективность нарушения сплошности и фиксации фрагментов плёнки плавающих нефтепродуктов (на примере дизельного топлива) дисперсными отходами производства активных углей, полученных путём пиролиза скорлупы кокосовой орехи и активации водяным паром его целевого продукта

Ключевые слова: плёночные нефтепродукты на зеркале воды, фиксация дисперсными отходами производства активных углей, полученных из скорлупы кокосового ореха

ABILITY TO FIX DIESEL FUEL FROM THE SURFACE OF THE WATER WITH CARBONIZATE AND ACTIVATED CARBON BASED ON COCONUT SHELLS

Saw Win Myint, Ph.D., Doctoral student.

Zaw Ye Naing, Ph.D., Doctoral student.

Nistratov A.V., Ph. D, Associate Professor.

Klushin V.N., Doctor of Technical Sciences, Professor.

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

20, Geroyev Panfilovtsev str., Moscow

The efficiency of discontinuity and fixation of fragments of the film of floating oil products (for example, diesel fuel) with dispersed waste of the production of active carbons obtained by pyrolysis of the coconut shell and activation with water vapor of its target product is characterized.

Key words: film oil products on the water surface, fixation with dispersed waste of the production of active carbons obtained from coconut shell

Введение

За последние десятилетия большие количества нефти и ее производных загрязняют окружающую среду в результате различных видов деятельности производств, связанных с их транспортировкой и нефтехимией. Нефтяные углеводороды, поступающие в окружающую среду со сточными водами и вследствие аварийных разливов при их трубопроводных и танкерных доставках, наносят значительный ущерб состоянию биосферы и здоровья человека и оказывают негативное воздействие на морскую флору и фауну, трансформируясь таким образом во все более усугубляющуюся мировую экологическую проблему (что сопряжено с непрерывно возрастающими добычей сырой нефти, масштабами ее переработки наряду и объёмами транспортировки, как данного сырья, так и жидких нефтепродуктов) и привлекая все большее внимание научного сообщества [1]. Среди приемов упразднения нефтяных загрязнений практикуют множество физических, физико-химических, биологических и иных методов [2]. Загрязнение различных водоёмов нефтью и ее производными особенно пагубно для гидробионтов, так как сплошные плавающие на поверхности воды плёнки таких жидкостей препятствуют газообмену между ее толщей и воздухом, обуславливая ряд известных негативных последствий [3].

Для борьбы с подобными разливами предложены разнообразные приёмы механического ограничения их распространения и сбора плавающих горючих масс, действенность которых далеко не всегда удовлетворяет качественному обеспечению поставленных задач [3]. Среди наиболее эффективных средств устранения тонкоплёночных пятен разливов жидких углеводородов различных размеров ведущая роль принадлежит весьма многочисленным и разнообразным природным и искусственным сорбентам широкой гаммы дисперсности, способным при их использовании к быстрой фиксации плавающей органики, сопровождаемой комкованием вследствие развитой поверхности и значительного адсорбционно-адгезионного потенциала с образованием не тонущих разно-размерных агрегатов, относительно легко удаляемых с поверхности воды, и освобождением ее зеркала вплоть до исчезновения на нем даже радужных разводов. К подобным средствам принадлежит и множество сильно обуглероженных материалов [3].

Наряду с этим при производстве активных углей в виде случайных просыпей, остатков обуглероженных промежуточных и целевых продуктов, извлекаемых при зачистке вышедшего из строя технологического оборудования, уловленных пылей и других подобных материалов образуются обычно дисперсные отходы, потенциально

пригодные для решения проблем нарушения целостности (сплошности) и фиксации названных плёночных разливов с последующим использованием удаленных плавающих продуктов контакта фаз в качестве топлива. Исходя из этих обстоятельств, в работе выполнена ориентировочная оценка эффективности использования с указанной целью порошковых отходов продукта пиролиза (карбонизата) и активного угля паровой активации, полученных из скорлупы кокосовых орехов (СКО), выращенных в Мьянме [4].

Экспериментальная часть

Исследование рациональных условий и эффективности реализации контакта названных порошков со сплошной плёнкой дизельного топлива, использованного в качестве образца жидких нефтепродуктов, выполнены в лабораторном масштабе. С данной целью в стеклянные чашки Петри внутренним диаметром 105 мм заливали по 50 мл водопроводной воды, на зеркало которой посредством микропипетки наносили дизельное топливо плотностью $0,875 \text{ г/см}^3$ из расчёта 10 и 20 мл, формируя таким образом его сплошные плёнки толщиной 1,15 мм (Т1) и 2,30 мм (Т2),

соответственно. Затем с использованием фрагмента металлической сетки на топливную плёнку в каждой чашке быстро и равномерно распределяли соответствующую дозу (0,05, 0,15 и 0,25 г) порошка карбонизата или активного угля в виде зёрен фракции 0,5-1,0 мм, фиксируя начало эксперимента и закрывая чашку крышкой с целью сокращения потерь дизельного топлива вследствие испарения. За развитием каждого опыта следили визуально, количественно оценивая результаты через 5, 10, 15, 30, 60 мин и 24 часа.

Результаты и их обсуждение

Визуальный характер связывания во времени дизельного топлива в соответствующие агрегаты для его плёнок обеих толщин отражают данные фотографии рисунка 1.

Следует подчеркнуть, что сформировавшиеся агрегаты «фиксатор-дизельное топливо» во всех изученных условиях контакта фаз оставались на плаву, вследствие чего их сбор с водной поверхности не представлял сложной задачи. Как видно из графиков рисунков 1 и 2, увеличение дозы фиксатора способствует росту связывания плёночного дизельного топлива лишь до определенного уровня.

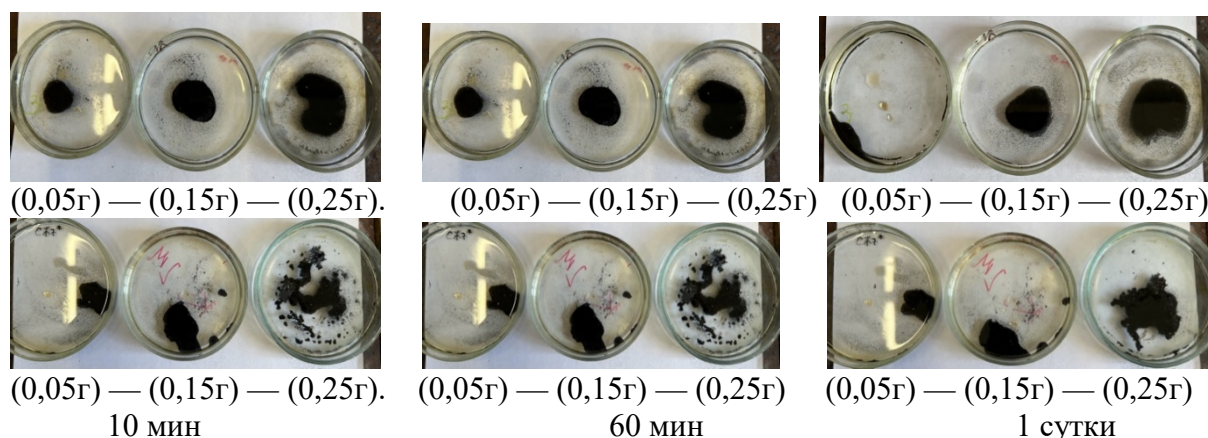


Рис. 1. Кинетика развития контакта фаз различных доз порошка карбонизата показанным их дозы на базе СКО с плёнками дизельного топлива толщиной Т1 (верхний ряд) и Т2 (нижний ряд); левые фото – исходные системы; средние – длительность взаимодействия 60 минут; правые – суточный контакт

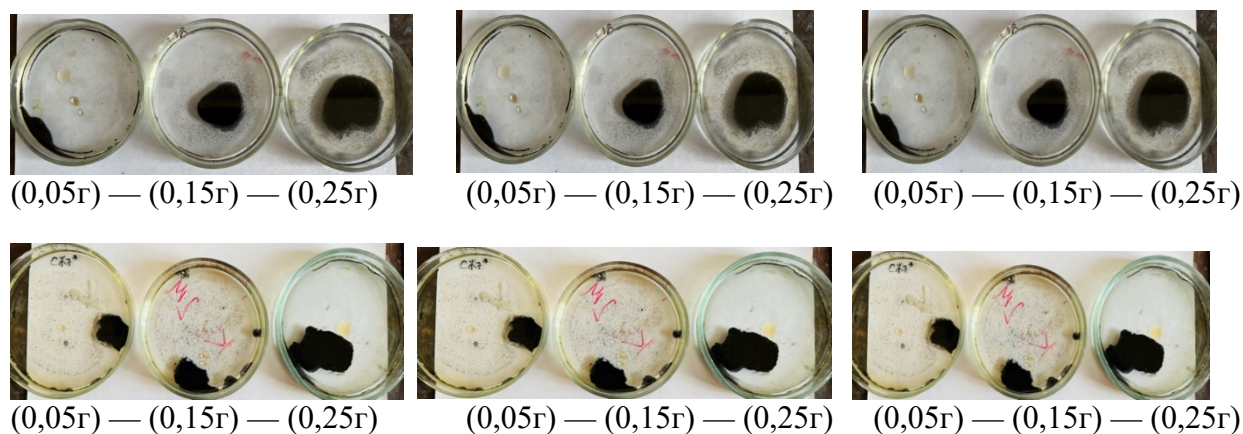


Рис. 2. Кинетика развития контакта фаз различных доз порошка активного угля на базе СКО с плёнками дизельного топлива толщиной Т1 (верхний ряд) и Т2 (нижний ряд); левые фото – исходные системы; средние – длительность взаимодействия 60 минут; правые – суточный контакт

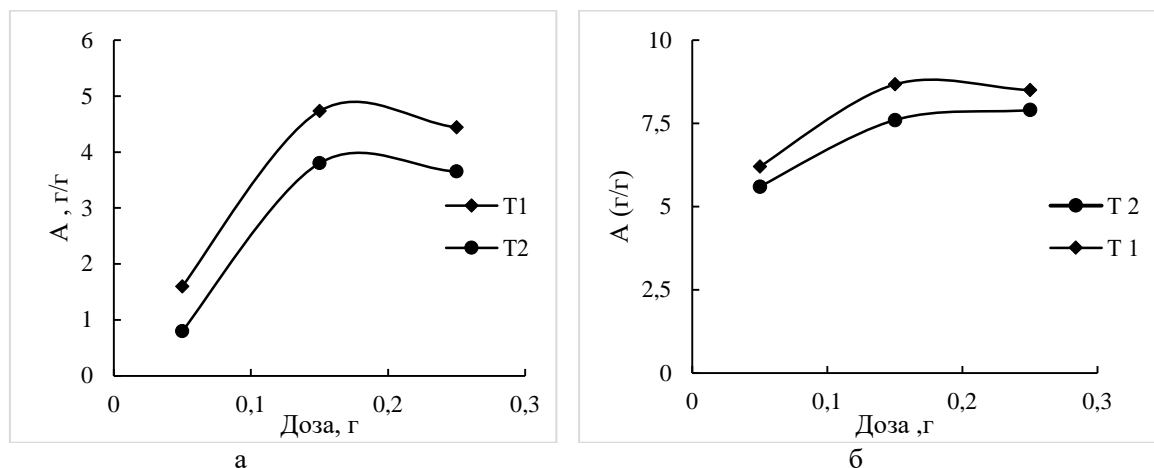


Рис. 3. Зависимость удельной фиксации плёночного дизельного топлива толщиной T1 и T2 от дозы карбонизата (а) и активного угля (б)

Результаты выполненного исследования указывают, что способность удаления нефтяных загрязнений с поверхности воды активного угля выше примерно в два раза, чем карбонизата при эффективности связывания дизельного топлива активным углем, близкой к 100 %, и на принципиальную возможность применения использованных дисперсных отходов производства активного угля на основе скорлупы кокосовых орехов для фиксации плёнок дизельного топлива на водной поверхности.

Список литературы

1. Chukwunonso Ossai, Aziz Ahmed, Auwalu Hassan, Fauziah Shahul Hamid, Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon // *Environmental Technology & Innovation*

Volume 17, February 2020, 100526.

2. Hussein I. Abdel-Shafy, Mona S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation// *Egyptian Journal of Petroleum*, Volume 25, Issue 1, March 2016, Pages 107-123.

3. Захаров С.Л. Очистка сточных вод нефтебаз // *Экология и промышленность России*. 2002, январь, с. 35–37.

4. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н. Технические характеристики углеродных адсорбентов, получаемых переработкой методом парогазовой активации шелухи риса и скорлупы кокосовых орехов республики Мьянма // *Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»*, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, том XXIX, № 8, с. 77-78.

УДК 541.124:628.3

Соколова М.В.

Кинетика фотоокисления водного раствора муравьиной кислоты

Соколова Мария Владимировна – студентка магистратуры группы МЭ-11 кафедры промышленной экологии; mariia.sokolovva@yandex.ru.

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

В статье представлены результаты по фотолизу водного раствора муравьиной кислоты в присутствии пероксида водорода и без него. Определено, что степень фотоокисления водного раствора муравьиной кислоты, независимо от концентрации, имеет экспоненциальный характер. Введение в систему микродобавок пероксида водорода приводит к увеличению как степени так и скорости деструкции.

Ключевые слова: муравьиная кислота, фотоокисление, усовершенствованные окислительные процессы, водоочистка

PHOTOOXIDATION KINETICS OF AN AQUEOUS SOLUTION OF FORMIC ACID

Sokolova M.V.

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

The article presents the results of photolysis of an aqueous solution of formic acid in the presence of hydrogen peroxide and without it. It is determined that the degree of oxidation of an aqueous solution of formic acid, regardless of concentration, has an exponential character. The introduction of hydrogen peroxide microadditives into the system leads to an increase in both the degree and the rate of destruction.

Keywords: formic acid, photooxidation, advanced oxidative processes, water treatment

Введение

Одноосновные карбоновые кислоты используются в различных отраслях. Внимание производителей во многих отраслях промышленности привлекают специфические химические свойства муравьиной кислоты (далее - МК), такие как: высокая коррозионная способность, электропроводность, фунгицидные и бактерицидные свойства. В настоящее время МК используется в качестве дубителя, средства для очистки промышленных установок, добавки к смазкам и пищевой добавки E236. [1]

Особенно данная кислота широко используется в медицине. Растворы МК используются в хирургии в качестве антисептического средства при обработке операционных. На основе кислоты фармацевтическая промышленность выпускает лекарственные препараты, обладающие болеутоляющим и антисептическим действием при лечении ревматизма, сосудистых заболеваний, головной боли, а также косметические средства, обладающие заживляющим эффектом. [2]

Для экономии водных ресурсов и достижения устойчивого развития подготовка и повторное использование воды являются важными этапами на множестве промышленных производств. Однако очистке сточных вод возникает проблема удаления всех видов загрязняющих веществ. Попадание химических ксенобиотиков, таких как фармацевтические препараты, пестициды, гербициды и фунгициды, вызывают озабоченность данной проблемой. Предполагается, что на долю фармацевтической промышленности приходится 22% общего промышленного потребления пресной воды. Образующиеся сточные воды либо удаляются непосредственно, либо недостаточно очищаются перед утилизацией. Поэтому в воде все чаще

обнаруживаются активные компоненты фармацевтических препаратов. [3]

Даже при низкой концентрации в окружающей среде некоторые лекарственные препараты могут оказывать неблагоприятное воздействие на экосистему. Кроме того, в основных или промежуточных продуктах деструкции разнообразных органических соединений при окислительных процессах регистрируются одноосновные карбоновые кислоты.

Для очистки химзагрязненных сточных вод изучаются многочисленные методы, включая адсорбцию, биологическую очистку, мембранные процессы, усовершенствованные окислительные процессы и так далее. Одним из эффективных способов очистки и доочистки сточных вод от низкомолекулярных кислот является фотоокисление.

Целью данной работы была оценка возможности применения фотоокисления для деструкции муравьиной кислоты.

Экспериментальная часть

Исходная концентрация МК варьировалась в диапазоне от 5 до 30 мг/л. Определение МК до и после окисления осуществляли спектрофотометрическим методом на основе цветной реакции МК с м-ванадатом аммония. [4] Исследования по фотоокислительной деструкции модельных водных растворов МК проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1 и подробно описана в работе [5]. С помощью перистальтического насоса раствор поступает в УФ-установку, где проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищаясь попадает в приемник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет $E_{\min} = 0,029 \text{ Вт/см}^2$.

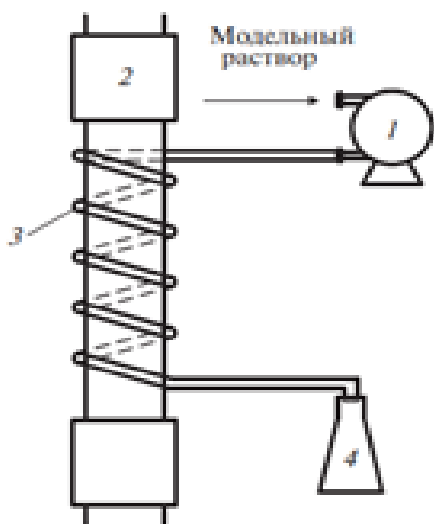


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приемник.

На рисунке 2 представлены графики изменения концентрации МК от времени при различной ее исходной концентрации. Установлено, что ход кинетических зависимостей, независимо от концентрации МК, имеет экспоненциальный характер. При концентрации МК 5, 15 и 28 мг/л скорости в начальный момент времени составляли 0,13, 0,44 и 0,65 мг/л×с соответственно, максимальные эффективности фотоокисления - 88, 85 и 70 %. На рисунке 2-Б представлены кинетические зависимости фотолиза водного раствора МК в присутствии пероксида водорода.

Для нахождения скорости окисления проводилась обработка кинетических кривых разложения МК с использованием программного обеспечения пакета Origin 8.0. С помощью графического метода определения констант скоростей разложения, определяли порядок реакции.

Определение влияния исходной концентрации МК на эффективность очистки ее при фотоокислении показало, что с увеличением исходной концентрации водного раствора МК эффективность очистки

практически не меняется и в пределах погрешности составляет 70 - 88 %. При добавлении пероксида водорода (H_2O_2) скорость и степень фотоокисления увеличиваются. Это связано с тем, что добавление микродобавок может повышать эффективность процесса за счет образования дополнительных кислород содержащих частиц, например, $HO\cdot$ -радикалов (табл. 1). [6]

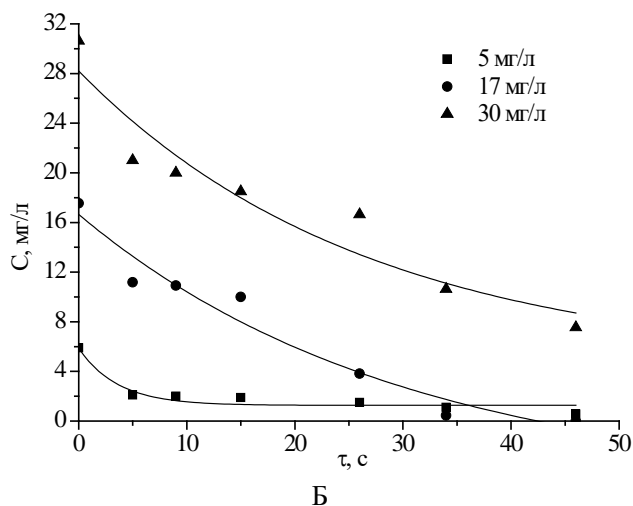
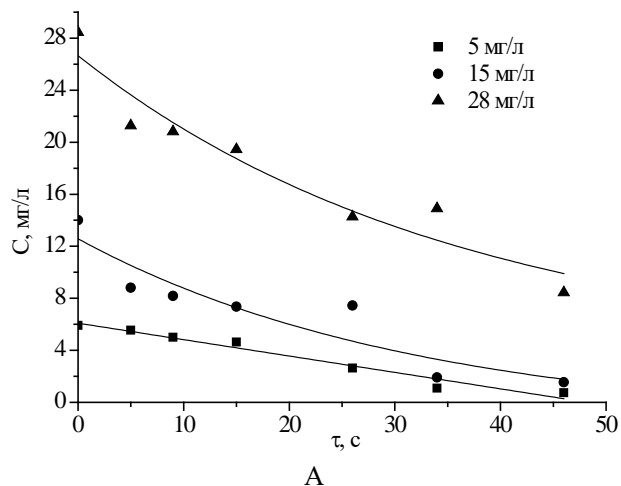


Рис. 2. Кинетика фотоокисления водного раствора муравьиной кислоты при УФ-излучении (А) и УФ/ H_2O_2 (Б) при различных ее исходных концентрациях

Таблица 1. Скорость (v) и степени (α) фотоокисления муравьиной кислоты

Метод фотоокисления	Скорость в начальный момент времени, мг/л·с	Максимальная степень фотоокисления, %
$C_{исх} = 5 \text{ мг/л}$		
УФ-излучение	0,13	88
УФ/ H_2O_2	1,3	99
$C_{исх} = 17 \text{ мг/л}$		
УФ-излучение	0,44	85
УФ/ H_2O_2	0,73	98
$C_{исх} = 30 \text{ мг/л}$		
УФ-излучение	0,65	70
УФ/ H_2O_2	0,89	82

Заключение

Исходя из представленных результатов, установлено, что исходная концентрация незначительно влияет на степень фотоокисления. Максимальный эффект фотоокислительной деструкции МК наблюдается при скорости процесса 0,13 мг/л×с. Установлено, что в присутствии пероксида водорода фотоокисление МК протекает интенсивнее. Эксперименты в области исследования процессов фотодеструкции одноосновных карбоновых кислот продолжаются в настоящее время. Полученные данные могут расширить теоретические сведения в области изучения механизмов фотодеструкции органических экотоксикантов.

Список литературы

1. PCC Group. – Brzeg Dolny. – URL: <https://www.products.pcc.eu/en/blog/what-are-the-properties-and-applications-of-formic-acid/>. (дата обращения: 22.05.2023).
2. Prime chemicals group. – Москва. – URL: <https://pcgroup.ru/blog/shirokoe-primenenie-muravinoj-kisloty/>. (дата обращения: 22.05.2023).
3. Jamiu O. Eniola, Rajeev Kumar, M.A. Barakat, Jamshaid Rashid. A review on conventional and advanced hybrid technologies for pharmaceutical wastewater treatment // Journal of Cleaner Production. 2022. P. 131826.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, 444 с.
5. Иванцова Н.А. Фотоокислительная деструкция формальдегида в водной среде // Химия высоких энергий. 2021. № 3. С. 215-218.
6. Zhang Y., Guo Zhao Y., Maqbool F., Hu Y. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review // Journal of Water Process Engineering. 2022. Vol. 45. P. 102496.

УДК 666.762.32

Соловьев К.Д.

Альтернативное использование отходов металлургической промышленности на примере отработанного магнезиального огнеупорного лома

Соловьев Константин Дмитриевич – студент 3-го курса факультета биотехнологии и промышленной экологии; kostya.solovyov2012@yandex.ru

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

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В работе рассмотрена возможность применения лома огнеупорных материалов в качестве источника MgO, используемого для получения водного раствора MgCl₂, планируемого к дальнейшему переделу с получением металлического магния. Содержание оксида магния в отходе достигает 75% из MgO, и в ходе экспериментов была апробирована возможность его конверсии в раствор в форме MgCl₂. Установлено, что избыток NaCl и NH₃ сверх стехиометрического соотношения приводит к незначительному (не более 3-5%) увеличению степени конверсии, а значит является нецелесообразным. Степень конверсии оксида магния в составе отхода в форму хлорида магния полученная в рамках ряда предварительных экспериментов достигла 28%.

Ключевые слова: лом магнезиальных огнеупоров, периклаз, магний, переработка отходов промышленности

Alternative use of waste from the metallurgical industry on the example of spent magnesia refractory scrap

Solovyov K.D.

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

The research considers the possibility of using scrap refractory materials as a source of MgO used to obtain an aqueous solution of MgCl₂, planned for further processing with the production of metallic magnesium. The content of magnesium oxide in the waste reaches 75% of MgO, and during the experiments the possibility of its conversion into solution in the form of MgCl₂ has been tested. It has been established that an excess of NaCl and NH₃ in excess of the stoichiometric ratio leads to a slight (no more than 3-5%) increase in the degree of conversion, and therefore is inappropriate. The degree of conversion of magnesium oxide in the composition of the waste into the form of magnesium chloride obtained in a series of preliminary experiments reached 28%.

Key words: scrap of magnesia refractories, periclase, magnesium, industrial waste recycling

Введение

В 2020 году суммарный объем продукции металлургической обрабатывающей промышленности составил 189,4 млн. т. – чугуна, стали, металлопрокат, трубы, различные конструкции из черных и цветных металлов. [1] К 2022 году это значение практически не изменилось и составляет 188,5 млн. т. [2]

В 2020-2022 годах происходили кризисные общемировые и геополитические события которые привели к незначительному (относительно других отраслей промышленности) снижению индекса производства. [2] По данным Росстата с 2017 по 2020 год доля металлургии в общем ВВП обрабатывающего сектора промышленности выросла с 13,3% до 16,4%, уступая лишь производству нефтепродуктов, которое составляло 17,7% в 2020 году. [3] Основываясь на вышеуказанных данных можно сделать вывод о том, что различная продукция из черных, цветных и других металлов в разных товарных формах остается одной из важнейшей статей производства в России.

Вклад металлургического производства за 2020 год – 131,9 млн. т., что составляет 31,5% от общего объема образованных отходов обрабатывающими производствами за аналогичный период. [3] По этому параметру металлургия занимает второе место после производства пищевых продуктов.

Кроме того, металлургия всегда отличалась значительными скоростью и объемами накопления производственных отходов, а также потребностями в природных и финансовых ресурсах. Все это создает проблему необходимости рационализации, как самих производственных процессов, так и процессов обращения с производственными отходами металлургической промышленности. В качестве одного из ярких примеров подобных отходов можно назвать лом огнеупорных материалов.

Огнеупорные материалы - продукция, изготовленная из минерального сырья, и обладающая способностью выдерживать крайне высокие температуры (более 2000°C). По своим эксплуатационным свойствам их делят на две основные группы – формованные и неформованные огнеупоры.

Первые представляют собой разноформовочные кирпичные изделия, применяемые для закладки различных конструкций плавильных печей. Неформованные огнеупоры же применяют для футеровки сталеразливочных ковшей, ремонта печей, а также в качестве связующего материала для заполнения швов между формованными огнеупорными кирпичами, поскольку неформованные материалы представлены в виде порошков и смесей, удобных при исполнении такого вида работ.

Порошковые огнеупоры, в отличие от товарных формованных обладают следующим рядом преимуществ: сниженные финансовые затраты на производство, меньший расход материала, повышенная эффективность укладки, большая надежность транспортировки – все это достигается за счет формования и изготовления монолитной футеровки непосредственно на предприятии. [4]

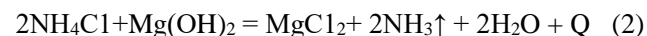
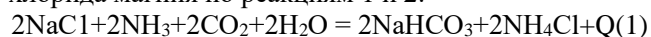
Особенно место на рынке порошковых огнеупоров занимают магнезиальные, а в частности периклазовые огнеупоры, состоящие на >85% из MgO. Они отличаются высокой температурой размягчения (1500-1550°C), а также высокой устойчивостью к воздействию шламов – неотъемлемого компонента расплава. Главной проблемой применения периклазовых огнеупоров является их низкая термостойкость, приводящая к высоким температурным деформациям во время нагрева и охлаждения аппаратуры, что приводит к необходимости в регулярном ремонте или замене футеровки. [5-6]

Подобные рабочие условия влекут за собой образование значительного количества огнеупорного лома – битого периклазового кирпича, часть которого подвергается дополнительной обработке (механической очистке и измелдчению) и используется в качестве вторичного сырья. Большая часть отработанного материала отправляется на полигон как малоопасный отход (4 класс опасности), либо используется в качестве компонента в производстве строительных материалов.

Активное развитие металлургической промышленности повышает спрос на огнеупорные материалы и влечет за собой интенсификацию образования отходов их применения. В этих условиях существует необходимость поиска альтернативных методов утилизации, одним из которых является получение ценных компонентов из отработанного материала. Высокое содержание MgO в периклазовых огнеупорах позволяет предположить возможность извлечения его в форме хлорида магния, применяемого в промышленности в качестве сырья для получения металлического магния или ценного удобрения.

Экспериментальная часть

Целью данного исследования является изучение возможности конверсии ионов магния из огнеупорного лома с высоким содержанием MgO в форму хорошо растворимого в воде хлорида магния, а также определение и экспериментальное уточнение реакционных условий необходимых для достижения максимально возможного практического выхода хлорида магния по реакциям 1 и 2.



Вышеописанные реакции являются основными этапами в промышленном методе получения кальцинированной соды по методу Сольве, где на первом этапе (реакция 1) происходит образование хлорида аммония, который на следующем этапе

(реакция 2) вступает во взаимодействие с оксидом магния, что приводит к образованию интересующего нас хлорида магния. [7] Отличием от оригинального метода является использование водной суспензии оксида магния вместо гашеной извести.

На первом этапе экспериментов в модельном растворе, содержащем MgO и NH₄Cl была оценена степень конверсии оксида магния в составе отходов в форму хлорида магния. Концентрацию хлорида аммония увеличивали поэтапно в следующих стехиометрических отношениях: 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1. Измерение концентрации водорастворимых соединений магния проводилось комплексонометрическим титрованием в соответствии с ГОСТ 23268.5-78. Полученные результаты представлены на диаграмме рис. 1.



Рис. 1 Конверсия ионов магния в зависимости от стехиометрического отношения NH₄Cl по стехиометрии реакции (2).

1 – 1:1, 2 – 1.5:1, 3 – 2:1, 4 – 2.5:1, 5 – 3:1

По данным диаграммы (рис. 1) видно, что использование MgO в реакции (2) позволяет нам достигать эффективной конверсии ионов магния из оксида в раствор уже при стехиометрических отношениях (>85%), а уже при 2.5 кратном избытке хлорида аммония конверсия достигает >95%.

Поскольку в модельном растворе удалось достигнуть высокой конверсии ионов магния в раствор, на следующем этапе эксперименты проводились на реальном отходе.

В качестве источника MgO выступал паспортный отход с производства Богдановичское ОАО "Огнеупоры" – лом периклазового огнеупора, содержащий 75% по массе MgO. Равные навески тонкоизмельченного лома диспергировали в водном растворе NaCl и NH₃ (в форме водного раствора аммиака), которые подвергали барботажу CO₂ со скоростью 5 л/мин. в течение 10 минут.

Абсорбция CO₂ и реакции 1 и 2 являются экзотермическими процессами, поэтому, с целью смещения равновесия реакций вправо реакционную смесь термостатировали при температуре 20-21°C. Результаты экспериментальных исследований представлены на диаграмме рис. 2.

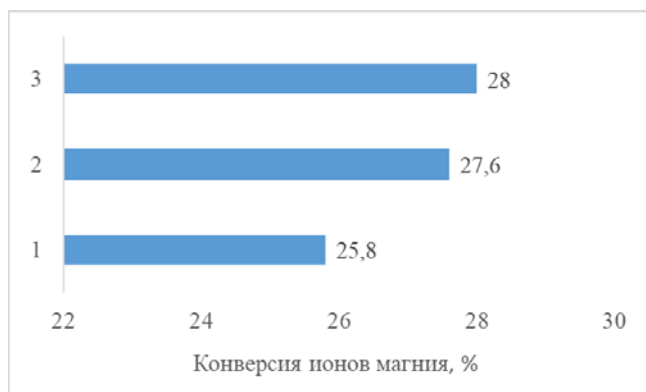


Рис. 2 Конверсия ионов магния при разных избытках NaCl и NH₃ по стехиометрии реакции (I). 1 – 1:1, 2 – 2:1, 3 – 3:1.

Время и скорость барботирования CO₂ не изменялись

Из данных диаграммы (рис. 2) видно, что конверсия ионов магния выходит на «плато» уже при двукратном избытке хлорида натрия и аммиака и достигает максимального значения 28%. Дальнейшее увеличение концентраций NaCl и NH₃ было признано нецелесообразным.

Полученные результаты свидетельствуют о незначительном влиянии избытка NaCl и NH₃ на глубину протекания реакции, поскольку разница в степени конверсии между стехиометрическим и 3-х кратным не превышает 3%.

Заключение

На первоначальных этапах экспериментов удалось достигнуть 28%-ной конверсии оксида магния входящего в состав лома огнеупорных материалов в форму хлорида магния, что позволяет нам говорить о возможном применении огнеупорного периклазового лома в качестве источника ионов магния для получения раствора хлорида магния, который в дальнейшем может быть использован в качестве сырья для получения металлического магния или магниевых удобрений. Предлагаемая технология переработки позволит не только снизить объемы размещаемых на хранение отходов, но сделать шаг к реализации концепции Zero Waste [8-11].

Список литературы

1. О промышленном производстве в 2020 году: // Федеральная служба государственной статистики.

2020 URL: https://www.gks.ru/bgd/free/B04_03/IssWWW.exe/Stg/d02/8.htm (Дата обращения: 24.05.2023).

2. О промышленном производстве в 2022 году: // Федеральная служба государственной статистики. 2022 URL:

https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/11_01-02-2023.html (Дата обращения: 24.05.2023)

3. Промышленное производство в России. 2021: Стат.сб. / Федеральная служба государственной статистики. – М., 2021. – 305 с.

4. Мигаль В.П., Маргишвили А.П. Неформованные огнеупорные материалы для металлургической промышленности // Огнеупоры и техническая механика. – 2009. №4-5. – С. 27-34

5. Кашеев, И.Д. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение / И.Д. Кашеев. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 320 с.

6. Поморцев С.А. Разработка технологии модифицированных периклазоуглеродистых огнеупоров для сталеразливочных ковшей: автореферат дис. канд. тех. наук. – Екатеринбург.: 2017.

7. Шатов А.А. Производство кальцинированной соды - от прошлых к новым технологиям // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. – 2017. – № 1. – 41 с.

8. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Бруситсодержащие отходы производства огнеупорных материалов в процессах очистки сточных вод // Стекло и керамика. - 2022. - Т. 95, № 7. - С. 58 – 63.

9. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Use of metallurgical scale in the processes of engineering protection of the environment // CIS Iron and Steel Review. - 2022. - Vol. 24 - P. 93–97

10. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация серноокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд - 2019. - N 4. - С. 38-43.

11. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Костылева Е. В. Концепт-схема совместной переработки красного шлама и крупнотоннажных отходов нефтедобывающей и нефтехимической промышленности // Экология и промышленность России. - 2023. - Т. 27, В. 2. - С. 26-31.

УДК 579.26

Таранец Е.А., Астахов П.С., Мурзина Е.Д.

Оценка влияния предварительной УФ-обработки на биodeградацию пластиковых материалов

Таранец Елизавета Алексеевна, студент 4 курса факультета промышленной экологии, taranetslisa@gmail.com
 Астахов Павел Сергеевич – студент 2 курса магистратуры кафедры промышленной экологии,
 Мурзина Екатерина Дмитриевна – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были подвергнуты ультрафиолетовой обработке пластмассы видов: полиэтилен высокого и низкого давления, полиэтилентерефталат, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Были получены зависимости оптической плотности сред с каждым видом пластика от времени пребывания в них микроорганизмов. Исследована эффективность биodeградации пластика полученными культурами микроорганизмов.

Ключевые слова: биodeградация, биodeструкция, уф-обработка, пластмассы.

Evaluation of the effect of pre-UV treatment on the biodegradation of plastic materials

Taranets E.A., Astakhov P.S., Murzina E.D.

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

In the work, plastics of the following types were subjected to ultraviolet treatment: high- and low-pressure polyethylene, polyethylene terephthalate, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene. The dependences of the optical density of media with each type of plastic on the residence time of microorganisms in them were obtained. The efficiency of biodegradation of plastic by the obtained cultures of microorganisms is investigated.

Keywords: biodegradation, biodestruction, UV treatment, plastics.

Введение

Биodeструкция пластика микроорганизмами – экологический и безопасный метод его утилизации. На сегодняшний день не существует технологий, позволяющих реализовать биodeградацию отходов полимеров в коммерческом масштабе. Однако в области биodeградации ведется множество исследований, и учитывается огромный метаболический потенциал микроорганизмов [1]. Процесс разложения пластмассы на более мелкие фрагменты путем действия микроорганизмов можно простимулировать, предварительно обработав полимеры ультрафиолетом. Солнечные лучи разлагают пластик на уровне молекул и деполимеризируют его в более мелкие фрагменты, которые впоследствии используются клетками бактерий в качестве источника питания. В процессе фотodeградации, высокая концентрация ультрафиолетовых лучей приводит к тому, что химические связи в макромолекулах пластмассы разрушаются, что в свою очередь ведет к уменьшению размеров пластика. В ходе работы образцы полимеров инкубировали с микроорганизмами-деструкторами, подвергая УФ-облучению для ускорения деструкции. УФ-обработке были подвергнуты следующие пластмассы: полиэтилен высокой плотности (HDPE), полиэтилен низкой плотности (LDPE), полипропилен (PP), полиэтилентерефталат (PET), полистирол (PS) и поливинилхлорид (PVC).

Экспериментальная часть

Пластиковые материалы подвергали уф-обработке (254 нм) при различных временных интервалах: 30 минут, 1 час, 2 часа и 3 часа. Далее

обработанный пластик помещали в простерилизованные конические колбы, содержащие питательную среду. Состав питательной среды приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав среды LCFBM

Компонент	Концентрация, г/л
NH ₄ NO ₃	1
KH ₂ PO ₄	0,7
K ₂ HPO ₄	0,7
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,7
NaCl	0,005
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,002
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,002
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,001

Далее в колбы добавляли инокулят культуры 8.1., ранее полученный на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И.Менделеева. Культивирование продолжалось на протяжении 14 суток при температуре 25^oC. По прошествии времени пластик извлекали из культуральной жидкости, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 120^oC в течение 120 минут с последующим взвешиванием. Массу пластика рассчитывали в граммы на 1 м² площади поверхности данного пластика по формуле 1:

$$M = \frac{1\,000\,000 \cdot (m_0 - m)}{S_n \cdot n} \quad (1)$$

где, *M*- граммы на 1 м² площади поверхности данного пластика,

*m*₀-масса пластика исходная,

m -масса пластика после обработки,

*S*_{*n*} – площадь поверхности одной гранулы пластика,

n – количество гранул пластика.

Результаты и обсуждения

Для определения динамических характеристик роста культуры через определённые промежутки времени проводили измерение оптической плотности. В качестве контроля использовали LCFBM среду. Были получены зависимости оптической плотности сред с каждым видом пластика от времени пребывания в них микроорганизмов. В данном эксперименте показано сравнение видов пластика, подвергнутым УФ-обработке

длительностью в 1 час. Как видно из рисунков 1 и 2, до 72 часа оптическая плотность увеличивается на обоих графиках. Возможно, в данное время идет разрушение пластиковых образцов на микропластик, наличие которого приводит к увеличению мутности среды. Далее на графике 2 отмечалось увеличение оптической плотности среды, что подтверждает рост культуры на минеральной среде с добавлением пластиковых в качестве единственного источника углерода.

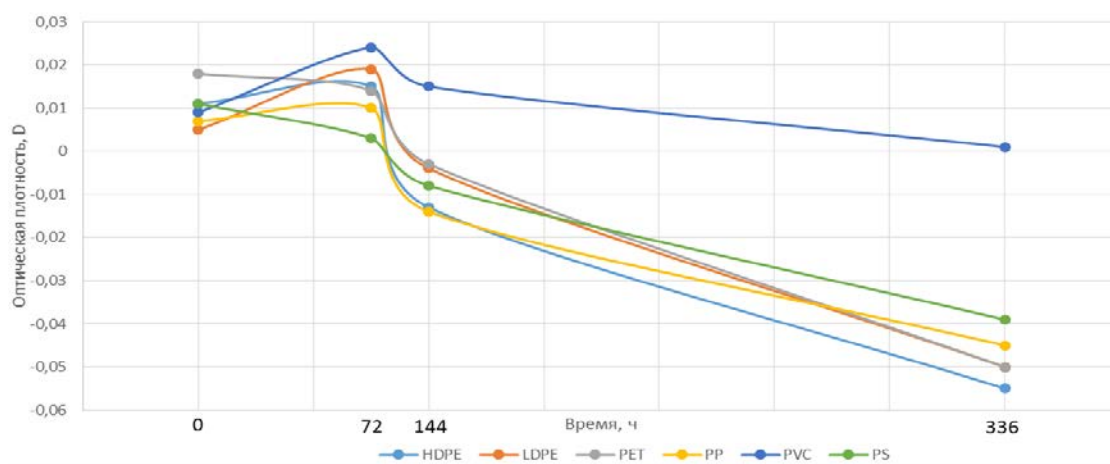


Рис. 1. Изменение оптической плотности минеральной среды с различными видами пластика от времени

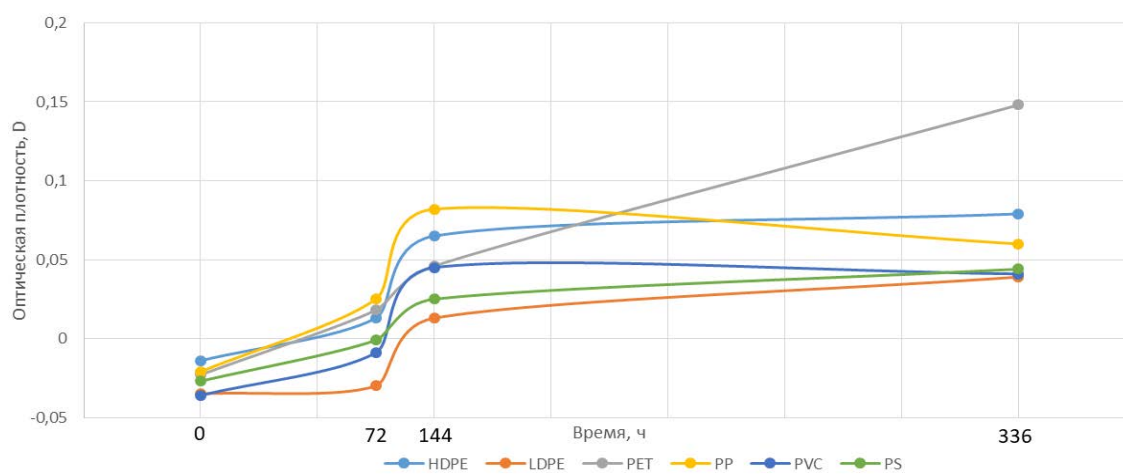


Рис. 2. Изменение оптической плотности минеральной среды с различными видами пластика от времени при культивировании на данной среде культуры 8.1

При определении потерь масс пластиков, предварительно обработанных под ультрафиолетом с длиной волны 254 нм, было установлено, что наиболее хороший результат показали пластики PVC, PET и PS (рис. 3, 4). Это подтверждается тем, что поливинилхлорид, предварительно подвергнутый УФ-излучению, деградирует, становясь более уязвимым к действию бактерий [2]. Кроме того, пластик PET заметно уменьшился в массе. Этот вид пластика поглощает УФ лучи и O₂, а выделяет — углекислоту, что ухудшает качества пластика. Это связано с тем, что высокомолекулярная структура ПЭТ не является препятствием для газов, имеющих

небольшие размеры макромолекул относительно цепочек полимера [3]. Дополнительные факторы, такие как УФ-излучение и термическая обработка, значительно увеличивают возможность действия микробных гидролитических ферментов [2]. Эффективность уменьшения массы объектов исследования в результате процесса биodeградации определяли с помощью формулы 2:

$$\mathcal{E} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где, $m_{\text{нач}}$ — начальная масса пластика, $m_{\text{ост}}$ — конечная масса пластика.

Полученные данные приведены на рисунках 3, 4.

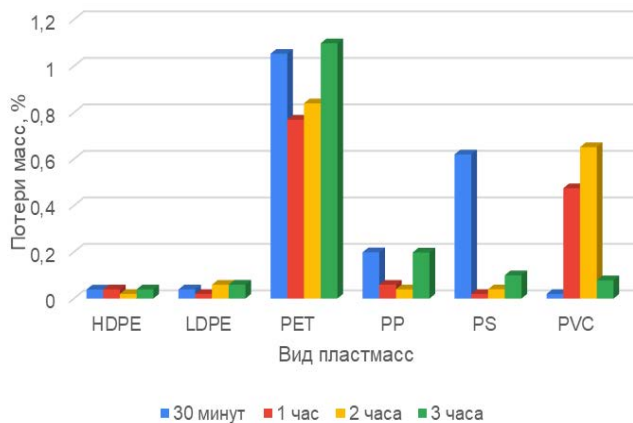


Рис.3. Эффективность разложения пластика после обработки ультрафиолетом (без внедрения культур микроорганизмов)

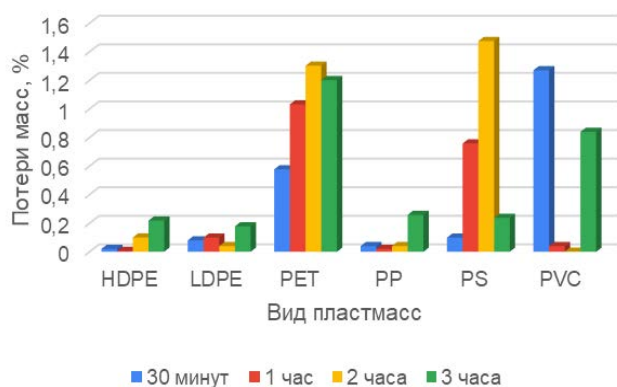


Рис. 3. Эффективность биодegradации пластика, предварительно обработанных ультрафиолетом

Заключение

Сравнив изменения масс пластика после его деструкции микроорганизмами, было получено, что при обработке образцов ультрафиолетом потеря массы при биодеструкции выше всего у пластиков PET и PVC. Стабильно при разных условиях заметно уменьшается масса полиэтилентерефталата. Разница масс у PET пластика: при обработке ультрафиолетом на протяжении 120 минут в присутствии микроорганизмов 23,5 г/м² пластика, а при обработке без внедрения культур 15,7 г/м² пластика. Проведенные исследования показали, что эффективность разложения некоторых пластиков доходила до 1,5 %. Следовательно, актуальной задачей является сделать этот метод биодegradации пластиковых отходов доступным для использования в промышленности.

Список литературы

1. Биокоррозия синтетических пластмасс: механизмы дegradации и способы защиты / В. К. Плакунов, А. В. Ганнесен, С. В. Мартыанов, М. В. Журина // Микробиология. – 2020. – Т. 89, № 6. – С. 631-645.
2. Микробная дegradация пластика и пути ее интенсификации / И. Б. Котова, Ю. В. Тактарова, Е. А. Цавкелова [и др.] // Микробиология. – 2021. – Т. 90, № 6. – С. 627.
3. Алакаева З. Т. и др. Получение стабилизированного полиэтилентерефталата и исследование его свойств // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №. 3. – С. 39-39.

УДК 544.526.2

Тихонова В.И., Иванцова Н.А.

Влияние микродобавок на фотоокисление нитрофурала

Тихонова Виктория Ильинична - студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры промышленной экологии; Vika140602@gmail.com

Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методы фотодеструкции модельных водных растворов нитрофурала под действием УФ-излучения без микродобавок и в присутствии карбоната натрия, персульфата натрия и пероксида водорода. Определено, что наилучшая деструкция нитрофурала достигается при наибольшей длительности эксперимента при добавлении к модельному раствору пероксида водорода. Эффективность фотоокисления нитрофурала в этом случае достигает 98%. Рассчитаны константы скорости фотоокисления.

Ключевые слова: фотокаталитическое окисление, деструкция, нитрофурал, водоочистка, микродобавки.

THE EFFECT OF MICROADDITIVES ON NITROFURAL PHOTOOXIDATION

Tikhonova V.I., Ivantsova N.A.

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

The article discusses methods of photodestruction of model aqueous solutions of nitrofurural under the action of UV radiation without microadditives and in the presence of sodium carbonate, sodium persulfate and hydrogen peroxide. It is determined that the best destruction of nitrofurural is achieved with the longest duration of the experiment when hydrogen peroxide is added to the model solution. The efficiency of photooxidation of nitrofurural in this case reaches 98%. The photooxidation rate constants are calculated.

Key words: photocatalytic oxidation, destruction, nitrofurural, water treatment, microadditives.

Введение

Развитие промышленности и широкомасштабная индустриализация современного общества неизбежно ведет к загрязнению водных ресурсов высокоопасными веществами. К таким веществам относятся применяемые в фармацевтической промышленности органические соединения. Источником поступления токсичных лекарственных препаратов в окружающую среду являются медицинские отходы больниц и поликлиник, очищенные и неочищенные стоки фармацевтических предприятий, а также свалки при неправильной утилизации лекарств населением [1]. Даже незначительные концентрации лекарственных загрязняющих веществ могут негативно влиять как на объекты гидробиоты, так и на самого человека [2].

В настоящее время чаще всего обработка сточных вод, содержащих трудноокисляемые органические загрязняющие вещества, осуществляется приемами биологической очистки, во время которой многие из этих соединений избегают разложения и попадают в окружающую среду. Опыт эксплуатации показал, что данный подход недостаточно эффективен для очистки сточных вод от содержащихся в них активных фармацевтических субстанций (АФС), и необходимо внедрять в технологию очистки другие, более действенные методы. Одним из таких методов являются усовершенствованные окислительные процессы (Advanced Oxidation Processes – AOPs). Окислительная деструкция, лежащая в их основе, заключается во взаимодействии гидроксильных радикалов с окисляемыми веществами. К AOPs относятся процессы озонирования, фотолиза, УФ-воздействия, а также электрохимические и каталитические методы. Среди AOPs методов зарекомендовали себя процессы

фотокаталитического окисления [3-4]. Одно из основных преимуществ данного метода заключается в протекания реакции при комнатной температуре и возможности использования солнечного света. В отсутствие трат на УФ-лампы и электроэнергию это может привести к значительным экономическим эффектам. За счет фотокатализаторов можно интенсифицировать процесс фотохимического окисления, что так же приведет к снижению потребления энергии. Использование фотокатализаторов может быть эффективным, экологичным и экономически выгодным путем решения проблемы очистки сточных вод фармацевтических предприятий, что делает исследования данного направления актуальными.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование процессов окислительной деструкции модельных водных растворов нитрофурала при индивидуальном воздействии УФ-излучения и при комбинации УФ/H₂O₂, УФ/Na₂CO₃, УФ/Na₂S₂O₈ с последующим определением более активного катализатора деструкции нитрофурала.

Методика эксперимента

Исследования по фотоокислительной деструкции модельных растворов нитрофурала (C₆H₆N₄O₄) проводили на лабораторной установке, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. С помощью перистальтического насоса модельный раствор поступает в УФ-установку, где он проходит по кварцевому спиралевидному змеевику вокруг лампы ДРБ-8 и очищенным попадает в приёмник. Минимальная интенсивность излучения УФ-лампы на длине волны 254 нм составляет E_{min} = 0.029 Вт/см² [5].

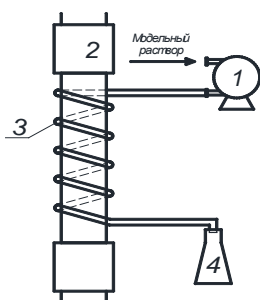


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – перистальтический насос; 2 – УФ-лампа ДРБ-8; 3 – кварцевый змеевиковый фотореактор; 4 – приёмник [5].

Методика фотокаталитических исследований заключалась в следующем: в четыре колбы на 250 мл помещали водный раствор нитрофурала с концентрацией, равной 40 мг/л. В три колбы добавляли по 1 мл 3-% пероксида водорода (H_2O_2), персульфата натрия ($Na_2S_2O_8$) и карбоната натрия (Na_2CO_3). Полученные смеси проходили через УФ-установку по кварцевому змеевику в течение разного времени. На следующем этапе осуществляли отбор проб в зависимости от времени контакта с зоной облучения, в каждую из проб добавляли 10% гидроксидом натрия ($NaOH$) для образования окрашенной в желтый цвет суспензии. Измерение массовой концентрации нитрофурала осуществлялось фотометрическим методом при длине волны $\lambda = 520$ нм.

Экспериментальная часть

В рамках исследования была проведена фотодеструкция модельного раствора нитрофурала в присутствии микродобавок пероксида водорода, персульфата натрия и карбоната натрия. По результатам эксперимента получена сравнительная характеристика степени очистки растворов при УФ-воздействии без добавления химических препаратов, ускоряющих процесс окисления, и при совместном использовании исследуемых добавок. Результаты проведенных экспериментов в виде кинетические зависимости фотоокисления нитрофурала представлены на рисунке 2.

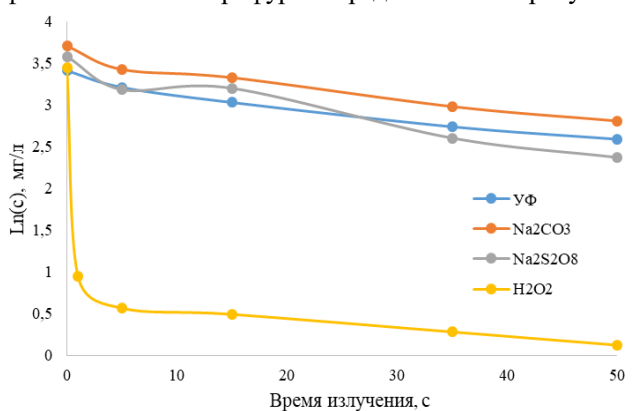


Рис. 2. Зависимость фотоокисления нитрофурала от времени обработки.

Из приведенных результатов видно, что введение микродобавок пероксида водорода позволяет добиться значительно большей эффективности фотоокисления, чем при индивидуальном УФ-воздействии, уже через пару секунд после добавления.

На основе полученных данных была рассчитана эффективность деструкции нитрофурала для каждого из методов, соответствующие значения представлены в таблице 1. Эффективность фотоокисления нитрофурала пероксидом водорода составила 98%.

Также было определено, что для всех четырех методов фотоокисления реакция протекает по второму порядку. Константы скоростей реакций, рассчитанные по выведенным уравнениям прямой второго порядка, представлены в таблице 1. Для реакции второго порядка время достижения некоторой заданной концентрации исходного вещества составляет:

$$t = \frac{1}{k} * (C^{-1} - C_0^{-1})$$

где k – константа скорости фотоокисления, c^{-1} ; C_0 – начальная концентрация нитрофурала, мг/л; C – конечная концентрация нитрофурала, мг/л.

Табл. 1. Зависимость эффективности деструкции от метода фотоокисления

Метод фотоокисления	k, c^{-1}	$\alpha, \%$
УФ	0,0008	56
УФ/ CO_3^{2-}	0,0007	59
УФ/ $S_2O_8^{2-}$	0,0013	70
УФ/ H_2O_2	0,0305	98

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных, видно, что наиболее глубокая деструкция нитрофурала была достигнута при максимальном времени контакта с зоной облучения. Определено, что пероксид водорода проявляет высокую каталитическую активность в деструкции модельных водных растворов нитрофурала данной концентрации. В заключение можно сделать вывод о высокой эффективности фотокаталитического метода, а также о целесообразности применения микродобавок пероксида водорода в качестве катализатора.

Список литературы

1. Эльхам Э.А., Романова Т. А. Влияние фармацевтических отходов на окружающую среду и проблемы обращения с ними // Международный научно-исследовательский журнал. - 2021. - 6 (108). – С. 15–17.
2. Баренбойм Г.М. Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами // Вода: химия и экология. - 2012. - №10. - С. 40-46.
3. Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. Применение перспективных окислительных процессов для очистки сточных вод, содержащих фармацевтические препараты (обзор) // Вестник технологического университета. 2015. - 18 (20). С. 73–79.
4. Иванцова Н.А., Емжина В.В., Кручинина Н.Е., Ахтямова А.И. Окислительная деструкция фармацевтических субстанций при совместном воздействии УФ-излучения и пероксида водорода // Вода: Химия и экология. - 2017. – 7. – С. 81–86.
5. Захарова Д. С., Иванцова Н.А. Фотоокислительная деструкция модельных растворов фурацилина // Всероссийская научная конференция КНИТУ КХТИ «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире». – Казань. - 2021. - С. 189-193.

УДК 661.13

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

Влияние добавок УНТ на свойства графитовых и смесевых анодов литий-ионных аккумуляторов

Трешкина Юлия Игоревна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; derynsiii@gmail.com

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Десятков Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9

В настоящей работе были изготовлены анодные суспензии для электродов литий-ионного аккумулятора. В качестве активного материала использованы различные комбинации графита, кремнеграфита и функционализированных малослойных углеродных нанотрубок, применяемых для повышения проводимости и уменьшения структурной деградации. Продемонстрировано, что в случае использования в качестве анодного материала смеси графита/кремнеграфита/УНТ достигается наиболее высокое значение зарядной и обратимой емкости литий-ионного аккумулятора.

Ключевые слова: литий-ионные батареи, углеродные нанотрубки, кремнеграфит

THE EFFECT OF CNT ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF GRAPHITE AND MIXED ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

Treshkina Yu.I., Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

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

In this work, anode suspensions for lithium-ion battery electrodes were manufactured. Various combinations of graphite, silicongranite and functionalized low-layer carbon nanotubes used to increase conductivity and reduce structural degradation were used as the active material. It is demonstrated that in the case of using a graphite/silicongranit/CNT mixture as an anode material, the highest value of the charging and reversible capacity of a lithium-ion battery is achieved.

Key words: lithium-ion batteries, carbon nanotubes, silicographite

Введение

Литий ионные аккумуляторы отличаются впечатляюще высокой плотностью энергии и высоким напряжением разомкнутой цепи. Несмотря на превосходные характеристики, существует множество проблем при разработке LIBs, одной из которых является улучшение емкости и срока службы анодных материалов.

В качестве анодного материала обычно используется графит из-за его высокой электронной проводимости, как следствие делокализованных π -связей и подходящей структуры для интеркаляции ионов лития и диффузии. Однако емкость LIBs на основе графита в качестве анодного материала может быть теоретически ограничена, поскольку ионы лития могут соединяться только с каждым вторым углеродным шестиугольником в графитовых листах. При интеркаляции лития в графит один атом лития приходится на шесть атомов углерода, т.е. LiC_6 , что приводит к ограниченной удельной емкости 372 мАч/г и наблюдаемой емкости 280-330 мАч/г в зависимости от типа используемого графита [1].

Значительное количество исследований было проведено для разработки литий-ионных аккумуляторов с высокой энергоемкостью. Кремний является наиболее перспективным анодным материалом благодаря своей высокой удельной емкости (3580 мАч/г), природному избытку, подходящему рабочему потенциалу и хорошим

показателям безопасности [2]. Однако значительное изменение объема (>300%) при литировании приводит к разрушению частиц, измельчению структуры материала и плохой собственной электронной проводимости. В связи с этим ученые сосредоточились на поиске эффективных способов преодоления проблемы увеличения объема и обеспечения электропроводности материалов на основе Si.

Электрохимические характеристики материалов на основе кремния могут быть эффективно улучшены с помощью наноструктур; в частности, сочетание кремния с другими углеродными матрицами является одним из наиболее эффективных методов. УНТ, благодаря своей уникальной структуре и свойствам, могут использоваться в качестве добавок для повышения проводимости композитов графит/кремнеграфит и уменьшения структурной деградации [3].

Экспериментальная часть

Методика приготовления суспензий УНТ

УНТ были синтезированы компанией ООО «Глобал СО» методом CVD из метана на CoMo/MgO катализаторе при температуре 900°C в течение 1-1,5 часов. УНТ отмывались от катализатора сначала в растворе соляной кислоты, затем тщательно промывались дистиллированной водой. Для исследований материал поставлялся в виде водной пасты с содержанием углеродных нанотрубок около

5%. Основные характеристики высушенных УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

Параметр	Значение
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	700-800
Истинная плотность, г/см ³	2,0
Насыпной вес, г/см ³	0,15-0,17
Средняя длина, мкм	5-20
Средний диаметр, нм	5-15
Содержание углерода, мас.%	97
Остаточная зольность, мас.%	0,8

Пасту из УНТ диспергировали в изопропиловом спирте и затем в течение 24 часов обрабатывали в проточном УЗ диспергаторе для разделения агломератов из УНТ, которые образуются на стадии синтеза. Далее суспензию отфильтровывали под вакуумом, несколько раз повторно промывая изопропиловым спиртом.

Методика приготовления анодных суспензий

В рамках исследования было изготовлено три суспензии анодного материала: 1) чистый графит, 2) чистый графит/УНТ, 3) графит/кремнеграфит/УНТ. В качестве растворителя использована смесь Н₂О и ИПС в массовом соотношении 90:10, в качестве связующего – 1,5 мас.% карбоксиметилцеллюлозы

(СМС) и 3,5 мас.% стирол-бутадиенового каучука (SBR). Содержание сухих компонентов каждой суспензии представлено в табл.2.

Для изготовления суспензии анодного материала расчетное количество СМС растворили в смеси Н₂О и ИПС, постепенно добавили расчетное количество SBR, пасты УНТ, сажи Super P-Li, графита S-360, кремнеграфита SiC, диспергировали при помощи верхнеприводной мешалки до достижения полной однородности.

Методика нанесения контрольных покрытий

Для изготовления электродного покрытия полученную суспензию нанесли на тонкую (9 мкм) медную фольгу, покрытую слоем адгезива, намазным методом при помощи ракельного ножа, высушили при температуре 170°C в течение 1 часа. На ракеle намазной установки выставлен зазор 100 мкм.

Методика испытания покрытий

Испытания проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-8 nano компании Electrochemical Instruments. Сборки заряжали и разряжали током +10/-10 мА/г гр в интервале напряжений 0.02-0.5 В. Было проведено три цикла испытания для каждой сборки. Составы сборок приведены в табл. 3.

Результаты и обсуждение

Результаты испытаний сборок, описанных в табл. 3, представлены в табл. 4 и на рис. 1-3.

Таблица 2. Содержание сухих компонентов в анодных суспензиях

№ суспензии	Содержание сухих компонентов, мас.%			
	Графит S-360	SiC	УНТ	Сажа Super P-Li
1	94	-	-	1
2	94	-	0,08	0,92
3	66	28	0,08	0,92

Таблица 3. Состав сборок

Сборка	Катод	Анод	Электролит
Графит	Li на МФ	S-360 94%	LiPF ₆ for AlShell LiB
Графит/SiC	Li на МФ	S-360 94%; УНТ 0,08%	LiPF ₆ for AlShell LiB
Графит/SiC/УНТ	Li на МФ	S-360 66%; SiC 28%; УНТ 0,08%	LiPF ₆ for AlShell LiB

Таблица 4. Сравнение емкости образцов

Сборка	Графит	Графит/SiC	Графит/SiC/УНТ
Зарядная емкость (Qзар), мАч/г	176,9	267,02	334,1
Разрядная емкость (Qраз), мАч/г	5,2	4,58	61,7
Обратимая емкость (Qобр), мАч/г (2 цикл)	151,3	219	308,1
Обратимая емкость (Qобр), мАч/г (3 цикл)	128,5	186,36	263,9

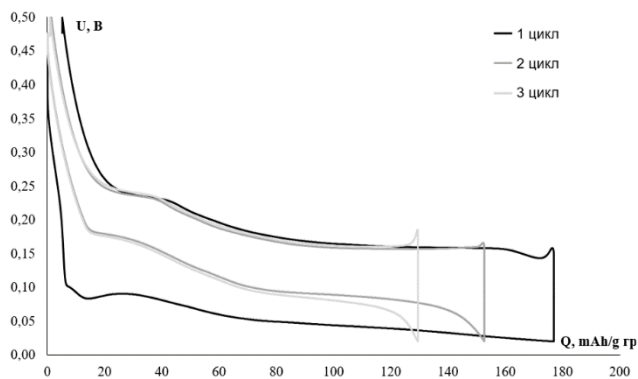


Рисунок 1. Результаты испытаний сборки «Графит».

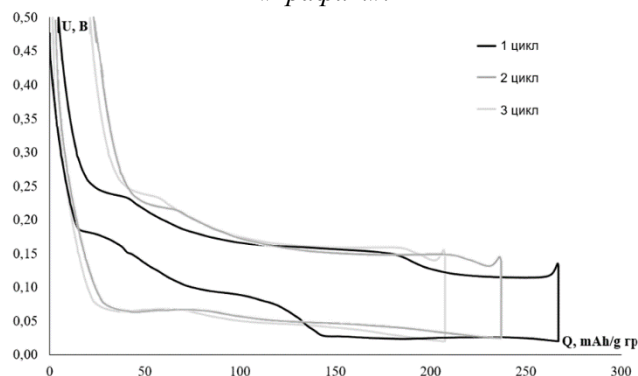


Рисунок 2. Результаты испытаний сборки «Графит/SiC»

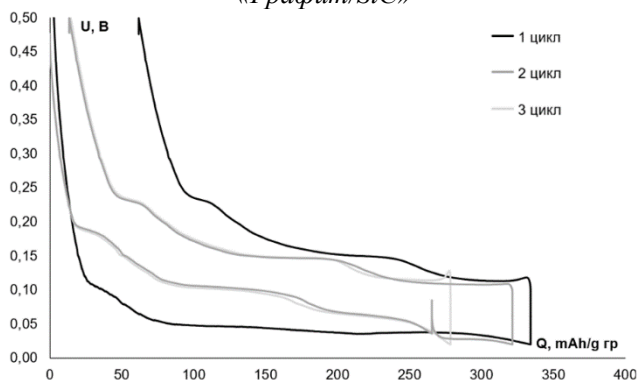


Рисунок 3. Результаты испытаний сборки «Графит/SiC/УНТ»

Из всех испытанных сборок, «Графит/SiC/УНТ» демонстрирует наиболее высокое значение зарядной емкости в первом цикле - 334,31 мАч/г и значения обратимой емкости при последующем циклировании, которые составляют 308 и 264 мАч/г на 2 и 3 цикле соответственно. Увеличение емкости испытываемого аккумулятора обусловлено добавлением в графитовую суспензию анодного материала кремния в сочетании с УНТ, где УНТ работают как взаимосвязанная проводящая сеть, а графит - как углеродный каркас, обеспечивающий структурную стабильность композита.

Список литературы

1. Ren Y. et al. Layered porous silicon encapsulated in carbon nanotube cage as ultra-stable anode for lithium-ion batteries //Chemical Engineering Journal. – 2022. – Т. 431. – С. 133982.
2. Jin Y. et al. Self-healing SEI enables full-cell cycling of a silicon-majority anode with a coulombic efficiency exceeding 99.9% //Energy & environmental science. – 2017. – Т. 10. – №. 2. – С. 580-592.
3. Yang Y. et al. Synthesis of porous Si/graphite/carbon nanotubes@ C composites as a practical high-capacity anode for lithium-ion batteries //Materials Letters. – 2017. – Т. 199. – С. 84-87.

УДК 661.13

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

Влияние добавок УНТ на свойства катодов из NCA для литий-ионных аккумуляторов

Трешкина Юлия Игоревна – аспирант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; derynsiii@gmail.com

Крюков Александр Юрьевич к.х.н., доцент кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Десятов Андрей Викторович д.т.н., профессор кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9*В настоящей работе была изготовлена катодная суспензия для электродов литий-ионного аккумулятора. В качестве активного материала использована комбинация NCA и функционализированных малослойных углеродных нанотрубок, добавляемых для обеспечения лучшей электропроводности и более эффективной защиты электрода. Продемонстрировано, что введение УНТ в суспензию катодного материала увеличивает зарядную и обратимую емкости сборки на 5%, при этом не оказывая негативного влияния на работу аккумулятора.**Ключевые слова: литий-ионные батареи, катод, углеродные нанотрубки***THE EFFECT OF CNT ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF NCA CATHODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES**

Treshkina Yu.I., Kruykov A. Yu., Desyatov A.V.

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

*In this work, a cathode suspension was made for the electrodes of a lithium-ion battery. The active material used is a combination of NCA and functionalized low-layer carbon nanotubes added to provide better electrical conductivity and more effective protection of the electrode. It has been demonstrated that the introduction of CNTs into the suspension of cathode material increases the charging and reversible capacity of the assembly by 5%, while not adversely affecting the operation of the battery.**Keywords: lithium-ion batteries, cathode, carbon nanotube***Введение**

Благодаря отличной цикличности и высокой плотности энергии, литий-ионные батареи (LIB) играют важнейшую роль в современном обществе. Как правило, анодные материалы LIB имеют низкую стоимость и относительно высокую емкость, в то время как катодные материалы имеют недостатки в виде низкой емкости и высокой стоимости.

До сих пор в большинстве коммерческих LIB в качестве анодного материала используется углеродный материал, обычно - графит, а катодный материал меняется от шпинели LiMn_2O_4 (LMO), оливина LiFePO_4 (LFP) до слоисто-структурированного материала $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{MnyO}_2$ и $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA), которые обеспечивают повышенную гравиметрическую и объемную плотность энергии, благодаря высокой удельной электрохимической емкости и высокой плотности материалов NCM или NCA [1]. Материал катода является одним из наиболее важных факторов, определяющих плотность энергии и стоимость литий-ионных батарей.

Среди разнообразных троичных слоистых металлооксидных материалов на основе Ni, именно $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) привлекает наибольшее внимание при применении в LIBs благодаря оптимальному балансу между емкостью и структурной стабильностью. Экспериментально установлено, что $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ имеет емкость до ~195 мАч/г, что выше по сравнению с LiCoO_2 (148

мАч/г), LiFePO_4 (165 мАч/г) и $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (170 мАч/г), а также высокую энергию и удельную мощность при среднем напряжении 3,7 В [2].

Углеродные нанотрубки, обладают высокой электропроводностью, хорошей структурной стабильностью, настраиваемой функциональностью поверхности и отличными механическими свойствами [3], поэтому являются многообещающим кандидатом в качестве проводящих материалов для устранения недостатков композитов NCA по сравнению с обычными углеродными добавками [4]. УНТ могут быть использованы в качестве модификатора поверхности NCA, обеспечивая электроду лучшую электропроводность и более эффективную защиту. Поэтому катод NCA/УНТ может обладать повышенной удельной емкостью и улучшенными скоростными характеристиками [5].

Экспериментальная часть**Методика приготовления суспензий УНТ**

УНТ были синтезированы компанией ООО «Глобал СО» методом CVD из метана на CoMo/MgO катализаторе при температуре 900°C в течение 1-1,5 часов. УНТ отмывались от катализатора сначала в растворе соляной кислоты, затем тщательно промывались дистиллированной водой. Для исследований материал поставлялся в виде водной пасты с содержанием углеродных нанотрубок около 5%. Основные характеристики высушенных УНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства углеродных нанотрубок (ООО «Глобал СО»)

Параметр	Значение
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	700-800
Истинная плотность, г/см ³	2,0
Насыпной вес, г/см ³	0,15-0,17
Средняя длина, мкм	5-20
Средний диаметр, нм	5-15
Содержание углерода, мас.%	97
Остаточная зольность, мас.%	0,8

Суспензии электропроводящего материала были изготовлены из пасты углеродных нанотрубок влажностью 95%, производства компании «Глобал СО». Пасту из УНТ диспергировали в изопропиловом спирте и затем в течение 24 часов обрабатывали в проточном УЗ диспергаторе для разделения агломератов из УНТ, которые образуются на стадии синтеза. Далее суспензию отфильтровывали под вакуумом, несколько раз промывали небольшими количествами N-метилпирролидона для замены растворителя. Для определения влагосодержания промытой пасты углеродных нанотрубок навеску материала массой 1г сушили в сушильном шкафу в течение 4-х часов при температуре 150°C. Влагосодержание промытой пасты 96,5%.

Для изготовления электропроводящей суспензии УНТ в качестве связующего использовался поливинилиденфторид (PVDF), в качестве растворителя N-метилпирролидон. Концентрация связующего 2%, содержание углеродных нанотрубок в суспензии 0,4%.

Растворение рассчитанного количества поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне произведено с помощью магнитной мешалки. После полного растворения связующего в растворителе к суспензии было добавлено рассчитанное количество пасты УНТ, суспензия перемешана вручную и оставлена на магнитной мешалке на несколько часов.

На последнем этапе полученную дисперсию диспергировали с помощью рожкового УЗ диспергатора в течение 30 минут для достижения более высокой однородности.

Методика приготовления катодной суспензии NCA

В рамках исследования было изготовлено две суспензии катодного материала NCA и NCA/УНТ. Для приготовления катодной суспензии 96,8 мас.% активного материала, 1,1 мас.% сажи Super P-Li, 0,1 мас.% УНТ и 2 мас.% связующего поливинилиденфторида (PVDF) были растворены в N-метилпирролидоне. На последнем этапе полученную суспензию диспергировали с помощью рожкового УЗ диспергатора в течение 15 минут для достижения более высокой однородности.

Методика нанесения контрольных покрытий

Для изготовления электродного покрытия полученные суспензии нанесли на тонкую (14 мкм) алюминиевую фольгу, покрытую слоем адгезива, намазным методом при помощи ракельного ножа, высушили при температуре 140°C в течение 1 часа. На ракеле намазной установки выставлен зазор 100 мкм.

Методика испытания покрытий

Испытания проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-8 nano компании Electrochemical Instruments. Сборки заряжали и разряжали током +10/-10 мА/г NCA в широком интервале напряжений 4.2-3.0 В. Составы сборок приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

Режимы тестирования и зарядно-разрядные характеристики сборок NCA и NCA/УНТ приведены в табл. 3. Результаты испытаний сборки NCA/УНТ, представлены на рис. 1.

Таблица 2. Составы сборок

Сборка	Катод	Анод	Электролит	M(кат.масс.)
NCA	NCA 96,8%; сажа 1,2%; pvdf 2%	Li-металл	LiPF ₆ for AlShell LiB	1,192
NCA/УНТ	NCA 96,8%; УНТ 0,1%; сажа 1,1%; pvdf 2%	Li-металл	LiPF ₆ for AlShell LiB	1,184

Таблица 3. Режимы тестирования и зарядно-разрядные характеристики сборок

Сборка	Номер цикла	I(зар), mA/Umax, В	I(раз), mA/Umin, В	Q(заряд), mAh/g ч. nca	Q(разряд), mAh/g ч. nca
NCA	1	11/4,2	11/3,0	194	167
	2	11/4,2	11/3,0	178	172
	3	11/4,2	11/3,0	175	172,7
NCA/УНТ	1	11/4,2	11/3,01	204,4	177,2
	2	11/4,2	11/3,0	188,8	183,1
	3	11/4,2	11/3,0	186,9	184,6

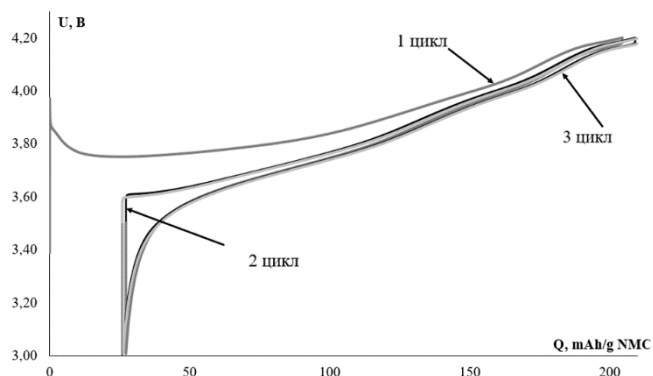


Рисунок 1. Результаты испытаний сборки NCA/УНТ

На первом цикле зарядная емкость ЛИА с Li-анодом и NCA- и NCA/УНТ-катодом составила 194 и 204,4 мАч/г NCA соответственно. Необратимая емкость 1-го цикла для каждой сборки составила 27 мАч/г NCA. Обратимая емкость сборки NCA/УНТ в следующих циклах испытания составила 183-185 мАч/г NCA, сборки NCA – 172-173 мАч/г NCA. Энергетический КПД сборок - 99%. Таким образом введение УНТ в суспензию катодного материала увеличивает как зарядную, так обратимую емкости

сборки на 5%, при этом не оказывая негативного влияния на работу аккумулятора.

Список литературы

1. Chen Y. et al. The challenges, solutions and development of high energy Ni-rich NCM/NCA LiB cathode materials //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1347. – №. 1. – С. 012012.
2. Purwanto A. et al. NCA cathode material: Synthesis methods and performance enhancement efforts //Materials Research Express. – 2018. – Т. 5. – №. 12. – С. 122001.
3. Kim J. H. et al. Perspective on carbon nanotubes as conducting agent in lithium-ion batteries: the status and future challenges //Carbon Letters. – 2023. – С. 1-9.
4. Zhang L., Fu J., Zhang C. Mechanical composite of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /carbon nanotubes with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries //Nanoscale research letters. – 2017. – Т. 12. – №. 1. – С. 1-7.
5. Yu J. et al. Carbon nanotubes coating on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ as cathode materials for lithium battery //Int. J. Electrochem. Sci. – 2017. – Т. 12. – С. 11892-11903.

УДК 577.115

Тухватулина Э.В., Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

Исследование процесса формирования липосом на основе яичного лецитина, полученного в качестве побочного продукта при извлечении иммуноглобулина Y из желтка яиц сельскохозяйственной птицы

Тухватулина Эмилия Валерьевна – студент бакалавриата группы Э-36 кафедры биотехнологии; emiliya16012003@gmail.com.

Юдина Алеся Николаевна – аспирант 1 курса кафедры биотехнологии; a.n.yudina@yandex.ru.

Красноштанова Алла Альбертовна – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии; aak28@yandex.ru.

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

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

В статье исследована возможность применения лецитина, полученного в качестве сопутствующего продукта процесса извлечения иммуноглобулинов из желтка яиц сельскохозяйственной птицы. Установлены наилучшие условия получения липосом на его основе инъекционным способом. Методом лазерного светорассеяния получены данные по размерам и ζ -потенциалу липосом. Методом микроскопии доказана однородность формообразования получаемых липосом.

Ключевые слова: липосомы, лецитин, фосфолипиды, инъекционный метод

Investigation of formation process of liposomes based on egg lecithin obtained as a by-product during the IgY isolation from poultry yolk

Tukhvatulina E.V., Yudina A.N., Krasnoshtanova A.A.

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

The article discusses the possibility of using lecithin obtained as a by-product of the process of extracting immunoglobulins from the yolk of poultry eggs. The best conditions for obtaining liposomes based on it by injection have been established. The size and ζ -potential of liposomes were determined by laser light scattering. The homogeneity of liposome formation was determined by microscopy.

Key words: liposomes, lecithin, phospholipids, liposome-injectable method.

Введение

Таргетная доставка биологически активных веществ с помощью наночастиц и различных композиций на их основе является перспективным направлением биотехнологии. Наиболее часто используемые наночастицы в настоящее время – липосомы.

Поскольку лечебная доза многих лекарственных препаратов токсична, а в ряде других случаев препараты могут терять свою активность под действием инактивирующих агентов при введении в организм, то включение в липосомы может значительно повысить их терапевтическую активность, главным образом, благодаря тому, что во-первых, препарат, находящийся в липосоме, защищен ее мембраной от действия неблагоприятных факторов, а во-вторых, – та же мембрана не позволяет токсичному препарату превысить допустимую концентрацию в биологических жидкостях организма. Способность таких частиц солубилизировать вещества в воде, защищать их от неблагоприятных факторов среды и высвобождать эти вещества в нужное время и предсказуемым образом может быть использована в технологических процессах пищевой промышленности [1]. Липосомы также используются как фармацевтические носители противоопухолевых препаратов, они позволяют доставлять лекарство непосредственно к злокачественной клетке без повреждения нормальной ткани [2]. Они же задействованы в качестве иммуностимулятора в производстве липосомальных

вакцин от вирусов крупного рогатого скота, применение которых способствует увеличению титра антител к вирусам [3]. Кроме того, липосомальные везикулы давно нашли прикладной аспект в косметологии при изготовлении лечебно-профилактических препаратов для кожи. Так, липосомосодержащие мягкие лекарственные формы – крема, гели, пасты – по сравнению с традиционными обладают большей проникающей способностью к коже и, следовательно, являются более доступными для живых клеток [4].

Липосомы представляют собой везикулы на основе фосфолипидов. Основная роль фосфолипидов в клетке – структурные компоненты мембран. По своему химическому строению они относятся к группе так называемых амфифильных соединений, молекулы которых состоят из двух частей: полярной головки и неполярного хвоста. Благодаря такой структуре фосфолипидные молекулы могут самопроизвольно образовывать мембраны, которые представляют собой липидные бислои. Стремление максимально ограничить контакт неполярных цепей липида с водой приводит к тому, что бислои при его достаточной протяженности замыкаются сам на себя, образуя полые оболочечные структуры [1].

Липидный бислой липосомальной мембраны обладает прочностью и гибкостью, что позволяет сохранять целостность липосомы при различных повреждающих действиях, восстанавливать свою структуру даже при возникновении структурных дефектов. Гибкость липидного слоя мембраны липосом

придает им высокую пластичность и способность менять форму и размеры. Эффективность действия липосом обеспечивается не только их биологическими свойствами, но и наноразмерами липосом [5].

В качестве материала для изготовления липосом широко используются лецитины растительного и животного происхождения, 1,2-дистероил-sn-глицеро-3-фосфоэтанол-амин-N-карбонил- [метокси(полиэтиленгликоль)-2000], холестерин, фосфатидилсерин, сфингомиелин [6]. Именно поэтому в рамках данного исследования в качестве еще одного субстрата для изготовления липосом был выбран яичный лецитин, полученный как побочный продукт в ходе выделения иммуноглобулина Y из яичного желтка [7, 8]. Таким образом, цель данного исследования – установить возможность применения данного материала для изготовления липосом, пригодных для перорального введения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран яичный лецитин, полученный из липидно-протеинового желточного остатка как побочный продукт при выделении иммуноглобулина Y из желтка яиц сельскохозяйственной птицы [7]. Согласно Патенту РФ 2022127532/10(060362) образовавшийся после замораживания-оттаивания матрикс подвергали экстрагированию с применением классических растворителей – спирта и ацетона – с целью получения липидной фракции, состоящей преимущественно из фосфолипидов. Руководствуясь малой растворимостью фосфолипидов в ацетоне, к липидно-протеиновому матриксу добавляли ацетон в 6-кратном объеме, чтобы таким образом экстрагировать любые липоподобные компоненты, за исключением лецитиновых. Далее осадок смешивали с 96%-м этиловым спиртом, нагретым до 60°C, в соотношении 1:5. Образовавшийся маточный раствор упаривали в 5-10 раз и добавляли эквивалентный объем воды к полученному концентрату для осаждения лецитина. В результате был получен плотный осадок желтого цвета.

Для выделенного лецитина были определены йодное число (ЙЧ), кислотное число (КЧ), перекисное

число (ПЧ) согласно стандартным методикам [9]. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Установленные числовые показатели КЧ, ПЧ и ЙЧ для полученного лецитина

№	Числовые показатели	Результаты	Стандартные значения по требованиям ФС
1	Йодное число, % I ₂	55,1	64,85 ±0,48
2	Кислотное число, мг КОН/г	19,0	22,48 ±0,71
3	Перекисное число, ммоль активного кислорода/г	2,8	не более 10,0

Исходя из представленных значений, можно сделать вывод о том, что полученный лецитин по свойствам схож с коммерческим.

Далее лецитин был использован в качестве исходного материала для получения липосом инъекционным способом. Данный метод отличается простотой по сравнению с другими известными приемами получения липосом [10]. Он позволяет контролировать размер формируемых липосом путем регулирования концентрации фосфолипидных компонентов, природы растворителя, температуры водной среды и скорости перемешивания.

Предварительно растворенные в этиловом спирте фосфолипиды в концентрации от 1 до 50 мМ вводили в фосфатный буфер с рН 7,5 таким образом, чтобы объемного содержания спирта в растворах составляло 10, 15 и 20 об. %. Таким образом, концентрация лецитина и объемная доля спирта в пробах варьировались в соответствии с таблицей 2.

Методом лазерного светорассеяния были определены размеры липосом и дзета-потенциал частиц. Из полученных результатов следует, что наилучшими условиями образования однослойных везикул являются 20-40 мМ спиртовой раствор яичного лецитина и объемное содержание этанола в фосфатном буфере, рН 7,5, 15 об. %.

Таблица 2. Влияние концентрации яичного лецитина и объемного содержания этилового спирта на размер и ζ-потенциал липосом

№ пробы	Концентрация лецитина, мМ	Объемная доля спирта, %	Размер, мкм	ζ-потенциал , мВ
1	1	10	7,8±0,4	37±2
2	2	10	9,5±0,5	37±2
3	3	10	12,2±0,6	36±2
4	4	10	10,8±0,5	35±2
5	5	10	9,6±0,5	35±2
6	10	10	9,0±0,5	34±2
7	20	10	8,4±0,4	34±2
8	30	10	7,2±0,4	33±2
9	40	10	6,4±0,3	31±2

№ пробы	Концентрация лецитина, мМ	Объемная доля спирта, %	Размер, мкм	$ \zeta\text{-потенциал} $, мВ
10	50	10	5,7±0,3	31±2
11	1	15	4,8±0,2	40±2
12	2	15	5,2±0,3	39±2
13	3	15	6,9±0,3	37±2
14	4	15	7,8±0,4	36±2
15	5	15	8,1±0,4	30±2
16	10	15	7,2±0,4	34±2
17	20	15	6,4±0,3	33±2
18	30	15	6,0±0,3	32±2
19	40	15	5,6±0,3	31±2
20	50	15	4,8±0,2	30±2
21	1	20	2,8±0,1	44±2
22	2	20	3,1±0,2	42±2
23	3	20	3,6±0,2	38±2
24	4	20	3,9±0,2	37±2
25	5	20	5,2±0,3	35±2
26	10	20	5,9±0,3	33±2
27	20	20	6,1±0,3	32±2
28	30	20	5,4±0,3	30±2
29	40	20	4,5±0,2	28±1
30	50	20	3,6±0,2	27±1

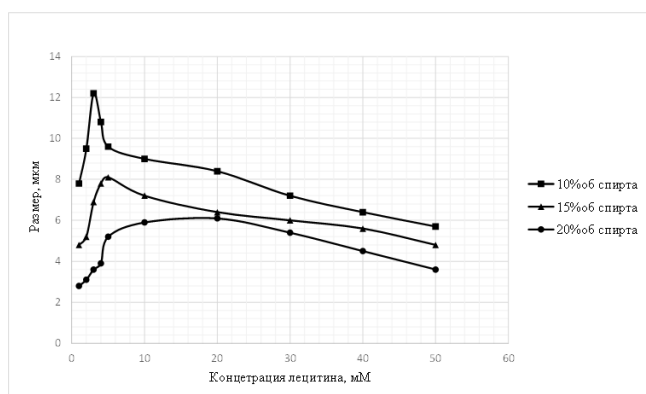


Рисунок 1. Зависимость размера липосом от концентрации лецитина и объемного содержания этилового спирта

Для данного липосомального раствора производили микроскопирование, подготовив препарат «раздавленная капля» из полученной эмульсии, при увеличении 40×10 . Полученные результаты представлены на рисунке 2.

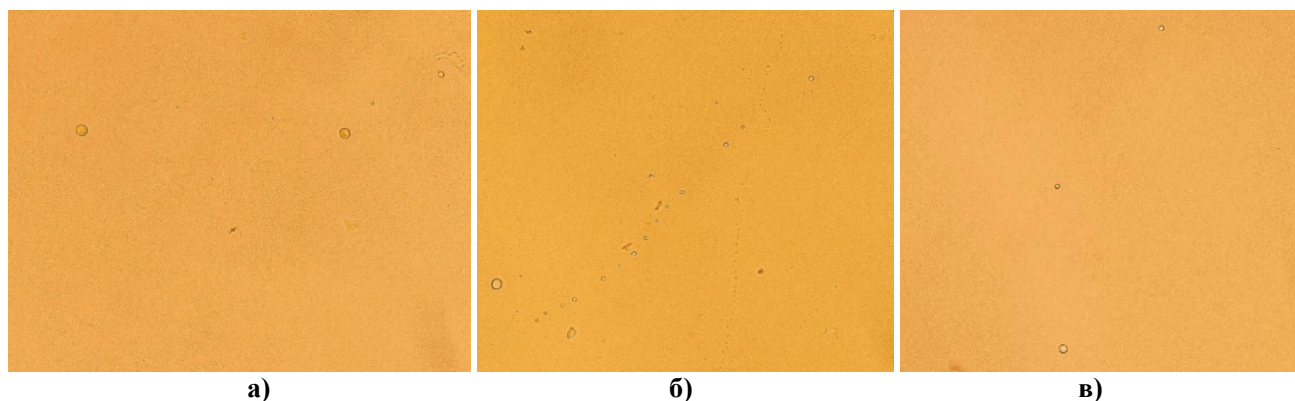


Рисунок 2. Результаты микроскопии липосом на основе яичного лецитина с объемным содержанием этанола 15%. Концентрации вносимого лецитина: а) 20 мМ; б) 30 мМ; в) 40 мМ..

Наличие однослойных везикул на микрофотографиях показывает применимость инъекционного метода в условиях 20-40 мМ раствора яичного лецитина при объемном содержании спирта 15 об. %.

Заключение

Доказана возможность применения желточного остатка в качестве материала для изготовления липосом, пригодных для перорального введения. Методом лазерного светорассеяния определены наилучшие условия формирования липосом инъекционным способом – 20-40 мМ спиртовой раствора лецитина и объемное содержание этанола в фосфатном буфере, pH 7,5, 15 об. %.

Список литературы

1. Барсуков А.И. Липосомы /А.И. Барсуков// Соросовский образовательный журнал - 1998.- №10.- С. 2-9.
2. Левачева И. С. Направленная доставка противоопухолевых препаратов липосомами/ Левачева И. С., Барышникова М. А. // Российский биотерапевтический журнал. 2012. №2.
3. Магдеева Э. А. Биологические свойства инактивированной липосомальной вакцины против инфекционного ринотрахеита и парагриппа-3 крупного рогатого скота: дис. ... канд. вет. наук: 06.02.02. - ФГБОУ ВПО Казанская государственная академия ветеринарной медицины имени Н.Э. Баумана, 2017. – 117 с.

4. Носенко М.А. Совершенствование биотехнологии конструирования липосомальных лечебно-профилактических косметических средств: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.23. - Ставрополь, 2004. – 148 с.

5. Кожанова К.К. Липосомы – системы направленной доставки БАВ / Кожанова К.К., Жетерова С.К., Великая Т.В. // Вестник КазНМУ. - 2014. - №5.

6. Deshpande S. Mechanical Division of Cell-Sized Liposomes / S. Deshpande, W.K. Spoelstra, M. van Doorn, J. Kerssemakers, C. Dekker // ACS nano. – 2018. – Vol. 12, No. 3. – pp. 2560-2568.

7. Юдина, А. Н. Исследование процесса переработки полупродуктов липидной и белковой природы, полученных в результате селективного выделения иммуноглобулинов (IgY) из желтка яиц сельскохозяйственной птицы / А. Н. Юдина, А. А. Красноштанова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 12(247). – С. 168-170. – EDN ZJKCKW.

8. Патент Российская Федерация, МПК А23J7/00 (2006.01). Способ получения яичного лецитина из липидно-протеинового желточного остатка: 2022127532/10(060362) заявл. 24.10.2022 / Юдина А.Н., Красноштанова А.А.

9. ГОСТ 32052-2013. Добавки пищевые. Лецитины. Е322. Общие сведения.

10. Магдеева Э. А. Выделение липосом из яичного лецитина // Ученые записки КГАВМ им. Н.Э. Баумана. 2015. №1.

УДК 579.22, 579.66

Харченко Н.В., Побережный Д.Ю., Калёнов С.В., Сачавский А.А., Белов А.А., Сорокин В.В., Складнев Д.А.

Изучение синтеза наночастиц серебра метилотрофными бактериями, выделенными из различных природных источников

Харченко Нина Витальевна – студентка 4-го курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии;

Побережный Даниил Юрьевич – аспирант кафедры биотехнологии, d.poberezhniy1@gmail.com;

Калёнов Сергей Владимирович – д.т.н., профессор кафедры биотехнологии;

Сачавский Александр Александрович – аспирант кафедры биотехнологии;

Белов Алексей Алексеевич – д.т.н., профессор кафедры биотехнологии;

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

Сорокин Владимир Владиславович, с.н.с., ЦКП UNIQEM

ФГУ «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН», Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, дом 33, строение 2.

Складнев Дмитрий Анатольевич, д.т.н., профессор лаборатории выживаемости микроорганизмов;

ФГУ «Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН», Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, дом 33, строение 2.

Проведен скрининг метилотрофных микроорганизмов, способных синтезировать стабильные длительное время наночастицы серебра. Среди выделенных десятков культур Rhodococcus erythropolis, Sinorhizobium fredii, Rhizobium pisi способны эффективно синтезировать наночастицы серебра. Для наиболее перспективного продуцента наночастиц серебра – бактерий Rhodococcus erythropolis показано влияние температуры и освещенности на скорость биосинтеза наночастиц, показано влияние отдельных компонентов питательной среды на их выход. Показано, что синтезированные наночастицы серебра способны подавлять рост патогенных микроорганизмов.

Ключевые слова: наночастицы серебра, «зеленый синтез» наночастиц, метилотрофные бактерии, оптимизация культивирования

STUDY OF THE SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES BY METHYLOTROPHIC BACTERIA ISOLATED FROM VARIOUS NATURAL SOURCES

Kharchenko N.V., Poberezhniy D.Y., Kalenov S.V., Sachavski A.A., Belov A.A., Sorokin V.V., Skladnev D.A.

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

² Research Center of Biotechnology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Screening of methylotrophic microorganisms capable of synthesizing long-term stable silver nanoparticles was carried out. Among isolated dozens of cultures Rhodococcus erythropolis, Sinorhizobium fredii, Rhizobium pisi are able to efficiently synthesize silver nanoparticles. For the most promising producer of silver nanoparticles, Rhodococcus erythropolis, the effect of temperature and illumination on the rate of nanoparticle biosynthesis is shown, and the effect of individual components of the nutrient medium on their yield is shown. It has been shown that the synthesized silver nanoparticles are able to suppress the growth of pathogenic microorganisms.

Keywords: silver nanoparticles methylotrophic bacteria, green synthesis of nanoparticles, optimization of cultivation

Введение

В настоящее время возобновился интерес к наночастицам металлов, и, прежде всего, к наночастицам серебра, из-за возрастающей резистентности бактерий к антибиотикам и потребности в новых биоцидах для борьбы с больничными инфекциями. Физико-химические методы получения наночастиц серебра обладают рядом недостатков, среди которых особо можно выделить использование токсичных агентов [1,2]. «Зеленый синтез» наночастиц серебра осуществляют с использованием растительных экстрактов и микроорганизмов [3,4,5]. Наночастицы серебра, полученные с использованием микроорганизмов, являются важными продуктами биотехнологии, чья востребованность на рынке определяется их широким спектром антимикробной активности [3].

Микробный синтез, как показывает практика, может обеспечивать высокий выход устойчивых наночастиц серебра, поэтому актуальны работы, направленные на поиск эффективных их продуцентов. Синтез наночастиц на непищевых субстратах и синтетических питательных средах недостаточно изучен и может быть интересен с точки зрения экономики. В этом плане C₁-соединения являются одним из перспективных субстратов для микробного синтеза наночастиц серебра.

Метилотрофные бактерии, использующие в качестве источника углерода и энергии одноуглеродные, или C₁-соединения, находят применение в биотехнологии [6] и могут потреблять целый спектр субстратов, включая метанол, формальдегид, метиламин, дихлорметан и некоторые другие C₁-соединения [7,8]. Интерес к метилотрофам возрастает из-за активного исследования путей

метаболизма метанола. Субстраты для метилотрофов представляют собой обширную группу соединений, являющихся отходами производств или находящимися в большом количестве в виде природных ископаемых.

Болота, активный ил, карстовые пещеры, места выхода природного газа и сопутствующего газа нефтяных месторождений, ризосфера растений являются местами поиска сложившихся устойчивых природных сообществ метано-/метилотрофов.

В настоящей работе рассмотрен биосинтез устойчивых серебряных наночастиц метилотрофными бактериями, которые были выделены из спектра природных источников, включая пещеры, ризосферу растений, болота. Целью исследования являлся поиск среди выделенных культур метилотрофов эффективных продуцентов устойчивых наночастиц серебра и исследование влияния условий культивирования и компонентов питательной среды на выход наночастиц серебра.

Экспериментальная часть

Для выделения метилотрофных продуцентов наночастиц серебра были отобраны образцы из различных источников: пещер, прикорневых систем растений, сточных вод, болот. Было исследовано около 30 чистых и смешанных культур на способность к биосинтезу стабильных наночастиц серебра. Отобран ряд перспективных продуцентов (Табл.1).

Таблица 1. Культуры, способные к биосинтезу наночастиц серебра.

Изолят	Характеристика образца	Место отбора
1 (5.2)	Иловая взвесь	Пойма р. Яуза, парк Лосиный остов
2 (jjj)	Иловая взвесь	Пойма р. Яуза, парк Лосиный остов
3 (П7)	Образцы грунта и мха с валунов	Грот, расположенный в районе оз. Рица
4 (С7)	Грунт	Прикорневая зона сосны на берегу моря

Первичное тестирование метилотрофных бактерий, формирующих наночастицы серебра, проводилось несколькими способами. В первом случае, в процессе выделения микроорганизмов, материал колонии с чашек Петри вносили в пробирки с раствором нитрата серебра AgNO_3 с концентрацией 50 мг Ag^+ /л. Во втором случае проводилось культивирование изолятов на планшетах и колбах на среде «П» с последующим внесением раствора нитрата серебра с концентрацией 50 мг Ag^+ /л.

Для культивирования метилотрофных бактерий использовали среду «П» следующего состава (компоненты приведены на 1 л): CH_3OH (95%) - 6,00 мл, KNO_3 - 1,00 г, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,20 г, CaCl_2 - 0,02 г, K_2HPO_4 - 0,70 г, Na_2HPO_4 - 0,92 г. Раствор микроэлементов для среды «П» вносился в количестве 1 мл/л и был следующего состава (компоненты приведены на 1 л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 0,10 мг, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 2,00 мг, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 0,10 мг, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 0,03 мг, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,20 мг, Na_2EDTA - 5,00 мг, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,03 мг, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 0,02 мг. Накопительные и чистые бактериальные культуры выращивали в колбах объемом 250 мл на термостатируемом шейкере Minitron Infors-NT при 150 об/мин и 30 °С в течение 1-3 суток. Выделение индивидуальных микроорганизмов проводили методами Коха и источающего штриха.

Идентификация микроорганизмов с помощью 16S рРНК-анализа показала, что культуры 1 и 2 являются актиномицетами *Rhodococcus erythropolis*, культура 3 – *Sinorhizobium fredii*, культура 4 – *Rhizobium pisi*.

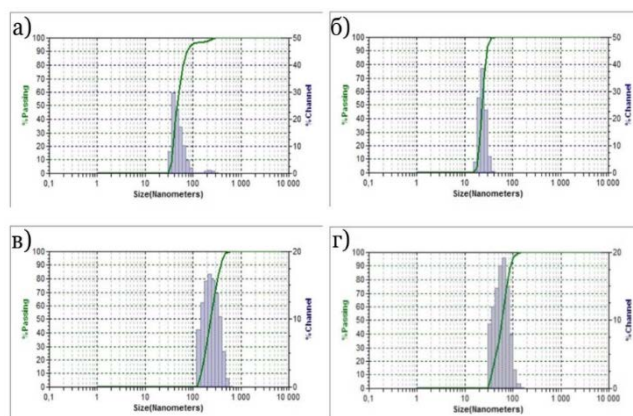


Рисунок 1. Размеры наночастиц серебра, синтезируемых культурами: а) 3(П7); б) 1(5.2); в) 4(С7); г) 2(jjj)

Методом динамического рассеяния (DLS) был определен размер наночастиц серебра продуцируемых исследуемыми микроорганизмами. Отделение наночастиц от биомассы проводили с использованием центрифуги Eppendorf Centrifuge 5810R (Eppendorf, Германия) в течение 15 минут при 7000 об/мин, после чего отбиралось примерно 2 мл супернатанта с наночастицами серебра для анализа на лазерном анализаторе Nanotracs Ultra 253 (Microtrac, США). Следует отметить, что биогенные наночастицы включают ядро и стабилизирующую внешнюю органическую оболочку. Распределение наночастиц по размерам (с учетом оболочки) приведено на рисунке 1. Исследовали культуры из различных природных источников (Табл. 1). Результаты отображены на рисунке 1.

Полученные результаты демонстрируют, что клетки *R. erythropolis* (культура 1) продуцирует более монодисперсные наночастицы по сравнению с другими рассмотренными продуцентами.

Наночастицы других продуцентов характеризуются большими размерами и их вариативностью, ввиду чего культура 1 была выбрана для дальнейшего исследования влияния условий культивирования и компонентов ростовой среды на процесс биосинтеза наночастиц серебра.

Для исследования влияния интенсивности освещения и температуры на продолжительность процесса биосинтеза наночастиц бактериями *R. erythropolis* процесс производился при освещенности 200-4500 Лк и 22-55 °С. Количественная оценка накопления наночастиц в среде осуществлялась спектрофотометрически на приборе Shimadzu UV-260. Было установлено, что с ростом температуры и освещенности скорость биосинтеза возрастает: при освещенности 4500 Лк и температуре 55 °С нарастание пика, соответствующего наночастицам

серебра ($\lambda=390-420$ нм, в зависимости от размеров наночастиц) наблюдалось спустя 2 часа после инициации процесса биосинтеза, в то время как при температуре 22-28 °С и освещенности 500 Лк синтез мог продолжаться более 6 часов.

Сравнительный анализ характеристик серебряных наночастиц, продуцируемых культурами клеток *R. erythropolis*, выращенными на метанольных средах разного состава, свидетельствует о сильном влиянии на процесс биосинтеза природы и концентраций отдельных компонентов питательных сред, в частности микроэлементов и витаминов. Для определения характера влияния разных концентраций источников Fe, Mo, Zn, Mn и витаминов биотина и тиамина на выход наночастиц был спланирован эксперимент по методу Плакетта-Бермана для 11 факторов и 12 опытов.

Таблица 2. Факторы и соответствующие им значения уровней варьирования

№	Фактор/форма		Значение		Единицы измерения
			-	+	
1	Fe (z_1)	FeSO ₄ · 7H ₂ O	0,2	2	мг/л
2	Биотин (z_2)		0	0,2	мг/л
3	Мнимый фактор (z_3)		min	max	
4	Mo (z_4)	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0	0,1	мг/л
5	Мнимый фактор (z_5)		min	max	
6	Zn (z_6)	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0	2	мг/л
7	Мнимый фактор (z_7)		min	max	
8	Мнимый фактор (z_8)		min	max	
9	Mn (z_9)	MnSO ₄ · 5H ₂ O	0	2,5	мг/л
10	Тиамин (z_{10})		0	0,5	мг/л
11	Мнимый фактор (z_{11})		min	max	

Таблица 3. Матрица планирования эксперимента с полученными результатами

№	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	x ₇	x ₈	x ₉	x ₁₀	x ₁₁	Abs _{КС}	Abs _{КЖ}
1	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	0,36	0,291
2	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	0,384	0,302
3	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	0,335	0,283
4	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	+	0,32	0,267
5	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	0,467	0,331
6	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	0,333	0,275
7	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	0,191	0,214
8	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	0,482	0,39
9	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	0,242	0,261
10	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	-	0,257	0,157
11	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+	+	0,365	0,326
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,432	0,396

Уровни варьирования факторов и матрица планирования эксперимента с полученными результатами приведены в Табл. 2 и 3. Синтез наночастиц осуществлялся как клеточными суспензиями (КС), так и бесклеточными культуральными жидкостями (КЖ). Выход наночастиц оценивался по максимальному значению спектра (Abs) поглощения в диапазоне длин волн от 350 до 450 нм.

В результате обработки полученных данных [9] было установлено, что значимое влияние на биосинтез наночастиц серебра КС и КЖ оказывают цинк и марганец, и железо, цинк и марганец соответственно. Влияние молибдена, биотина и тиамин в исследуемом концентрационном диапазоне следует принять незначительным. На основе экспериментальных данных были получены следующие уравнения регрессии:

$$y_{Abs_{КС}} = 0,471 - 0,071 Zn - 0,049 Mn;$$

$$F(2;9) = 55,06; p.value < 10^{-5}; R^2 = 0,924.$$

$$y_{Abs_{КЖ}} = 0,415 - 0,023 Fe - 0,056 Zn - 0,035 Mn;$$

$$F(3;8) = 22,92; p.value < 2,8 \cdot 10^{-4}; R^2 = 0,896.$$

Полученные регрессионные модели являются адекватными и с высокой точностью описывают экспериментальные данные. Исходя из представленных уравнений, можно сделать вывод о необходимости минимизации концентраций солей железа, цинка и марганца в ростовых средах для увеличения выхода наночастиц серебра.

Исследование бактерицидных свойств серебряных наночастиц культур 1 и 2 (*R. erythropolis*) производилось диско-диффузионным методом [10]. В качестве положительного контроля был использован водный раствор $AgNO_3$. Тестируемые растворы наночастиц доводились до концентраций 50, 25, 10, 5 мг/л по серебру и наносились на диски фильтровальной бумаги. Наночастицы, синтезированные с использованием культур 1 и 2, демонстрировали бактерицидную активность, сопоставимую с активностью $AgNO_3$ в отношении культур *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Заключение

Были выделены факультативно метилотрофные бактерии *Rhodococcus erythropolis*, *Sinorhizobium fredii* и *Rhizobium pisi* – перспективные продуценты наночастиц серебра, произведена характеристика размеров синтезируемых наночастиц. Культура 1 (*R. erythropolis*) отличается высокой степенью монодисперсности продуцируемых наночастиц. На примере культуры 1 показано положительное влияние повышенных температур и освещенности на скорость биосинтеза наночастиц. Установлено, что для выбранной культуры большая скорость синтеза

достигается при температуре 55 °С и освещенности 4500 Лк. Показано, что железо, цинк и марганец оказывают значимое влияние на образование наночастиц культурой 1 (*R. erythropolis*): большой выход наночастиц наблюдается при пониженных концентрациях солей этих элементов в ростовой среде. Оценка оптимальных концентрационных диапазонов солей микроэлементов требует дальнейшего изучения. Показано бактерицидное действие наночастиц серебра культур 1,2 (*R. erythropolis*) в отношении *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Список литературы

- 1 Кизнер В. Г., Стрельцов М. В., Новопашин С. А. Способ синтеза наночастиц металлов осаждением на пористый углеродный материал. – 2019.
2. AbuDalo M. A. et al. Synthesis of silver nanoparticles using a modified Tollens' method in conjunction with phytochemicals and assessment of their antimicrobial activity //PeerJ. – 2019. – Т. 7. – С. e6413.
3. Tortella G. R. et al. Silver nanoparticles: Toxicity in model organisms as an overview of its hazard for human health and the environment //Journal of hazardous materials. – 2020. – Т. 390. – С. 121974.
4. Bhuyar P. et al. Synthesis of silver nanoparticles using marine macroalgae *Padina* sp. and its antibacterial activity towards pathogenic bacteria //Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. – 2020. – Т. 9. – С. 1-15.
5. Guilger-Casagrande M., Lima R. Synthesis of silver nanoparticles mediated by fungi: a review //Frontiers in bioengineering and biotechnology. – 2019. – Т. 7. – С. 287.
6. Leak D. J. Methyloprophs, industrial applications // Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis, and Bioremediation. - 1999. – P. 2844.
7. Yurimoto H., Kato N., Sakai Y. Assimilation, dissimilation, and detoxification of formaldehyde, a central metabolic intermediate of methyloprophic metabolism //The Chemical Record. – 2005. – Т. 5. – №. 6. – С. 367-375.
8. Chistoserdova L. Methyloprophs in natural habitats: current insights through metagenomics // Applied Microbiology and Biotechnology. - 2015. – V. 14, P. 5763–5779.
9. Измерения. Статистическая обработка результатов пассивного и активного экспериментов в биотехнологии / Гордиенко М.Г., Д. Баурин Д.В., Кареткин Б.А. [и др.] – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - 109 с.
10. МУК 4.2.1890 – 04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания [Текст]. Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. 2004. 91 с.

УДК 577.112.083

Худолеева М.С., Красноштанова А.А.

Исследование процесса выделения проламиновой фракции белка из ржаной муки

Худолеева Мария Сергеевна – студент бакалавриата 3-го курса группы Э-36 кафедры биотехнологии и промышленной экологии; Khudoleeva002@gmail.com.

Красноштанова Алла Альбертовна – д.х.н., профессор кафедры биотехнологии;

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

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

В статье рассмотрен способ выделения проламинов из ржаной муки сорта обдирная. Подобраны условия экстракции – гидромодуль экстрагента, температура и продолжительность процесса.

Ключевые слова: проламины, белки, ржаная мука, экстракция

The research of the process of prolamins isolation from peeled rye flour

Khudoleeva M.S., Krasnoshtanova A.A.

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

The article discusses a method for isolating prolamins from peeled rye flour. As a result of the study the conditions of extraction (hydromodulus, temperature and time) were selected.

Key words: prolamins, protein, rye flour, extraction

Введение

Большое значение для получения продуктов питания современного человека имеет такая сельскохозяйственная культура как рожь. Точно родина дикого предка этого злака не известна, предположительно – это Юго-Западная и Центральная Азия. Будучи более морозоустойчивой, рожь хорошо прижилась в холодных регионах. Есть предположение, что о существовании этого злака люди узнали случайно, засевая поля пшеницей, засоренной зернами ржи, которая первоначально считалась сорняком. Но именно благодаря большей морозостойкости рожь смогла выжить в регионах со сложными климатическими условиями [1].

Зерно ржи содержит богатейший спектр питательных веществ: белки, углеводы, минеральные элементы, витамины, ненасыщенные жирные кислоты, биологически активные вещества и пищевые волокна.

Содержание белка в зерне ржи несколько меньше, чем в пшенице, однако он богаче по аминокислотному составу и, следовательно более полноценен с биологической точки зрения. Белок зерна ржи содержит больше таких незаменимых аминокислот, как лизин, аргинин, треонин, метионин, валин и цистин [2].

В большинстве зерен злаковых содержится 7–16% белков; они традиционно подразделяются на глютеины, которые относятся к структурным и биологически активным белкам, и проламины (пролин-обогащенные запасные белки эндосперма семян злаков). Проламины содержатся в зерне и муке преимущественно в виде относительно простых и небольших молекул. Проламины пшеницы называют глиадином, ржи – секалином, ячменя – гордеином, овса – авенином, кукурузы – зеином, пшеница – кафирином, риса – оризином [1].

Зерно ржи может быть подвержено глубокой переработке и за счет более сбалансированного аминокислотного состава, чем у пшеницы и ячменя,

белковые концентраты, полученные на ее основе, могут служить эффективными добавками, повышающими биологическую ценность пищевых продуктов [3].

Тем не менее, именно проламины являются причиной развития у людей целиакии, выражающейся в непереносимости белка клейковины некоторых злаковых - глютена, в состав которого входят проламины и глютеины. Высокое содержание пролина и глутамина в этих белках оказывает токсическое действие на больного, вызывая нарушения кишечного пищеварения. В связи с этим проводятся исследования, связанные с разработкой безглютеновой диеты или созданием продуктов с пониженным содержанием глютена [4]. Безглютеновые диеты могут привести к дефициту некоторых нутриентов, необходимых организму человека. Поэтому ведутся разработки белковых гидролизатов, не вызывающих иммунного ответа. Использование таких гидролизатов в пищевой промышленности для создания продуктов питания со сниженной аллергенностью позволит улучшить качество жизни людей, страдающих аллергическими реакциями на глютен [5]. Содержание проламинов в пшенице, ржи и ячмене может достигать 30-40% [6].

Кроме того, использование аллергенных молекул в качестве специфичного диагностикума является современным перспективным направлением и обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным использованием экстрактов аллергенов [7].

Таким образом, целью данной работы является извлечение проламиновой фракции белка из ржаной муки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в работе использовали ржаную хлебопекарную обдирную муку Макфа, содержащую 8,9 г белков, 1,7 г жиров и 61,8 г углеводов на 100 г продукта.

Содержание сырого протеина в исходной муке определяли методом Кьельдаля, которое составило 10,6% от массы муки, что близко к известному из литературы [8].

Из литературы известно, что для экстракции проламинов из растительной муки используют этиловый спирт, поскольку они хорошо растворимы в 70% растворе этанола.

Предварительно была предпринята попытка очистки муки от крахмала путем отмывки ее дистиллированной водой для повышения

эффективности последующей экстракции белка. Для этого смешивали муку с дистиллированной водой в соотношении 1:10. Наличие крахмала в надосадочной жидкости проверяли с использованием качественной реакции с йодом. Однако в результате пяти последовательных отмывок интенсивность окрашивания не снижалась (рис. 1). Поэтому был сделан вывод о неэффективности такой предобработки, поскольку она приводит к увеличению продолжительности технологического цикла и увеличению объема сточных вод.



Рисунок 1. – Результаты проверки на наличие крахмала в надосадочной жидкости в ходе пяти последовательных отмывок.

Поэтому далее были проведены исследования по подбору условий экстракции проламинов - гидромодуля, температуры, времени экстракции. Первым этапом в подборе условий экстракции стал выбор гидромодуля экстрагента. Соотношение мука: спирт варьировали от 1:2 до 1:10. Пробы выдерживали в термостате при температуре 50°C в течение 1,5 часов. Содержание проэкстрагированных проламинов определяли с помощью микробиуретового метода [9]. В результате было установлено, что наибольшее количество белка экстрагируется при восьмикратном и более разведении. Содержание белка в пробе при данных условиях экстракции составляет 3,2% от массы сырого протеина в муке. Полученные результаты представлены на рисунке 2. Поэтому наилучшим было выбрано соотношение мука:этиловый спирт 1:8.

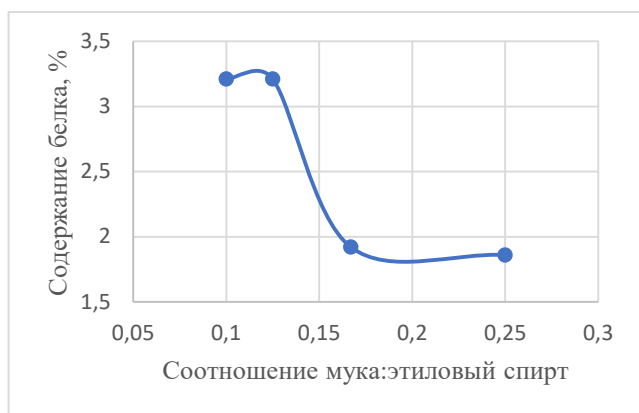


Рисунок 2. – Зависимость выхода проламинов от объемного соотношения мука:этиловый спирт.

Следующим этапом был подбор температуры экстракции. Навески 0,5 г муки смешивали с 4 мл

этанола выдерживались в термостате 1,5 ч при температурах 40°C, 50°C и 60°C. Содержание проэкстрагированных проламинов определяли с помощью микробиуретового метода. В результате было установлено, что наибольшее количество белка экстрагируется при температуре 50°C и составляет 3,2% от массы муки. Полученные результаты представлены на рисунке 3. При дальнейшем повышении температуры выход белка снижается, что может быть обусловлено его деструкцией.

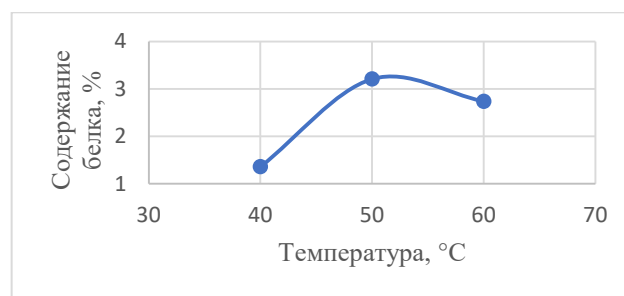


Рисунок 3. – Зависимость выхода проламинов от температуры экстракции.

Завершающим этапом стал подбор времени экстракции. Навески 0,5 г муки суспендировали в 4 мл этанола и выдерживали в термостате при 50°C в течение 1, 1,5, 2, 2,5 часов. Содержание проэкстрагированных проламинов определялось с помощью микробиуретового метода. В результате было установлено, что наибольшее количество белка экстрагируется при термостатировании в течение 1,5 часов, в дальнейшем наблюдается резкое снижение выхода белка вследствие его деструкции. Содержание белка в пробе при данных условиях экстракции составляет 3,2% от массы сырого протеина. Полученные результаты представлены на рисунке 3.



Рисунок 3. - Динамика выхода проламинов в процессе их экстракции из ржаной муки.

Заключение

Таким образом, были подобраны условия для экстракции белков-проламинов из ржаной муки сорта обдирная: температура 50°C, гидромодуль 70%-го раствора этилового спирта – 8, продолжительность процесса - 1,5 часа. Но тем не менее данные условия позволяют экстрагировать очень малую долю белка по сравнению с теоретически возможной – примерно 10%. Поэтому дальнейшие работы будут направлены на поиск оптимальных условий для выделения проламинов и также на другие возможные направления глубокой переработки ржаной муки.

Список литературы

1. Бельмер С., Хавкин А. Непереносимость глютена и показания к безглютеновой диете // Русский врач. 2011. Р. 17–25.
2. Сысуев В. А., Кедрова Л. И., Лаптева Н. К., Уткина Е. И., Вянянен М., Никулина Т. Н. В зерне ржи основа здоровья человека // Достижения науки и техники АПК. 2012. №6. .
3. Андреев Николай Руфеевич, Лукин Николай Дмитриевич, Папахин Александр Алексеевич Глубокая переработка зерна озимой ржи // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2014. №6 (43).
4. Лазарева Татьяна Станиславовна Целиакия у детей и подростков // ВСП. 2008. №4.
5. Протеолиз проламинов пшеницы-путь к повышению безопасности продуктов питания для людей чувствительных к глютену / Ю. А. Борщева, Е. Н. Соколова, Н. А. Фурсова [и др.] // Актуальные вопросы нутрициологии, биотехнологии и безопасности пищи: материалы Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием, Москва, 12–13 октября 2017 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, 2017.
6. Захарова И. Н., Боровик Т. Э., Рославцева Е. А., Андрюхина Е. А., Дмитриева Ю. А., Дзедисова Ф. С. Целиакия у детей: современные подходы к лечению // МС. 2011. №9-10.
7. Клиническое значение и свойства пищевых аллергенов / О. С. Федорова, М. М. Федотова, Л. М. Огородова [и др.] // Российский аллергологический журнал. – 2017. – Т. 14, № 6. – С. 59-68. – EDN YRHTNH.
8. Лукин Н. Д., Лapidус Т. В., Бородинa З. М. Создание продуктов функционального назначения на основе биоконверсии ржаной муки //Аграрная наука Евро-северо-востока. – 2011. – №. 1. – С. 27-32.
9. Белодед А.В., Луценко Н.Г., Панфилов В.И. Химия биологически активных соединений. Практикум: учеб. пособие. Издательство РХТУ, 2017.

УДК 543.31

Цветков А.С., Буймова С.А., Бубнов А.Г., Буймов С.Д.

Контроль химического состава питьевой воды из различных источников на территории города Иваново

Цветков Александр Сергеевич – студент магистратуры группы 127 кафедры промышленной экологии; alextsvet5@gmail.com.

Буймова Светлана Александровна – к.х.н., доцент кафедры промышленной экологии;

Бубнов Андрей Германович – д.х.н., профессор кафедры промышленной экологии;

Буймов Станислав Дмитриевич – учащийся МБОУ СШ № 28, г. Иваново

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

Россия, Иваново, 153000, пр. Шереметевский, 7.

В статье рассмотрены результаты проведенного химического анализа проб воды из родников, вендинговых аппаратов и водозаборных колонок, определены негативные последствия для организма при употреблении питьевой воды данного качества и даны рекомендации для потребителей и поставщиков.

Ключевые слова: питьевая вода, химический анализ, загрязнители, качество.

Control of the chemical composition of drinking water from various sources in the city of Ivanovo

Tsvetkov A.S., Buymova S.A., Bubnov A.G., Buimov S.D.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation

The article discusses the results of the chemical analysis of water samples from springs, vending machines and water pumps, determines the negative consequences for the body when drinking this quality of drinking water, and gives recommendations for consumers and suppliers.

Keywords: drinking water, chemical analysis, pollutants, quality.

Введение

Вода покрывает 70 % поверхности планеты, и многие люди считают, что её достаточно. Однако сегодня нехватка пресной воды достигла серьёзных масштабов. Только 3 % водных ресурсов Земли являются пресной водой, и две трети из них скрыты в замерзших ледниках или непригодны для использования. Человечество исчерпывает запасы пресной воды, что приводит к антисанитарии и проблемам со здоровьем. Именно поэтому важно следить за состоянием источников питьевого водоснабжения и качеством используемой воды.

В г. Иваново наиболее доступными источниками получения питьевой воды являются водозаборные колонки, установленные на улицах в частном секторе, вендинговые аппараты по продаже воды на розлив в тару потребителя и родники. В отличие от родников, количество которых составляет 2 на территории города, гидранты (более 135) и водоматы (более 150) распространены повсеместно в шаговой доступности. В колонки вода поставляется по централизованной системе водоснабжения, пройдя предварительную очистку, а в вендинговые аппараты при помощи специализированных цистерн – из артезианских скважин. Перед продажей поставляемая артезианская вода проходит химический и микробиологический анализ и необходимую водоподготовку (ультрафиолетовое обеззараживание, озонирование, обратноосмотическую очистку). Поэтому целью работы являлись анализ и оценка состояния питьевой воды из различных источников с применением физико-химических методов.

Экспериментальная часть

В работе проводился химический анализ образцов артезианских, родниковых и водопроводных вод с

использованием физико-химических методов. Для анализа были отобраны:

- образцы артезианской воды из 5 вендинговых аппаратов торговых марок «Родник здоровья. Природная артезианская вода» («РЗ») и «Природный источник. Чистая артезианская вода» («ПИ»);

- образцы водопроводной воды из вендингового аппарата торговой марки «Источник здоровья. Чистая вода» («ИЗ»);

- образцы воды из 2 родников, расположенных в черте города;

- образцы водопроводной воды из 24 водозаборных колонок централизованного водоснабжения в различных частях города (рис. 1).

Пробы воды из водоматов отбирались в холодный и тёплый периоды с 2021 по 2023 гг.; из родников – в 2021-2022 гг. ежемесячно; из водозаборных колонок – в 2022-2023 гг. поквартально. Отметим, что качество питьевой воды из водопроводной сети и вендинговых аппаратов контролируется аккредитованной лабораторией АО «Водоканал» г. Иваново и поставщиками артезианской воды соответственно, что подтверждено протоколами лабораторных испытаний, находящихся в свободном доступе на официальных сайтах и корпусах водоматов.

Состояние исследуемых образцов анализировалось с помощью физико-химических исследований для определения загрязняющих веществ в отобранных образцах. Отбор проб проводился в соответствии с действующей нормативной документацией. Контроль качества воды осуществлялся согласно утвержденного перечня [1].



Рис. 1. Расположение водозаборных колонок на карте г. Иваново

Определение показателей качества питьевой воды происходило с использованием гравиметрического,

фотометрического (в частности, фотоэлектроколориметрического), титриметрического, потенциометрического методов анализа, а также с применением атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

В исследованных источниках наблюдалось превышение нормативных требований по показателям качества: жёсткость, Mn^{2+} и $Fe_{общ}$. Усреднённые годовые значения определяемых показателей представлены в таблице ниже. Предельно допустимые концентрации вышеперечисленных критериев составляют 7 мг-экв/л, 0,1 мг/л и 0,3 мг/л соответственно. В таблице представлены загрязнители, величина которых за определяемый период превышала допустимое значение ПДК. Отметим, что помимо перечисленных критериев наблюдалось повышенное содержание компонентов, таких как синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) и NO_3^- в образцах, отобранных из родников, а также вкуса/привкуса и $P_{общ}$ в пробах воды, отобранных из водонапорных колонок централизованного водоснабжения.

Таблица. Результаты химического анализа проб питьевой воды из различных источников

Критерий, ед. измерения	Год	Объект исследования					
		Родник № 1	Родник № 2	Колонки	«РЗ»	«ПИ»	«ИЗ»
Жёсткость, мг-экв/л	2021	8,56 (1,2ПДК)	3,68 (0,5ПДК)	–	0,54 (0,1ПДК)	0,51 (0,1ПДК)	0,38 (0,1ПДК)
	2022	7,63 (1,1ПДК)	3,32 (0,5ПДК)	4,5 (0,64ПДК)	2,84 (0,4ПДК)	1,44 (0,2ПДК)	1,41 (0,2ПДК)
	2023	–	–	4,5 (0,64ПДК)	2,5 (0,36ПДК)	1,48 (0,2ПДК)	2,9 (0,4ПДК)
Mn^{2+} , мг/л	2021	0,01 (0,1ПДК)	0,008 (0,1ПДК)	–	–	0,02 (0,2ПДК)	0,006 (0,06ПДК)
	2022	0,006 (0,1ПДК)	0,009 (0,1ПДК)	0,06 (0,6ПДК)	0,014 (0,14ПДК)	0,01 (0,1ПДК)	0,035 (0,35ПДК)
	2023	–	–	0,11 (1,1ПДК)	0,11 (1,1ПДК)	0,18 (1,8ПДК)	0,07 (0,7ПДК)
$Fe_{общ}$, мг/л	2021	0,12 (0,4ПДК)	0,06 (0,2ПДК)	–	0,43 (1,43ПДК)	0,36 (1,2ПДК)	0,45 (1,5ПДК)
	2022	0,07 (0,3ПДК)	0,05 (0,2ПДК)	0,31 (1,03ПДК)	0,46 (1,53ПДК)	0,26 (0,9ПДК)	0,12 (0,4ПДК)
	2023	–	–	0,3 (1ПДК)	0,12 (0,4ПДК)	0,14 (0,5ПДК)	–

Результаты, полученные нами в ходе химического анализа, превышают значения, представленные на корпусах вендинговых аппаратов и официальном сайте АО «Водоканал» г. Иваново. Помимо указанных выше показателей, для водоматов наблюдается повышенное содержание ионов Cl^- и SO_4^{2-} относительно данных, представленных в протоколах лабораторных испытаний для вендинговых аппаратов торговой марки «ПИ».

Анализируя данные, полученные в ходе проведения химического анализа можно выделить следующие основные моменты:

1. Наиболее часто в отобранных пробах из водозаборных колонок и вендинговых аппаратов

наблюдается превышение по содержанию соединений $Fe_{общ}$;

2. Повышенное содержание Mn^{2+} зафиксировано только в большинстве проб из вендинговых аппаратов торговых марок «РЗ» и «ПИ» и в пробах воды из колонок;

3. Повышенная жёсткость воды на всем протяжении наблюдения установлена в пробе воды из родника №1, относящегося к городскому бассейну г. Иваново;

4. Наиболее безвредной с точки зрения химического состава является питьевая вода из родника №2, находящегося на территории парка культуры и отдыха «Харинка» г. Иваново;

4. Наиболее неблагоприятной для употребления является питьевая вода из водозаборных колонок централизованной системы водоснабжения г. Иваново и из водомата торговой марки «РЗ».

Классическими примерами негативных последствий от употребления воды с повышенной жёсткостью являются зуд кожи головы, за счет разрушения естественной жировой плёнки, перхоть, выпадение волос, возрастает риск возникновения мочекаменной болезни, снижение моторики желудка и, как следствие, накопление солей в организме, заболевание суставов (артрит и полиартрит) [2]. При хроническом отравлении марганцем в перинатальный период происходит усиление процесса гемолиза эритроцитов, усугубляется протекание физиологической желтухи, происходит ингибирование одной из стадий утилизации билирубина. Накопление марганца в организме может привести к болезни Паркинсона, увеличению числа болезней костно-мышечной и мочеполовой систем, осложнений беременности и родов [3]. Растворенное железо повышенной концентрации сушит кожу, нередко становится причиной развития дерматитов, аллергических реакций, способствует возникновению болезней почек и печени, способствует увеличению риска инфарктов и повреждения тканей при инсультах [4].

При регулярном употреблении питьевой воды из вендингового аппарата торговой марки «ПИ» обуславливает опасность развития заболеваний печени и почек, центральной нервной системы (ЦНС), системы крови и эндокринной системы за счет повышенного содержания Cl^- [5] и раздражение слизистых оболочек, проявление слабительного эффекта при расстройстве желудочно-кишечного тракта при повышенном содержании SO_4^{2-} [6].

Значительно снизить содержание вышеперечисленных компонентов в домашних условиях в питьевой воде помогают термическая обработка и использование фильтров-кувшинов, в которых происходит сорбционная очистка. Для больших объёмов воды (для вендинговых аппаратов и водопроводных сетей) рекомендована установка дополнительных обратноосмотических, проточных сорбционных фильтров, умягчителей и обезжелезивателей.

Заключение

1) оценка состояния вод из различных источников с применением физико-химических методов анализа показала наличие в воде поллютантов, которые могут негативно влиять на состояние сердечно-сосудистой, половой и покровной систем организмов;

2) результаты проведенных исследований показывают необходимость применения доочистки питьевой воды в домашних условиях перед употреблением в пищу;

3) сравнительная характеристика результатов показывает, что наиболее безопасной с точки зрения химического состава является вода из родника №2, расположенного в парке культуры и отдыха «Харинка», территориально расположенного на окраине г. Иваново;

4) полученные результаты могут быть полезны для представителей водоканала г. Иваново и компаний, реализующих работу вендинговых аппаратов различных торговых марок.

Список литературы

1. СанПиН 2.1.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания : издание официальное : утвержден Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 28.01.2021 : введен 01.03.2021.

2. Лыгин, С.А. Показатели жёсткости воды в естественных и искусственных источниках воды Балтачевского района деревни Кунтугушево / С.А. Лыгин, Г.А. Ахметгалиева, Р.И. Лыгина // Естественные и математические науки в современном мире. – 2014. – №19. – С. 95-103.

3. Кайсарова, Н.А. Оценка риска неканцерогенных эффектов для населения от длительного воздействия марганца при пероральном поступлении с питьевой водой / Н.А. Кайсарова, Л.В. Худошина // Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2013. – №2-3 (52). – С. 47-49.

4. Мисюрина, А.Д. Содержание железа в питьевой воде центрального водоснабжения города Муром и его влияние на здоровье человека / А.Д. Мисюрина // Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2016. – №11-2. – С. 170-171.

5. Землянова, М.А. Биохимические маркерные показатели негативных эффектов у детей при воздействии хлорорганических соединений с питьевой водой / М.А. Землянова, О.В. Пустовалова, Д.Л. Мазунина, А.С. Сбоев // Гигиена и санитария. – 2016. – №95(1) – С. 97-101.

6. Кострова, Ю.С. Оценка риска здоровью населения Рязанской области, связанная с загрязнением питьевой воды / Ю.С. Кострова, Н.В. Ефремов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – №12 (126). – С. 1-8.

УДК: 663.18

Чаленко М.А., Новиков Г.В., Барашина В.Р., Епишкина Ю.М., Хромова Н.Ю., Шакир И.В., Панфилов В.И.

Влияние ферментативной обработки растительного сырья на продукцию бактериоцинов лактобактериями

Чаленко Марина Андреевна – студент магистратуры группы МЭ-12 кафедры биотехнологии; mar.chalenko@yandex.ru

Новиков Георгий Валерьевич – студент бакалавриата группы Э-45 кафедры биотехнологии;

Барашина Валерия Романовна - студент магистратуры группы МЭ-12 кафедры биотехнологии;

Епишкина Юлия Михайловна – аспирант группы АС-110 кафедры биотехнологии;

Хромова Наталья Юрьевна – к.т.н., доцент кафедры биотехнологии;

Шакир Ирина Васильевна – к.т.н., профессор кафедры биотехнологии;

Панфилов Виктор Иванович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой биотехнологии;

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

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

*В статье проведено исследование влияния предварительной обработки ржаных отрубей, как единственного компонента питательной среды, различными субстрат-специфичными ферментными препаратами на рост штамма *Lactobacillus acidophilus* B-2105 и продукцию бактериоцинов методом диффузии в агар против тест-штаммов рода *Bacillus*. Установлено, что предварительная обработка суспензий ржаных отрубей протеолитическим препаратом стимулирует синтез бактериоцинов лактобактериями при культивировании в энзиматических гидролизатах.*

Ключевые слова: лактобактерии, бактериоцины, антимикробные пептиды, ферментативный гидролиз, ржаные отруби.

THE EFFECT OF ENZYMATIC PROCESSING OF PLANT RAW MATERIALS ON THE PRODUCTION OF BACTERIOCINS OF LACTIC ACID BACTERIA

Chalenko M.A., Novikov G.V., Barashina V.R., Epishkina J.M., Khromova N.Yu., Shakir I.V., Panfilov V.I.

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

*The article investigates the effect of pretreatment of rye bran, as the only component of the nutrient medium, with various substrate-specific enzyme agents on the growth of the *Lactobacillus acidophilus* B-2105 strain and the production of bacteriocins by diffusion into agar against test strains of the genus *Bacillus*. It was found that the pretreatment of rye bran suspensions with a proteolytic preparation stimulates the synthesis of bacteriocins by lactobacilli during cultivation in enzymatic hydrolysates.*

Key words: lactic acid bacteria, bacteriocins, antimicrobial peptides, enzymatic hydrolysis, rye bran.

Введение

На протяжении многих лет антагонистическое действие молочнокислых бактерий связывали только с их способностью продуцировать кислоты. Результаты недавних исследований показали, что лактобактерии также способны синтезировать антимикробные пептиды [1]. Они получили название бактериоцины – вещества белковой природы, обладающие антимикробным действием. Данные метаболиты способны воздействовать на клетки бактерий, грибов, дрожжей и вирусы [2-4]. Основными механизмами действия бактериоцинов являются нарушение целостности цитоплазматической мембраны и нарушение трансмембранного потенциала клетки-мишени [5,6], блокирование вирусных рецепторов [7] и способность влиять на синтез белка в клетке [8]. Благодаря широкому спектру антимикробной активности и низкому риску развития микробной резистентности, их применение для разработки новых методов консервирования продуктов питания, а также в качестве альтернативы классическим антибиотикам является перспективным [9-11]. Однако в промышленности находит применение лишь малая часть изученных антимикробных пептидов.

Производство бактериоцинов на промышленном уровне требует устранения таких факторов как высокая стоимость сырья, разработка доступных и эффективных методов выделения и очистки, а также повышение выхода целевого компонента. Поэтому в последнее время одним из направлений многих исследований является поиск альтернативных сред для культивирования бактериоциногенных штаммов лактобактерий. Использование синтетических сред экономически непривлекательно в рамках масштабирования производства из-за высокой стоимости компонентов. Растительное сырье является возобновляемым природным ресурсом, который может успешно применяться в биотехнологии для микробиологической конверсии, в том числе для производства бактериоцинов [12]. На синтез антимикробных пептидов влияют такие факторы, как продолжительность и условия культивирования (температура, pH, наличие в среде источников азота и углерода). Повышение стоимости производства связано в первую очередь с дорогостоящими источниками азота и витаминов, такими как дрожжевой экстракт и пептон [13]. Были проведены исследования, результаты которых показали, что продукты переработки

растительного сырья являются подходящим субстратом для культивирования бактериоциногенных штаммов лактобактерий [14]. Однако для культивирования на растительном сырье необходимо проводить его предварительную обработку, чтобы повысить доступность ростовых компонентов. Одним из способов обработки является ферментативный гидролиз, который имеет ряд преимуществ: повышает доступность питательных веществ и обеспечивает образование гораздо меньшего количества побочных продуктов, в том числе ингибиторов роста, благодаря более мягким условиям проведения.

Таким образом, целью работы являлось изучение влияния ферментативной обработки ржаных отрубей, как единственного компонента питательной среды, на продукцию бактериоцинов молочнокислыми бактериями.

Экспериментальная часть

В качестве микробных объектов исследований использовали штамм-продуцент бактериоцинов *Lactobacillus acidophilus* В-2105 [14] и тест-штаммы *Bacillus megaterium* В3750, *Bacillus coagulans* В4521, *Bacillus pumilus* В12413 и *Bacillus cereus* В8076, полученные из Национального биоресурсного центра Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» (ВКПМ, Москва, Россия).

Для получения инокулята штамм лактобактерий культивировали в стандартной среде MRS в течение 18 часов при 37°C, а тест-штаммы – в L-бульоне в течение 24 часов при 37°C.

В качестве растительного сырья использовали ржаные отруби ООО «Продуктовая Аптека» (Саратов, Россия). Для получения гидролизатов ржаные отруби ресуспендировали в дистиллированной воде в соотношении 1:20 и обрабатывали ферментными препаратами (ФП) с различной субстратной специфичностью. В первом случае гидролизат получали путем обработки суспензии ржаных отрубей препаратом целлюлолитического действия Cellic HTec 2 (АО «Novozymes A/S», Дания) в дозировке 12,5% от содержания сухого вещества (СВ) в субстрате при pH 5,0 и температуре 50 °C в течение 90 мин. Во втором случае гидролизат получали при последовательной обработке суспензии ржаных отрубей протеолитическим препаратом Protex 40E («Дженекор Даниско», Бельгия) в дозировке 2% от содержания белка в сырье при pH 8,6 и

температуре 60 °C в течение 90 мин и препаратом Cellic HTec 2. В третьем случае суспензию ржаных отрубей обрабатывали ферментным препаратом амилолитического действия Duozyme (АО «Novozymes A/S», Дания) при оптимальных условиях: дозировка 1 % от содержания СВ, при температуре 60°C, pH 5,5. В четвертом случае гидролизат ржаных отрубей получали при последовательной обработке суспензии ржаных отрубей ФП Duozyme и Protex 40E.

Для изучения влияния ферментативной обработки суспензии ржаных отрубей на бактериоциногенную активность штамма *L. acidophilus* В-2105 культивирование проводили в гидролизатах при температуре 37 °C в течение 28 ч в статических условиях с исследованием антимикробного действия нейтрализованных супернатантов культуральной жидкости (НСКЖ) на 24 и 28 ч роста (t) против тестовых культур методом диффузии в агар [15]. Бесклеточные супернатанты получали путем центрифугирования клеточной суспензии на центрифуге Eppendorf 5810R (Eppendorf, Германия) при 8000 об./мин в течение 10 минут при температуре 12 °C, доводили pH раствором NaOH (2,5%) до значения pH 7,0 во избежание ингибирования роста тест-штаммов кислотами и стерилизовали путем фильтрации через мембранные фильтры с размером пор 0,22 мкм (TANVI, Китай).

Сравнительная оценка численности лактобактерий после культивирования *L. acidophilus* В-2105 в ферментативных гидролизатах на основе ржаных отрубей показала, что наименьшее количество жизнеспособных клеток лактобактерий наблюдалось при ферментации в гидролизатах, полученных при последовательной обработке препаратами Duozyme и Protex 40E, а также отдельно препаратом Duozyme. Численность клеток лактобактерий на 24 ч роста в гидролизате ржаных отрубей, полученного с применением ферментного препарата Cellic HTec 2, составила $7,6 \times 10^8$ КОЕ/мл. Наилучшими показателями роста обладала суспензия, полученная с применением ферментных препаратов Cellic HTec 2 и Protex 40E. Численность лактобактерий составила $8,3 \times 10^8$ КОЕ/мл спустя 24 часа культивирования.

Результаты определения антимикробной активности НСКЖ, полученных при культивировании *L. acidophilus* В-2105 в ферментативных гидролизатах ржаных отрубей, показаны в таблице 1.

Таблица 1. Оценка антимикробной активности НСКЖ, полученных при культивировании *L. acidophilus* В-2105 в различных ферментативных гидролизатах ржаных отрубей

Гидролизаты ржаных отрубей, полученные при обработке ФП	t, ч	Диаметр зоны угнетения роста тест-штамма, мм			
		В-3750	В-4521	В-8076	В-12413
Cellic HTec 2	24 ч	н/о	н/о	н/о	н/о
	28 ч	18	16	н/о	7
Duozyme	24 ч	н/о	н/о	н/о	н/о
	28 ч	18	20	н/о	14
Cellic HTec 2 + Protex 40E	24 ч	18	20	н/о	н/о
	28 ч	16	20	н/о	13
Duozyme + Protex 40E	24 ч	16	20	н/о	н/о
	28 ч	18	20	н/о	14
Контроль (метронидазол)		22	14	12	13

Примечание: н/о – не обнаружено.

По результатам исследования была обнаружена антимикробная активность против представителей р. *Bacillus* преимущественно у нейтрализованных бесклеточных супернатантов, полученных на 28 час культивирования лактобактерий в ферментативных гидролизатах ржаных отрубей. При сравнении диаметра зон подавления роста тестовых культур больших различий между НСКЖ в зависимости от обработки суспензий ржаных отрубей ферментными препаратами с различной субстратной специфичностью не наблюдали. Однако для штамма В-3750 и В-4521 было характерно наличие антимикробной активности также на 24 ч при культивировании на гидролизатах, полученных при дополнительной обработке протеолитическим ФП Protex 40E.

Заключение

Использование ржаных отрубей в качестве основного компонента питательных сред, как единственного источника ростовых веществ, для культивирования бактериоциногенных штаммов лактобактерий – перспективный путь снижения затрат на производство бактериоцинов. В настоящей работе было исследовано влияние предварительной обработки суспензии ржаных отрубей различными субстрат-специфичными ферментными препаратами на рост и бактериоциногенную активность штамма *L. acidophilus* В-2105. Наибольшие зоны подавления роста тест - штаммов наблюдали при использовании бесклеточного супернатанта *L. acidophilus* В-2105, полученного после культивирования в суспензиях ржаных отрубей, обработанных ферментными препаратами Cellic НТес 2 + Protex 40E и Duozyme + Protex 40E. Применение данных ферментных препаратов для предварительной обработки суспензий ржаных отрубей также оказало положительное влияние на рост лактобактерий. В отношении тестового штамма *B. megaterium* В3750 и *B. coagulans* В4521 наблюдали проявление антимикробной активности уже на 24 ч культивирования, что вероятно было связано с наличием дополнительной предварительной обработки суспензии ржаных отрубей протеолитическим препаратом. Дальнейшая работа будет направлена на исследование влияния условий культивирования лактобактерий на их бактериоциногенность в условиях многопараметрической оптимизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 211900367).

Список литературы

1. Simons A., Alhanout K., Duval R. E. Bacteriocins, antimicrobial peptides from bacterial origin: overview of their biology and their impact against multidrug-resistant bacteria // *Microorganisms*. – 2020. – Vol. 8. – №. 5. – P. 639.
2. Prasad S. V. et al. Expression and function of host defense peptides at inflammation sites // *International journal of molecular sciences*. – 2019. – Vol. 21. – №. 1. – P. 104.
3. Quintal-Bojórquez N., Segura-Campos M. R. Bioactive peptides as therapeutic adjuvants for cancer // *Nutrition and Cancer*. – 2021. – Vol. 73. – №. 8. – P. 1309-1321.
4. Weiß E., Kretschmer D. Formyl-peptide receptors in infection, inflammation, and cancer // *Trends in immunology*. – 2018. – Vol. 39. – №. 10. – P. 815-829.
5. Rendueles C. et al. Combined use of bacteriocins and bacteriophages as food biopreservatives. A review // *International Journal of Food Microbiology*. – 2022. – Vol. 368. – P. 109611.
6. Qiao Y. et al. Effect of bacteriocin-producing *Pediococcus acidilactici* strains on the immune system and intestinal flora of normal mice // *Food Science and Human Wellness*. – 2022. – Vol. 11. – №. 2. – P. 238-246.
7. Aqeela Y. et al. Determination of biopreservative effects of bacteriocins isolated from lactic acid producing bacteria against food spoiling fungi // *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*. – 2015. – Vol. 4. – №. 2. – P. 88-96.
8. Абдуллаева Н. Ф. Современные представления о механизме действия бактериоцинов молочнокислых бактерий (обзор) // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. – 2014. – №. 10.
9. Зимица М. И. и др. Определение оптимальных условий культивирования для синтеза бактериоцинов штаммами *Bacillus endopheticus* и *Bacillus licheniformis* и изучение их стабильности // *Техника и технология пищевых производств*. – 2016. – Т. 43. – №. 4. – С. 22-29.
10. Носкова С. Ю., Шевченко М. А., Сухих С. А. Актуальность выделения, изучения свойств и синтеза новых антибактериальных и фунгицидных антибиотиков, образуемых молочнокислыми бактериями // *Экологические аспекты глобального взаимодействия живых систем*. – 2020. – С. 44-45.
11. Ким М. И., Дышлюк Л. С. Актуальность создания биоконсерванта для пищевой промышленности на основе экстремофильных микроорганизмов // *Пищевые инновации и биотехнологии*. – 2021. – С. 425-426.
12. Болтовский В. С. Ферментативный гидролиз растительного сырья: состояние и перспективы // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*. – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 502-512.
13. Abbasiliasi S. et al. Fermentation factors influencing the production of bacteriocins by lactic acid bacteria: a review // *Rsc Advances*. – 2017. – Vol. 7. – №. 47. – P. 29395-29420.
14. Epishkina J. M. et al. Evaluation of Rye Bran Enzymatic Hydrolysate Effect on Gene Expression and Bacteriocinogenic Activity of Lactic Acid Bacteria // *Fermentation*. – 2022. – Vol. 8. – №. 12. – P. 752.
15. Стоянова Л. Г., Устюгова Е. А., Нетрусов А. И. Антимикробные метаболиты молочнокислых бактерий: разнообразие и свойства (обзор) // *Прикладная биохимия и микробиология*. – 2012. – Т. 48. – №. 3. – С. 259-259.

УДК 661.183.2

Чернов Н.С., Курилкин А.А.

Кинетика адсорбции и термической десорбции ацетона и изопропанола на силикагеле

Чернов Никита Сергеевич – студент бакалавриата группы Э-41 кафедры промышленной экологии; chernov.n_s@mail.ru.

Курилкин Александр Александрович – к.т.н., старший преподаватель кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены процессы адсорбции и термической десорбции двух представителей летучих органических соединений на силикагелях. Необходимость обезвреживания отходящих газов от данного типа загрязняющих веществ обусловлена двумя факторами: обеспечением экологической безопасности окружающей среды, заключающейся как в очистке выбросов, так и в сокращении образования твёрдых производственных отходов, и высокой стоимостью веществ, которые с помощью адсорбционной очистки можно вернуть в производство. Экспериментальная часть представлена данными по кинетике адсорбции и десорбции на примере изопропанола и ацетона.

Ключевые слова: кинетика адсорбции, кинетика десорбции, силикагель, летучие органические соединения, ацетон, изопропанол.

Kinetics of adsorption and thermal desorption of isopropanol and acetone on silica gel

Chernov N.S.¹, Kurilkin A.A.¹

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

The article discusses the processes of adsorption and thermal desorption of volatile organic compounds on silica gels. The need to neutralize waste gases from this type of pollutants is due to two factors: ensuring the environmental safety of the environment, which consists both in cleaning emissions and in reducing the formation of solid industrial waste, and the high cost of substances that can be returned to production with the help of adsorption purification. The experimental part is represented by data on the kinetics of adsorption and desorption on the example of isopropanol and acetone.

Keywords: adsorption kinetics, desorption kinetics, silica gel, volatile organic compounds, isopropanol, acetone.

Введение

Среди физико-химических методов очистки отходящих газов, загрязнённых летучими органическими соединениями, достаточно эффективным методом является адсорбция. Обычно для адсорбционного поглощения, последующего выделения и возвращения данного типа веществ применяют рекуперационные активные угли и другие адсорбенты на углеродно-минеральной основе, цеолиты, полимерные адсорбенты [1]. Однако у них есть существенные недостатки: дороговизна, низкая прочность, потребность в периодической высокотемпературной реактивации (для активных углей).

Одним из важных преимуществ силикагеля по сравнению с другими пористыми материалами является возможность изменения его структуры в процессе формирования [2]. Данный фактор способствует существенному сокращению стадий технологического процесса производства и его энергоёмкости, в отличие, например, от производства активных углей, требующего сначала получить уголь-сырец, и только затем провести активацию [3]. Это ведёт к снижению себестоимости силикагелей, и, как следствие, к более низкой по сравнению с другими адсорбентами цене конечной продукции.

Силикагели способны выдерживать частую и многократную регенерацию без существенных потерь активности, т.е. поглотительной способности, нежели активные угли, требующие не только десорбции, но и

периодической реактивации водяным паром при высоких температурах [4].

По сравнению с активными углями и цеолитами они имеют более высокую механическую прочность на сжатие и истирание: от 60% для крупнопористых марок до 95% для мелкопористых, когда цеолиты обладают механической прочностью до 60% [5], а активные угли – 70-80%, в среднем [6]. Также силикагели не крошатся и не разбухают при насыщении парами воды, часто присутствующих в отходящих газах [5].

Важным преимуществом силикагелей перед цеолитами для использования их при улавливании паров летучих органических соединений является их низкая собственная каталитическая активность. У цеолитов некоторых марок наблюдается склонность к коксообразованию при очистке газов из-за проявления каталитической активности по отношению к низкомолекулярным органическим соединениям, что ведёт к существенному снижению адсорбционной ёмкости [7].

Также преимуществом силикагеля по сравнению с цеолитами, с одной стороны, является его низкая температура регенерации, равная 200 °С, что способствует снижению энергетических затрат на проведение процесса. С другой стороны, низкая температура регенерации обусловлена необратимым разрушением структуры силикагеля при более высоких температурах.

В основе регенерации отработанных адсорбентов лежит обратное адсорбции явление – десорбция, т.е. высвобождение извлечённых веществ с поверхности поглотителя.

Десорбция позволяет не только рекуперировать уловленные летучие органические соединения, но и помогает сократить образование твёрдых производственных отходов. При достижении ёмкости сорбент может считаться отработанным и, согласно федеральному классификационному каталогу отходов, являться твёрдым отходом IV (и выше) класса опасности. Принадлежность к конкретному классу опасности определяется конкретным технологическим процессом [8].

Десорбцию можно осуществить разными путями, выбор которых зависит от химической природы адсорбентов, их пористой структуры. В промышленности для регенерации адсорбентов после очистки газового потока и извлечения ценных веществ с целью возврата в производство используется термический метод.

Термическая и электротермическая регенерации основаны на последовательной термодеструкции сорбата до летучих продуктов и конденсирующихся полупродуктов с последующей реактивацией и дожигом всех летучих продуктов [9]. Электротермическая регенерация осуществляется внешним или внутренним нагревом электрическим током в специальных печах непрерывного действия. Термическая регенерация осуществляется нагревом топочными газами, продуктами сгорания топлива в вертикальных шахтных печах, в барабанных вращающихся печах и печах с кипящим слоем [9].

При использовании воздуха температура не превышает 120–140 °С, для перегретого пара 200–300 °С, для инертных газов 300–500 °С [10].

Главным преимуществом методов с использованием высоких температур является их относительная простота реализации. Главным недостатком метода является его энергоёмкость.

Для определения оптимальных условий процессов адсорбции-термодесорбции летучих органических веществ важными являются кинетические исследования.

Элементарный акт адсорбции происходит быстро, но временные зависимости определяются механизмом диффузии, который подводит адсорбтив к месту адсорбции [11].

Адсорбция протекает во внешнедиффузионной и внутридиффузионной области. Адсорбция на открытой поверхности происходит быстро, это означает, что процесс происходит во внешнедиффузионной области. Однако, если брать во внимание пористые адсорбенты, то в этом случае важную роль начинает играть внутренняя диффузия, которая осуществляет перенос адсорбтива в порах адсорбента при наличии градиента концентрации. Механизм такого переноса может зависеть от концентрации адсорбтива и размеров пор [11].

Если коэффициенты переноса в стадиях примерно равны, процесс рассматривают как смешанно-диффузионный [12].

Кинетика адсорбции может быть описана различными моделями, которые учитывают скорость процесса в зависимости от времени. Наиболее распространёнными моделями являются модель псевдопервого порядка Лагергрена и модель псевдвторого порядка [13].

Важной характеристикой кинетики является также коэффициент диффузии. Коэффициент диффузии — это параметр, который показывает, насколько быстро одно вещество диффундирует в другое.

Главным экспериментальным материалом в кинетике адсорбции является кинетическая кривая. Чаще всего она представляет собой функцию – зависимость относительной адсорбции (отношение текущего значения адсорбции к равновесному - ее значению при времени $t \rightarrow \infty$), либо адсорбционной ёмкости (абсолютной адсорбции) от времени.

Форма кинетической кривой позволяет предположить, какой механизм диффузии преобладает при адсорбции данного вещества на данном поглотителе (рис. 1) [11], что в свою очередь позволяет ещё на стадии проектирования процессов и конкретных аппаратов подбирать технологические режимы работы.

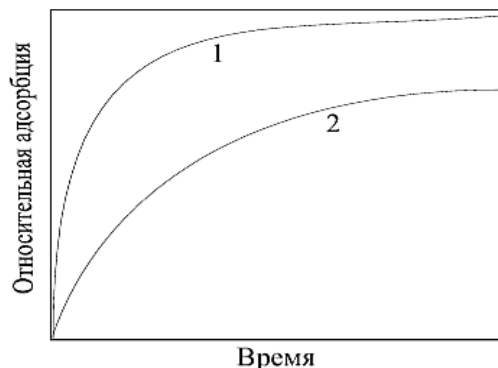


Рис. 1. Схематические кривые адсорбции: кривая 1 – преобладание внешнедиффузионного механизма; кривая 2 – преобладание внутридиффузионного механизма

Также кинетический анализ позволяет установить скорость поглощения адсорбата и время, необходимое для проведения процессов адсорбции и десорбции, а подбор математической модели процессов позволяет, в теории, провести оценочный расчёт скорости и времени [14].

Целью настоящей работы является получение кинетических кривых адсорбции, расчёт коэффициентов диффузии, подбор режима десорбции, получение кинетических кривых десорбции, предположение о механизме диффузии протекающих процессов и установление соответствия кинетической модели псевдо-первого.

Методика эксперимента

Отбиралась навеска силикагеля марки КСМ массой 0,2 г. Навеска помещалась в сетчатую

корзину, подвешенную на кварцевой пружине в стеклянной полой колонне, подключённой к барботёру с растворителем, расходомеру газового потока и осушителю. Нагнетание потока производилось компрессором с возможностью регулировки количества оборотов двигателя. Адсорбция проводилась при полном насыщении газового потока парами растворителей. Снятие кривых адсорбции и десорбции производилось с помощью катетометра по результатам изменения удлинения пружины с привлечением калибровочного графика. Десорбция осуществлялась нагреванием зоны колонны с корзиной до 150 °С. Для выбора режима десорбции был использован четырёххлористый углерод, что обусловлено высокой скоростью его адсорбции и десорбции (установлено экспериментально ранее).

Экспериментально полученные данные были проверены на соответствие кинетической модели псевдо-первого порядка Лагергрена (1) [15].

$$A_{\tau} = A_{\infty}(1 - e^{-k_1\tau}) \quad (1)$$

где A_{τ} и A_{∞} – количество адсорбированного вещества, отнесённого к массе сорбента, при времени τ и в состоянии равновесия соответственно, мг/г;

k_1 – константа скорости адсорбции модели псевдо-первого порядка.

Для описания кинетики десорбции использовалось уравнение, обратное представленному выше (2).

$$A_{\tau} = A_{\infty}e^{-k_2\tau} \quad (2)$$

где k_2 – константа скорости десорбции модели псевдо-первого порядка.

Коэффициент диффузии при адсорбции был рассчитан по приближённой зависимости (3).

$$D = K \frac{r^2}{\pi^2 \tau_{0,5}} \quad (3)$$

где K – коэффициент, зависящий от формы гранулы (для шара $K = 0,308$),

r – радиус гранулы ($r = 0,0035$ м);

$\tau_{0,5}$ – время полунасыщения адсорбционной ёмкости, с.

Обсуждение результатов

После двух актов адсорбции четырёххлористого углерода были проведены два акта десорбции: без продувки воздухом и с продувкой воздухом (рис. 2). Расход продувочного воздуха был выбран с учётом времени нагрева воздуха до 150 °С и составил 3 л/мин.

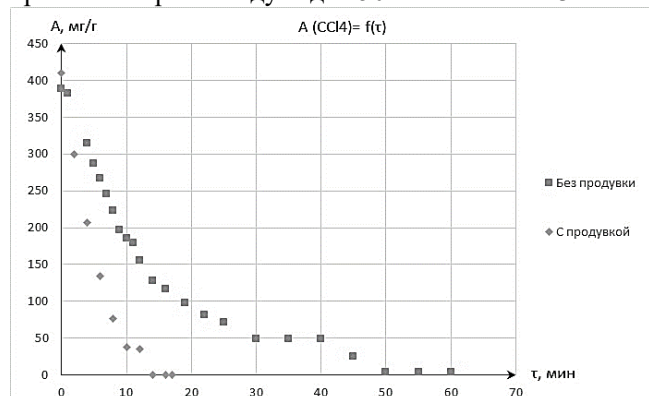


Рис. 2. Кинетические кривые десорбции при разных режимах

Из графиков видно, что десорбция с продувкой происходит быстрее. Дальнейшие эксперименты были проведены именно в таком режиме, что часто используется и в промышленной реализации процессов десорбции [1].

Результаты адсорбции ацетона и изопропанола представлены ниже (рис. 3). Кинетическая кривая адсорбции изопропанола имеет более плавный ход по сравнению с кривой адсорбции ацетона.

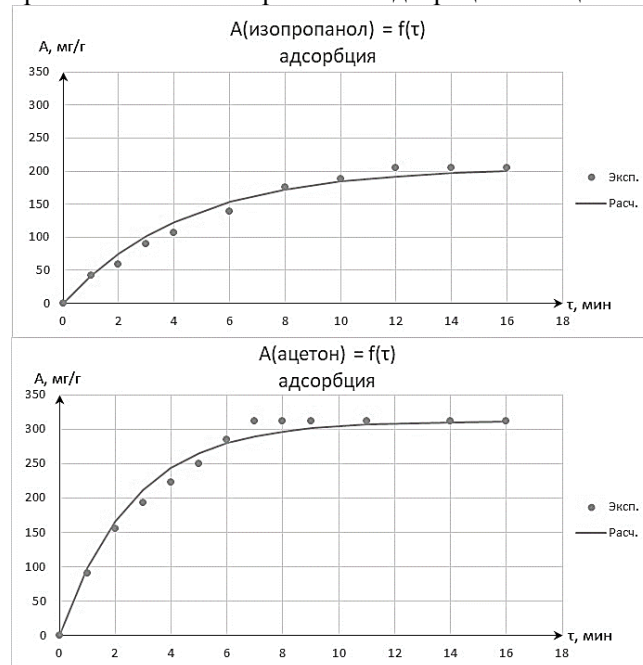


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции

При десорбции наблюдается схожий характер кривых (рис. 4): для изопропанола более плавный ход, чем для ацетона. Причём для изопропанола время полного насыщения и время полной десорбции почти в два раза больше.

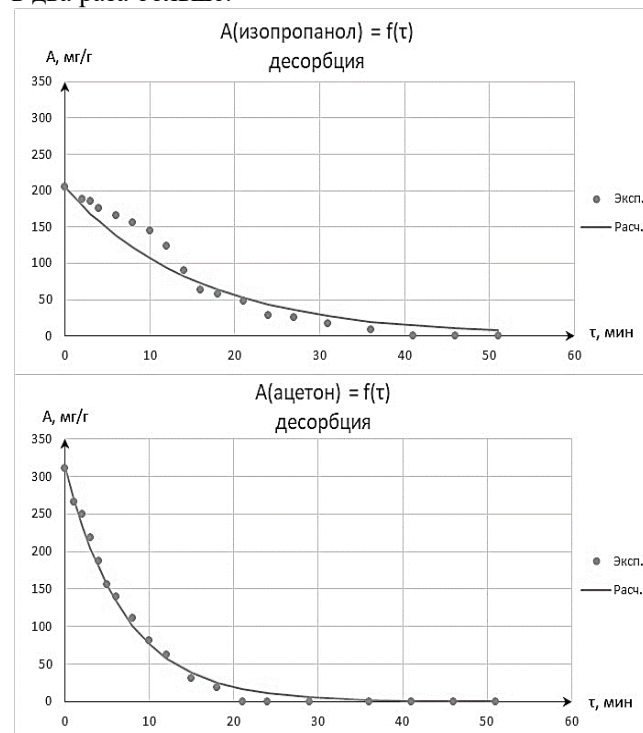


Рис. 4. Кинетические кривые десорбции

И адсорбция, и десорбция данных веществ удовлетворительно описывается кинетическим уравнением псевдо-первого порядка. Кинетические коэффициенты адсорбции и десорбции представлены ниже (Таблица 1).

Таблица 1. Кинетические коэффициенты адсорбции и десорбции.

Вещество	k_1	k_2
Изопропанол	0,23	0,065
Ацетон	0,38	0,14

Для расчёта коэффициентов диффузии при адсорбции из кинетических кривых были найдены значения относительной адсорбции при полунасыщении и его время. Результаты анализа и расчётов представлены ниже (Таблица 2).

Таблица 2. Расчётные данные и коэффициенты диффузии.

Вещество	$A_{0,5}$, мг/г	$\tau_{0,5}$, с	$D \cdot 10^9$, м ² /с
Изопропанол	102,43	180,82	2,12
Ацетон	155,76	109,44	3,50

Исходя из формы кривых можно сделать вывод, что адсорбцию изопропанола лимитирует внутридиффузионный механизм. При адсорбции ацетона же внутренняя диффузия не играет такой роли. Это может быть объяснено более сильным взаимодействием силанольных групп силикагеля с гидроксильной группой изопропанола, нежели с карбонильной группой ацетона, несмотря на её относительную полярность, и возникновением водородных связей.

Заключение

По результатам проведённых исследований выяснено, что силикагель марки КСМ обладает относительно высокой адсорбционной ёмкостью по ацетону и изопропанолу. Предположены причины ощутимых различий в кинетике адсорбции и десорбции при почти одинаковых размерах и массах молекул ацетона и изопропанола. Было проведено сравнение кинетики термической десорбции при разных режимах. Были рассчитаны коэффициенты диффузии при адсорбции изопропанола и ацетона на силикагеле.

Список литературы

1. Родионов А. И., Клушин В. Н., Систер В. Г. Технологические процессы экологической безопасности (основы энвайронменталистики): Учебник для вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. - Калуга: 2000. - 800 с.
2. Новиков, В.Ф. Характеристика сорбционных свойств адсорбентов на основе силикагелей / В.Ф. Новиков, Д.А. Хабабудинов // Worldscience: problems

and innovations. Сборник статей победителей VII международной научно-практической конференции. – Пенза : Наука и просвещение, 2017. – С. 25-27.

3. Беляев Е. Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях //Химия растительного сырья. – 2000. – №. 2. – С. 5-15.

4. Самонин В. В. и др. Исследование возможности восстановления активированного угля, отработанного в процессах очистки воды, методами химической регенерации и термической реактивации //Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – №. 8. – С. 1244-1249.

5. Яминов Ф. Ф. У., Мирзаев С. С. Изучение свойств адсорбентов для осушки газа //Наука и образование сегодня. – 2016. – №. 3 (4). – С. 20-21.

6. Апостолов С. А., Бабаш С. Е., Белкина Е. И. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ //НПО" Профессионал", г. Санкт-Петербург. – 2002.

7. Махмудова Л. Ш., Хадисова Ж. Т., Ахмадова Х. Х. Осушка и очистка природного газа на цеолитах (обзор) //Фундаментальные и прикладные исследования в науке и образовании. – 2019. – С. 159.

8. Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов [Текст]: Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 №242 (ред. от 16.05.2022) // Мин. юст. - 2017. - 8 авг.

9. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 5-2. – С. 101-102.

10. Лукин В.Д. Регенерация адсорбентов/ В.Д. Лукин, И.С. Анцыпович. – Л.: Химия, 1983. – 215 с.

11. Никифоров И. А. Адсорбционные методы в экологии //Саратовский государственный университет им Н.Г. Чернышевского. - 2011. - 48 с. – 2011.

12. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы: учебное пособие //М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева. – 2009. – 183 с.

13. Романцова И. В., Бураков А. Е., Кучерова А. Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16. – №. 4-3. – С. 611-614.

14. Корж Е. А., Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях //Проблемы современной науки и образования. – 2017. – №. 5 (87). – С. 7-13.

15. Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном //Аналитика и контроль. 2011.№ 1. – 2011. – С. 87-95.

УДК 620.92

Черноухова А.А., Рожкова Т.В., Прутских М.С., Ермоленко Б.В.

Предпосылки развития солнечной и ветровой энергетики на территории Таймырского Долгано-Ненецкого района

Черноухова Анна Андреевна - студентка 4-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии
 Рожкова Татьяна Владимировна - студентка 1-го курса магистратуры кафедры промышленной экологии
 Прутских Максим Сергеевич – аспирант 2-го года обучения аспирантуры кафедры промышленной экологии
 Ермоленко Борис Викторович - доцент кафедры промышленной экологии
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Рассмотрены экономические, ресурсные, экологические и социально-экономические предпосылки развития возобновляемой энергетики в Таймырском Долгано-Ненецком районе. Для оценки возможности использования на территории района возобновляемых источников энергии проведен расчет электроэнергетических, теплоэнергетических, топливных, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов ветровых и солнечных энергетических установок. Потенциалы оценены для часовых, суточных, месячных и годовых интервалов времени в узлах географической сетки с шагом в 0,25 градуса по меридиану и 0,5 градуса по параллели для индивидуальной установки и группы размещенных на территории площадью один квадратный километр установок.

Ключевые слова: Таймырский Долгано-Ненецкий район, топливно-энергетический комплекс, предпосылки, солнечная энергетика, ветровая энергетика, энергетические потенциалы, потенциалы ресурсосбережения, экологические потенциалы, экономические потенциалы

Preconditions for the development of solar and wind power in the territory of the Taimyr Dolgan-Nenets district

Chernoukhova A.A., Rozhkova T.V., Prutskikh M.S., Ermolenko B.V.

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

The economic, resource, environmental and socio-economic prerequisites for the development of renewable energy in the Taimyr Dolgan-Nenetsky region are considered. To assess the possibility of using renewable energy sources on the territory of the region, the calculation of electric power, thermal power, fuel, resource-saving, environmental and economic potentials of wind and solar power plants was carried out. The potentials are estimated for hourly, daily, monthly and annual time intervals in the nodes of the geographic grid with a step of 0.25 degrees along the meridian and 0.5 degrees along the parallel for an individual installation and a group of installations located on an area of one square kilometer.

Key words: Taimyrsky Dolgan-Nenets region, fuel and energy complex, prerequisites, solar energy, wind energy, energy potentials, resource saving potentials, environmental potentials, economic potentials

Экономические, экологические и социально-экономические предпосылки развития возобновляемой энергетики на территории Таймырского Долгано-Ненецкого района.

Таймырский Долгано-Ненецкий район расположен на севере Красноярского края в Арктической зоне Российской Федерации. Низкая плотность населения, суровые климатические условия, удаленность от региональных энергосистем и поставщиков топлива, плохо развитая дорожная сеть, бездорожье, бурый уголь и дрова в качестве местного топливного ресурса, привозимое в летнюю навигацию морским путем и авиатранспортом дизельное топливо как основной ресурс, высокая степень износа генерирующего оборудования – все это главные источники проблем в энергетической сфере региона. Способы доставки дизельного топлива приводят к значительным затратам на его приобретение, высокой себестоимости тепловой и электрической энергии, необходимости государственной дотации для снижения тарифов для населения до разумного уровня, ограничениям на время использования электричества, невысокому уровню комфорта жизни. Сжигание дизельного топлива и угля приводит к загрязнению атмосферного воздуха крайне уязвимой Арктической зоны оксидами азота, серы,

углерода и сажей [1]. Твёрдые частицы сажи поглощают солнечное излучение, способствуя этим увеличению температуры атмосферного воздуха и оказывая воздействие на формирование и время жизни облаков. В свою очередь, осадение чёрного углерода вызывает уменьшение отражающей способности снега и льда и, соответственно, ускорение их таяния [2]. Развитие этих процессов не только разрушают природную среду северных территорий и приводят к нежелательным локальным климатическим изменениям, но создает и глобальные климатические проблемы.

Наличие в Арктике месторождений полезных ископаемых, добыча которых является достаточно энергоёмким мероприятием, обостряет проблемы дефицита электрической и тепловой энергии. При ориентации на традиционную углеродную энергетику увеличится потребность в необходимом для ее функционирования топливе, в финансовых затратах на его доставку, в инвестиционном капитале для создания новых генерирующих мощностей, ремонта и модернизации имеющегося энергетического оборудования и находящихся в плохом состоянии тепловых и электрических сетей. Естественно, что развитие топливной энергетики и самих процессов разработки месторождений не может не сказаться на

уровне негативного воздействия на хрупкую природную среду северного региона. Активизация инвестирования средств в освоение природных богатств Арктики и в повышение значимости Северного морского пути в мировой логистической системе еще больше усугубит проблему дефицита энергии, ее экологической чистоты, экономической доступности для населения и бизнеса.

Эти особенности северных территорий и обусловили сдвиг стратегии развития энергетики Арктической зоны в сторону распределенной ориентированной на возобновляемые источники генерации, которую можно рассматривать в качестве наилучшей доступной технологии (НДТ) для энергоснабжения потребителей в подобных регионах. Проведенный нами анализ существующего в Таймырском Долгано-Ненецком районе оборудования, производящего тепловую и электрическую энергию, показал, что степень его морального и физического износа очень высока, износ приводит к перерасходу топлива, росту загрязнения атмосферы, увеличению финансовых затрат. Капитальный ремонт и модернизация этих энергетических установок вряд ли экономически и стратегически целесообразны, а их состояние может служить мотивацией для замещения изношенных источников генерации новыми возобновляемыми. Рассмотрение региональных программ и прогнозов экономического развития дает представление о намечаемом росте энергетического потребления в ближайшие десять лет. В них же обсуждаются пути организации на территории Таймырского природного заповедника нескольких туристических зон, что также потребует увеличения внимания к энергетическим и экологическим проблемам полуострова. Будущее Арктики должно быть окрашено в «зеленый» цвет, а это возможно только при переходе к возобновляемой энергетике.

Оценка энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов возобновляемых источников энергии как информационная основа эколого-экономического обоснования развития возобновляемой энергетики в регионе.

Возможность, ресурсосберегающая эффективность, экологическая необходимость и экономическая целесообразность такого перехода могут быть оценены по результатам анализа электроэнергетических, теплоэнергетических, топливных, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов применения различных видов существующих в регионе возобновляемых источников энергии [3, 4]. К числу объектов анализа можно отнести ветровую и солнечную энергетику, энергию малых и средних рек, энергетическое использование органических отходов, низкопотенциальное тепло.

На первом этапе исследования была поставлена задача провести оценку потенциалов таких основных возобновляемых источников энергии, как ветер и солнце. По потенциалу ветровой энергии арктический регион объективно является самым привлекательным на планете. Карта скорости ветра позволяет быстро

понять неисчерпаемость этого ресурса для Российской Арктики по сравнению с исчерпаемостью таких источников, как углеводороды в недрах Земли и деньги в госбюджете [5]. Близость к северному полюсу определяет главные закономерности радиационного режима, связанные с особенностями полярного дня и полярной ночи. В течение полярного дня земная поверхность, несмотря на малую высоту солнца, получает большое количество радиационного тепла, что является результатом значительной длительности солнечного сияния - 1000 – 1200 часов. Нестационарная природа скоростей ветра и солнечной радиации с изменениями, зависящими от многих факторов, а потому носящих случайный характер, приводит к необходимости при проектировании на их основе систем энергоснабжения ориентироваться на гибридные системы (ГС). Выбор генерирующего оборудования и систем накопления (аккумуляторных батарей) базируется на таком согласовании почасовых суточных показателей поступления ветровой и солнечной энергии с соответствующими графиками нагрузки потребителей, которые обеспечивали бы требуемую надежность энергоснабжения с минимальными приведенными затратами на создание и эксплуатацию проектируемой ГС. В связи с этим основой информационного обеспечения эффективного проектирования ветро-солнечных гибридных систем являются результаты оценки электроэнергетических потенциалов различных участвующих в рассмотрении ветроэнергетических установок (ВЭУ) и солнечных фотоэлектрических панелей (СФЭП) с дифференциацией по часам суток каждого месяца в задаваемых точках их возможного размещения. При решении вопроса о выборе узловых точек географической сетки для оценки потенциалов следует исходить из требования незначительного расхождения значений потенциала в любой рассматриваемой и наиболее близкой к ней узловой точке.

Для рассматриваемого региона характерны существенные изменения условий формирования энергетических потоков от территории к территории из-за непостоянства рельефа местности, территориальных и сезонных различий характера подстилающих поверхностей, показателей рассеяния, отражения и поглощения солнечной радиации, продолжительности полярного дня в точках оценки потенциалов с разной широтой местности. На территории Таймырского Долгано-Ненецкого района выделяют четыре отличающиеся друг от друга по перечисленным выше показателям природные зоны: северная тайга, лесотундра, тундра, арктическая пустыня. Со сменой сезона там меняется лиственный покров, виды, цвет и наличие растительности, появляется и исчезает снежное покрытие, лед на реках и многочисленных озерах. В самой близкой к полюсу точки Северной Земли полярный день длится 138 суток, а полярная ночь – 122 суток. На широте Дудинки их продолжительность сокращается до 83 и 65 суток соответственно. Сравнительно небольшие расстояния, на которых происходят эти изменения, требуют выбора адекватных шагов между узлами географической сетки, где будет

осуществляться оценка потенциалов. В качестве таких шагов предложено использовать 0,25 градуса по меридиану (около 28 км) и 0,5 градуса по параллели (от около 12 км на севере до 22 км на юге района).

Ранее источником информации для оценки энергетических потенциалов ветра и солнца служила метеорологическая база данных NASA SSE, сформированная на основе спутниковых измерений в период с 1983 по 2005 год. Закрытие доступа к этой базе в 2018 году сделало невозможным использование ее данных в интерактивном режиме. Организация сбора и обработки информации в узлах географической сетки с шагом в 1 градус по меридиану и параллелям для суток каждого месяца года без дифференциации по часам даже при наличии доступа к базе не позволило бы решать поставленные нами задачи.

В появившейся новой базе NASA POWER с повседневной ежечасной статистической информацией за годы начиная с 2012-го по текущий можно скачивать собранные исходные почасовые массивы данных за последние 11 лет при любом расстоянии между узлами географической сетки. Отсутствие необходимой обработки потребовало написания программ для скачивания собранной в базе информации с формированием Excel-таблиц нужного формата и содержания, а также программ подготовки данных для оценки электроэнергетических потенциалов рассматриваемых возобновляемых источников энергии.

После скачивания массивов информации о средних скоростях ветра в 1982-х узловых точках географической сетки на территории Таймырского Долгано-Ненецкого района осуществлена их обработка и реализована процедура оценки электроэнергетических потенциалов. В рамках процедуры определялись средние скорости ветра в каждый час каждого месяца года, вероятности попадания скоростей ветра в заданные интервалы градации, параметры А и К функции плотности распределения вероятностей Вейбулла для базовой высоты 50 м и высот трех рассматриваемых ветроустановок [6]. Электроэнергетические потенциалы оценивались с использованием кривых мощности генерирующего оборудования и соответствующих значений функции Вейбулла. При оценке в каждом узле сетки учитывались значения коэффициентов шероховатости поверхности земли с изменениями по месяцам года. Оценка производилась с ориентацией на выработку энергии одной установкой и группой ВЭУ, размещенных на территории площадью 1 км².

В тех же точках и для того же десятилетнего периода производилось скачивание из базы данных NASA POWER исходной статистической информации о средней часовой инсоляции на 1 м² горизонтально ориентированной поверхности. Рассчитана средняя инсоляция для каждого часа суток каждого месяца года. С использованием коэффициента полезного действия выпускаемой в России солнечной фотоэлектрической панели и значений инсоляции оценены электроэнергетические потенциалы солнечной энергии в расчете на 1 м² панели, на одну панель и блок панелей,

размещенных на одном квадратном километре предназначенной для этих целей территории.

Знание часовых электроэнергетических потенциалов позволило оценить топливный, а затем и теплоэнергетический потенциалы ветровых и солнечных генерирующих установок. Эта информация легла в основу определения соответствующих суточных, месячных и годовых энергетических потенциалов.

Годовые объемы сбережения дизельного топлива, углей местных месторождений и природного газа оценивались в т/г с применением информации о величине годового топливного потенциала и значений коэффициентов пересчета количества замещаемого топливного ресурса в тонны условного топлива. Обладая сведениями о планово-заготовительных цен местного топлива и топлива, доставляемого в летнюю навигацию морским путем (зимний завоз), нетрудно было рассчитать годовой топливный экономический потенциал, характеризующий снижение финансовых затрат на приобретение топлива.

Вычисления удельных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу при сжигании топлива в топках котлов тепловых электростанций проведены с использованием сертифицированного программного комплекса «Экорасчет» ООО ЛОГУС. Опираясь на потенциалы ресурсосбережения и значения удельных выбросов, для каждого вида топлива оценены экологические потенциалы как предотвращение выбросов в атмосферу отдельных загрязняющих веществ (т/г), так и в виде сокращения годового интегрального негативного воздействия в тоннах СО и СО₂ эквивалента. Оцененный по результатам этих расчетов эколого-экономический потенциал задает величину предотвращаемого ущерба и дохода, получаемого от продажи квот на выбросы парниковых газов при использовании возобновляемых источников энергии.

Таким образом, с применением собранных за последние десять лет метеорологическими спутниками NASA информации о скоростях ветра на высоте 50 метров и инсоляции на 1 м² горизонтально расположенной поверхности удалось оценить значения энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов на всей территории Таймырского Долгано-Ненецкого района в узлах географической сетки с уменьшенным до целесообразного уровня шагом для часовых, суточных, месячных и годовых интервалов времени. Для удобства использования оценка потенциалов производилась для ветра – в расчете на 1 ветроэнергетическую установку и единицу площади (1 км²) с размещенными на ней ВЭУ, для солнца – с учетом инсоляции на 1 м² горизонтально расположенной солнечной панели, на одну солнечную панель и на панели, которые можно расположить на 1 км² территории.

Ниже в качестве примера приведена таблица годовых значений потенциалов ветровых и солнечных установок, располагаемых в южной и северной узловых точках района на территории площадью в 1 км².

Таблица. Значения годовых электроэнергетических, теплоэнергетических, топливных, ресурсосберегающих и эколого-экономических потенциалов ветроэнергетических и солнечных фотоэлектрических установок, размещенных на площади 1 км² в двух точках Таймырского Долгано-Ненецкого района

Наименование показателя	Единица измерения	Координаты узла географической сетки							
		68,5 с.ш., 88 в.д.				76 с.ш., 104 в.д.			
		Генерирующие установки				Генерирующие установки			
		Ветроэнергетические установки			Солнечные фотоэлектрические панели	Ветроэнергетические установки			Солнечные фотоэлектрические панели
		Gamesa G128-5.0 MW	KWT 300	HVL-455/НТ	Gamesa G128-5.0 MW	KWT 300	HVL-455/НТ		
h=120 м d=128 м N=2,18	h=140 м d=128 м N=2,18	h=41,3 м d=32 м N=34,9	S=2,25 м ² N= 4444445	h=120 м d=128 м N=2,18	h=140 м d=128 м N=2,18	h=41,3 м d=32 м N=34,9	S=2,25 м ² N= 4444445		
Электроэнергетический потенциал	тыс. кВт·час/г	49804	53184	20618	171969	27079	46774	22165	156003
Теплоэнергетический потенциал	Гкал/г	115461	123296	47800	398676	62778	108437	51385	361662
Топливный потенциал	т.у.т/г	17158	18322	7103	59243	9329	16114	7636	53742
Ресурсосберегающий потенциал									
Природный газ	тыс. м ³ /г	14868	15877	6155	51337	8084	13963	6617	46571
Уголь (Караул)	т/г	19341	20654	8007	66783	10516	18165	8608	60583
Дизельное топл.	т/г	11833	12636	4899	40857	6434	11113	5266	37064
Экологический потенциал (локальный)									
Природный газ	т СО-экв/г	2159	2306	894	7455	1174	2028	961	6763
Уголь (Караул)	т СО-экв/г	145336	155203	60168	501836	79022	136499	64684	455246
Дизельное топл.	т СО-экв/г	12947	13825	5360	44702	7040	12159	5762	40552
Экологический потенциал (глобальный)									
Природный газ	т СО ₂ -экв/г	27281	29132	11294	94196	14833	25620	12141	85451
Уголь (Караул)	т СО ₂ -экв/г	44437	47454	18396	153437	24161	41735	19777	139192
Дизельное топл.	т СО ₂ -экв/г	37233	39759	15415	128557	20245	34967	16569	116622
Эколого-экономический потенциал									
Природный газ	тыс.руб/г	207985	222099	86101	718144	113085	195325	92563	651470
Уголь (Караул)	тыс.руб/г	901203	962383	373090	3111786	489998	846407	401094	2822894
Дизельное топл.	тыс.руб/г	323513	345467	133938	1117027	175905	303829	143972	1013327
Экономический потенциал									
Уголь (Караул)	тыс.руб/г	183740	196213	76067	634439	99902	172568	81776	575539
Дизельное топл.	тыс.руб/г	2626926	2805192	1087578	9070254	1428348	2467086	1169052	8228208

Рассчитанные потенциалы могут быть использованы для эколого-экономического обоснования разрабатываемых программ развития возобновляемой энергетики в рассматриваемом регионе и для проектирования автономных гибридных систем энергоснабжения на стадии обоснования инвестиций.

Список литературы

1. Коробов В.Б., Сербин Ю.В., Тутыгин А.Г., Чижова Л.А., Антипов Е.О. Проблемы энергетического обеспечения транспортной инфраструктуры прибрежных и островных территорий Арктической зоны Российской Федерации [Электронный ресурс]//Региональная экономика и управление: электрон. научн. журн. 2019. №1(57). URL: <https://eee-region.ru/article/5710/> (дата обращения: 26.05.2023)

2. Морозов Ю. Чёрный углерод в белой Арктике. Интернет-версия газеты «Полярный круг», г. Салехард. 30 мая 2019 г. <https://polkrug.ru/news/nauka-i-obrazovanie/mnenie-uchenyh/10270-chernyy-uglerod-v-beloj-arktike> (дата обращения: 28.05.2023)

3. Ермоленко Б.В., Ермоленко Г. В.,

Фетисова Ю.А. Методы количественной оценки энергетического, ресурсосберегающего и экологического потенциалов энергии ветра. Серия: Энергетика XXI век «Возобновляемые источники энергии». Выпуск 1; сб. научн. трудов НИУ ВШЭ. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015.- 42– 59 сс.

4. Ермоленко Б.В., Шуклина А.П., Шуклина В. П. Информационно-вычислительная система для оценки, топливного, электроэнергетического, теплоэнергетического, ресурсосберегающего, экологического и эколого-экономического потенциалов солнечной энергии. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 11 (234). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 53-55 сс.Ампилов Ю.П. Энергетическое развитие Российской Арктики в эпоху энергоперехода. "Энергетическая политика", 2022, №1, с. 30-43.

5. Ермоленко Б.В., Фетисова Ю.А., Ермоленко Г.В., Киселева С.В. Определение параметров функции Вейбулла для оценки ветроэнергетического потенциала в условиях ограниченных исходных метеорологических данных. Теплоэнергетика, МАИК "Наука/Интерпериодика"- М., № 4, с. 13-21.

УДК 628.161.2 : 661.183.2

Юмашева Ю.Ю., Кострова П.А., Нистратов А.В., Иванцова Н.А.

Сравнительные испытания активных углей и адсорбентов из древесных и полимерных отходов при очистке воды от органических загрязнений

Юмашева Юлия Юрьевна – студент 3-го курса бакалавриата кафедры промышленной экологии;
Кострова Полина Андреевна – студент 1-го курса магистратуры кафедры промышленной экологии;
Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии
Иванцова Наталья Андреевна – кандидат химических наук, доцент кафедры промышленной экологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9
nistratov.a.v@muctr.ru

В статье обсуждены характеристики разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева карбонизатов и активатов на основе древесных и полимерных отходов. Проведены испытания полученных адсорбентов при очистке модельных растворов от нефти, красителей, тетрациклина в сравнении с промышленными марками активных углей, выявлены их преимущества и недостатки и даны рекомендации по их применению.

Ключевые слова: активные угли, адсорбенты, очистка воды, нефть, красители, тетрациклин

Comparative tests of activated carbons and adsorbents from wood and polymer waste in water purification from organic pollutants

Yumasheva Yu. Yu., Nistratov A.V., Ivantsova N.A.

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

The article discusses the characteristics of carbonizates and activates based on wood and polymer wastes developed at D. Mendeleev University. Tests of the obtained adsorbents were carried out when cleaning model solutions from oil, dyes, tetracycline in comparison with industrial activated carbons, their advantages and disadvantages are identified and recommendations for their use are given.

Keywords: activated carbons, adsorbents, water purification, oil, dyes, tetracycline

Введение

Природные воды в настоящее время характеризуются возрастающей концентрацией стойких органических загрязнений, в частности, углеводородов нефти, красителей, антибиотиков. Их поступление в гидросферу связано прежде всего с недостаточно очищенными промышленными и коммунальными стоками. По разным оценкам от 0,5 до 11 млн. т ежегодно нефти и нефтепродуктов попадают в воду вследствие аварий, незаконных сбросов, от объектов добычи, хранения, транспортировки и переработки, мойки водного и автотранспорта [1]. Эмиссия стойких органических красителей происходит со сточными водами текстильной (первое место по объёму окрашенных сточных вод – до 1 млн. т / год [2]), красильной, металлообрабатывающей промышленности, прачечных и химчисток. Антибиотики в сточных водах фармацевтических предприятий и медучреждений обуславливают локальное загрязнение воды [3, 4] и даже в следовых концентрациях способны негативно влиять на водные организмы..

Среди возможных методов очистки воды адсорбция на активных углях обеспечивает практически полное поглощение спектра органических примесей [5]. Подбор активных углей ведут обычно по области применения [6], а точнее – по размерам, объёму и поверхности пор, поглощающих примеси. Разработка новых видов адсорбентов, используемых в настоящей работе,

связана с дороговизной промышленных марок активных углей. Предмет исследования составляет определение эффективности очистки ими модельных растворов от указанных загрязняющих веществ в лабораторных условиях.

Экспериментальная часть

Испытываемые в данной работе адсорбенты получены из композиций берёзовых (БО) и сосновых (СО) опилок и измельчённых отходов полиэтиленовых канистр (ПЭ) и полипропиленовых мешков (ПП) в массовом отношении 1 : 1. Продукты их пиролиза при 500-550 °С в течение 30 мин (карбонизаты) и последующей паровой активации при 700 °С в течение 10-45 мин (активаты) оценены по основным показателям пористой структуры (табл. 1). Для сравнения здесь же определены показатели некоторых предназначенных для водоочистки активных углей.

Благодаря полимерному компоненту в составе сырья полученные карбонизаты отличаются повышенными значениями объёмов сорбирующих пор по бензолу и тетрахлорметану, а также выраженной гидрофобностью – отношением V_{SC6H6}/V_{SH2O} (табл. 2). Это явление названо нами суперсорбцией и гипотетически объясняется сорбцией паров C_6H_6 и CCl_4 остатками распада полимеров. Однако активность их по йоду и метиленовому голубому – важным показателям для водоочистки – кратно уступает таковой промышленных аналогов.

Таблица 1. Показатели пористой структуры и активности сравниваемых адсорбентов

Тип адсорбента	Адсорбент / темп-ра карбонизации (время активации)	Объем сорбирующих пор (см ³ /г) по парам			Суммарный объем пор, см ³ /г	Отношение V _{SC6H6} /V _{SH2O}	Активность по йоду, %	Актив-ность по метилен. голубому, мг/г
		H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄				
Карбонизат	СО + ПЭ / 500	0,091	0,226	0,387	0,21	2,48	3,8	73
	БО + ПЭ / 500	0,193	0,38	0,45	1,97	1,96	12	96
	СО + ПП / 500	0,126	0,41	0,369	0,74	3,25	20	37
	БО + ПП / 500	0,138	0,297	0,329	0,56	2,15	14	17
	СО + ПЭ / 550	0,246	0,207	0,112	0,84	0,84	7,6	39
Активат	СО + ПЭ / 550 (Актив. 10 мин)	0,222	0,233	0,185	1,05	1,06	37	41
	СО + ПЭ / 550 (Актив. 30 мин)	0,12	0,238	0,131	1,98	-	39	31
	СО + ПЭ / 550 (Актив. 45 мин)	0,633	0,524	0,500	-	0,83	93	113
	СО + ПЭ / 550 (Актив. 60 мин)	1,1	1,21	1,06	1,1	-	-	-
Активный уголь	БАУ	0,279	0,332	0,21	1,75	1,2	110	109
	ВСК	0,800	0,700	0,74	1,08	0,88	105	78
	Aquasorb1000	0,109	0,127	0,233	0,165	1,16	58	37,5

Эффективность адсорбентов в отношении Бакинской нефти находили, проводя контакт её эмульсии с концентрацией ~25 мг/л с образцами с дозировкой 1 г/л путём настаивания в течение 7 суток (табл. 2). Содержание нефти в исходной и очищенной воде определяли экстракционно-фотометрически с четырёххлористым углеродом с помощью концентратомера КН-2.

Следует отметить, что карбонизаты на основе древесных опилок не способны обеспечить глубокую очистку воды от нефти из-за недостаточно развитых мезопор (которые отражает активность по метиленовому голубому). В то время как уголь БАУ достаточно эффективно поглощает и растворённую, и капельную нефть, хотя и не обеспечивает достижение норматива ПДК = 0,3 мг/дм³.

Испытания карбонизата СО + ПЭ (500) и угля БАУ с дозировкой 1 г/л при обесцвечивании воды

заклучались в их настаивании с растворами синтетических красителей с концентрацией 100 мг/л также в течение 7 суток (табл. 3); концентрацию всех красителей определяли прямой фотометрией.

Соотношение активности испытуемых образцов по названным красителям аналогично: карбонизаты уступают активному углю, поскольку содержат недостаточно крупных переходных пор, поглощающих молекулы красителей, представляющих собой полиароматические соединения с заместителями.

Изучение адсорбции антибиотиков данными поглотителями (доза 1 г/л) на примере тетрациклина с начальной концентрацией около 20 мг/л проводили путём настаивания в течение 7 суток; анализ адсорбтива осуществляли фотометрически в кислой среде (табл. 4).

Таблица 2. Показатели удаления нефти сравниваемыми адсорбентами

Тип адсорбента	Адсорбент	Конечная конц-я нефти, мг/л	Степень очистки, %	Поглотительная способность, мг/г
Карбонизат	СО + ПЭ 500	37,7*	-	-
	БО + ПЭ 500	21,4	14	1,07
	СО + ПП 500	11,9	52	3,9
	БО + ПП 500	12,1	51	3,8
Активный уголь	БАУ	3,0	88	22

* вероятная погрешность анализа из-за растворимых примесей в адсорбенте

Таблица 3. Показатели удаления красителей сравниваемыми адсорбентами

Тип адсорбента	Адсорбент	Краситель	Конечная конц-я красителя, мг/л	Степень очистки, %	Адсорбционная ёмкость, мг/г
Карбонизат	СО + ПЭ 500	Cibacron yellow LS-R	94,5	5,5	5,5
		Indanthrene green FFB	69,3	30,7	30,7
		Cibacron Blue LS-3R	77,4	22,6	22,6
Активный уголь	БАУ	Cibacron yellow LS-R*	59	48	55

* начальная концентрация красителя 114 мг/л

Таблица 4. Показатели удаления тетрациклина сравнимаемыми адсорбентами

Тип адсорбента	Адсорбент	Конечная конц-я тетрациклина, мг/л	Степень очистки, %	Адсорбционная ёмкость, мг/г
Карбонизат	СО + ПЭ 500	16	20	4
Активный уголь	БАУ	0,68	96	19,3
	ВСК	0,012	99,2	19,8
	Aquasorb1000	3,1	17	3,4

Как следует из итогов статических испытаний, активные угли БАУ и ВСК обеспечивают высокоэффективную очистку раствора от тетрациклина. Для практического применения целесообразно изучение кинетики процесса адсорбции при интенсивном перемешивании фаз (рис. 1).

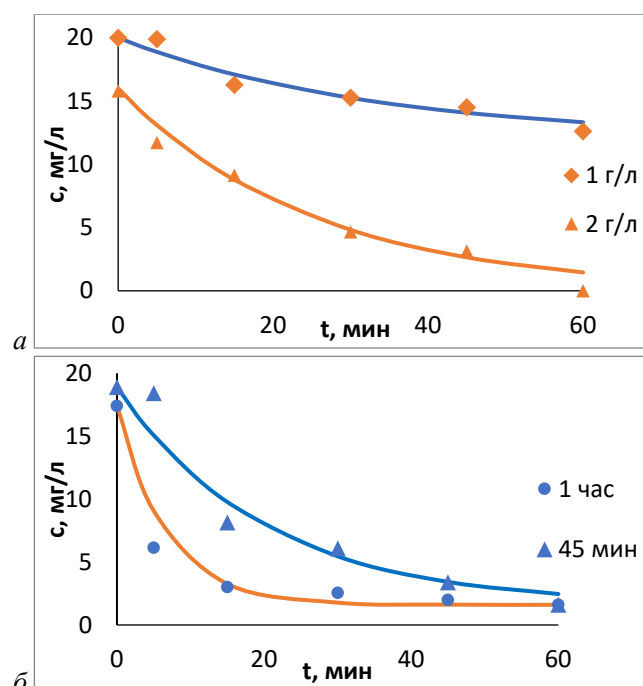


Рисунок 1. Кинетические зависимости адсорбции тетрациклина: а – активным углём ВСК с разной дозой;

б – активным углём СО + ПЭ с разным временем активации (доза 1 г/л)

Исходя из полученных данных, доза активного угля значительно влияет на процесс очистки. При увеличении дозы активного угля ВСК от 1 г/л до 2 г/л удалось достичь полной очистки раствора от тетрациклина. Близкие к нему результаты показали со степенью очистки 92 % показали и активные угли СО+ПЭ с дозой 1 г/л. Скорость процессов удаления антибиотика из раствора испытанными адсорбентами также сопоставима.

Заключение

Проведённые сопоставительные испытания направлены на выявление конкурентоспособности адсорбентов на основе древесных и полимерных отходов в задачах водоочистки. Установлено, что карбонизаты, полученные из сосновых опилок и ПЭ канистр при 500 °С, обладают повышенными объёмами сорбирующих пор, но их активность по йоду и метиленовому голубому недостаточна: они уступают древесным активным углям в эффективности удаления нефти, красителей и тетрациклина. Однако активация этих материалов водяным паром при 700 °С прогрессивно увеличивает их показатели, в результате чего активат обеспечивает глубокую очистку раствора от антибиотика, конкурируя с промышленным аналогом.

Список литературы

1. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чеснокова Н.В. и др. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. 2010. № 3. С. 285-304.
2. Lansari I. Benguela B., Kruchinina N., Nistratov A. Adsorption of textile dyes from aqueous solution using activated carbon from human hair. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. Published online: <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02224-8>.
3. Иванцова Н.А., Ахтямова А.И. Фотоокислительная доочистка сточных вод фармацевтического производства // Химия в интересах устойчивого развития, Т.29, №6, С. 661–665, 2021. DOI:10.15372/KhUR2021344
4. Соколова Л. И. и др. Использование природных алюмосиликатов для очистки сточных вод от антибиотиков различных классов. Гидрометеорология и экология. 2021. №. 62.С. 113-126.
5. Мухин В.М. Роль и место активных углей в обеспечении экологической безопасности. Химическая промышленность сегодня. 2021. № 6. С. 6-11.
6. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе (номенклатурный каталог). Под общ. ред. Мухина В.М. – М.: ИД «Руда и металлы», 2003 – 280 с.

Юртаева А.А., Костылева Е.В., Анисонян К.Г.

Изучение вещественного состава шламов пижемского месторождения и оценка возможности их обогащения

Юртаева Анфиса Александровна – магистрант 1-го года обучения кафедры промышленной экологии; anfisyurtaeva@mail.ru.

Костылева Елена Валерьевна – кандидат химических наук., доцент кафедры промышленной экологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

Анисонян Карен Григорьевич – старший научный сотрудник лаборатории проблем металлургии комплексных руд им. академика И. П. Бардина; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, д.49; grikar84@mail.ru;

В статье детально изучены химический и фазовый составы шламов красноцветных и сероцветных песчаников Пижемского месторождения, а также процесс гравитационного обогащения для концентрирования титана и циркония путем разделения образцов шламов на тяжелую и легкую фракции. Было показано, что красноцветный и сероцветный шламы значительно отличаются по содержанию TiO_2 , Fe_2O_3 и редкоземельных металлов, а гравитационное обогащение приводит к увеличению содержания в тяжелой фракции некоторых компонентов в 1,5-8 раз, при этом легкую при доработке соответствующих показателей возможно использовать для производства строительных материалов.

Ключевые слова: Пижемское месторождение, титановое сырье, гравитационное обогащение

STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF SLUDGE FROM PIZHEMSKOYE DEPOSIT AND EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THEIR ENRICHMENT

Yurtaeva A.A.¹, Kostyleva E.V.¹, Anisonyan K. G.²

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

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

The article studied in detail the chemical and phase compositions of slimes of red-colored and gray-colored sandstones of the Pizhemskeye deposit, as well as the process of gravity enrichment for the concentration of titanium and zirconium by separating the slime samples into heavy and light fractions. It was shown that the red-colored and gray-colored sludges differ significantly in the content of TiO_2 , Fe_2O_3 and rare-earth metals, and gravitational enrichment leads to an increase in the content of some components in the heavy fraction by 1.5-8 times, and the light one can be used for the production of building materials.

Key words: Pizhemskeye deposit, titanium raw materials, gravitational enrichment

Введение

Разработка титановых месторождений в Российской Федерации имеет особое значение с точки зрения возрастающей необходимости укрепления и роста отечественной минерально-сырьевой базы титана и его применения в различных отраслях промышленности. Одним из наиболее перспективных является Пижемское месторождение ильменит-лейкоксовых руд и стекольных песчаников, расположенное на территории республики Коми, где сосредоточены крупнейшие в стране запасы титана [1-2]. Особенностью минерального состава Пижемского месторождения является комплексность, сложность, полиминеральность состава руды, что создает возможность добычи, использования и переработки каолинит-кварцевых песчаников, редких и редкоземельных металлов, золота, а также других полезных компонентов титановой руды [3]. Залежи руд имеют слоистое строение, их можно разделить по глубине залегания на два типа: верхняя часть – сероцветные песчаники, и нижняя – красноцветные [4]. В случае обработки красноцветных песчаников путем дешламации, выход шламовой фракции может достигать до 30%, что приводит к ожидаемой потере части рудных минералов. Шламы складываются на

специальных полигонах, требующих значительных капитальных затрат на строительство, эксплуатацию и последующую рекультивацию. В связи с этим особенно остро стоит вопрос о переработке титаносодержащих отходов с извлечением ценных компонентов и получением широкого спектра товарных продуктов.

Цель данной работы заключалась в установлении вещественного состава красноцветного и сероцветного шламов Пижемского месторождения и исследовании возможности проведения процесса его гравитационного обогащения для последующего извлечения ценных компонентов.

Экспериментальная часть

Химический и фазовый состав красноцветных и сероцветных шламов Пижемского месторождения, полученных в результате процесса мокрой дезинтеграции и последующей дешламации представительных проб руды, были определены методами рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре PANalytical AXIOSmax Advanced (Нидерланды) и рентгенодифрактометрического на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) с источником излучения Cu-K α , соответственно. Результаты анализа представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1. Химический состав шламов красноцветных и сероцветных песчаников Пижемского месторождения

Шлам	Содержание
------	------------

	%											ppm		
	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ общ	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	MnO	P ₂ O ₅	ППП	Zr	Ce	Nd
КШ	52,97	2,91	11,63	18,57	0,13	0,77	4,45	0,28	0,041	0,13	7,86	435	213	43
СШ	59,46	5,41	3,26	19,32	0,11	0,72	2,57	0,15	0,081	0,57	7,92	370	545	195

ППП – потери при прокаливании

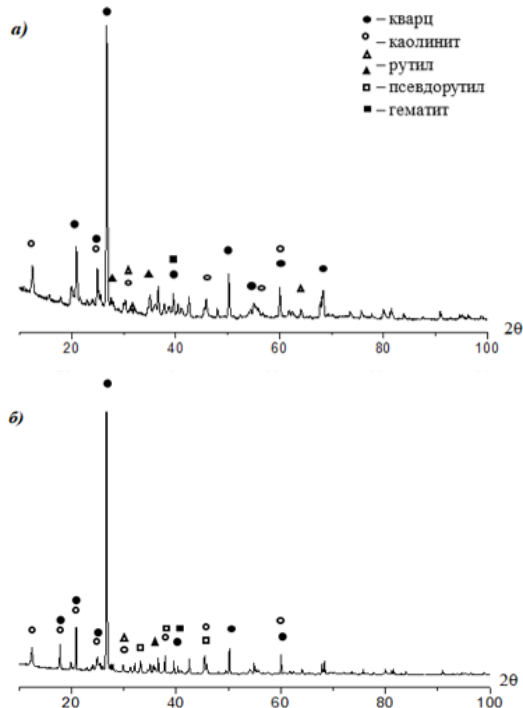


Рис 1. Дифрактограммы образцов сероцветных (а) и красноцветных (б) шламов объединенных проб.

Дифрактограмма рисунка 1 показывает, что основными фазами сероцветного шлама являются кварц, каолинит, мусковит и гематит. Близкий минеральный состав имеют шламы, выделенные из красноцветных песчаников. Однако в них более низкое содержание SiO₂ (52,97 %) и более высокое – Fe₂O₃ (11,63 %). При этом содержание TiO₂ в шламах из красноцветных песчаников меньше примерно в 2 раза, чем из сероцветных. Количество Al₂O₃ в них практически одинаковое (примерно 20 %). В них также в незначительных количествах присутствуют Zr, Nb и редкоземельные элементы. При этом цирконий находится в виде самостоятельных зерен циркона (ZrSiO₄), содержание которого не зависит от типа шлама. Как видно из таблицы 1, более высокое содержание редкоземельных металлов (РЗМ) характерно для сероцветного шлама.

По данным химического и рентгенофазового анализов был проведен расчет содержания основных минеральных фаз в шламах, результаты которого представлены в таблице 2.

Таблица 2. Расчетное содержание основных минеральных фаз шламов

Шлам	Содержание (%)					
	Мусковит	Каолинит	Кварц	Лейкоксен	Псевдорутит	Сидерит и оксиды железа
КШ	37,7	10,3	30	2,9	1,9	15,6
СШ	21,8	27,7	34,8	6,3	1,8	5,6

Изучение распределения компонентов шлама по крупности с целью классификации шламовых фракций по физическим свойствам проводили в восходящем водном потоке в кварцевом реакторе, схема установки которого представлена на рисунке 2. Масса навесок шламов составляла 150 г. Параметры процесса для выделения лёгкой фракции: расход воды – 150 мл/мин; скорость перемешивания – 500 об/мин и тяжелой фракции: расход воды – 200 об/мин; скорость перемешивания – 1000 об/мин. После окончания опыта пульпу фильтровали на вакуум-фильтре и сушили при температуре 105 °С, выход фракции определяли взвешиванием твердого остатка. Шламы с изменением скорости подачи воды через толщу пульпы разделили на три фракции: тяжелую, среднюю и легкую, результаты обогащения шламов представлены в таблице 3.

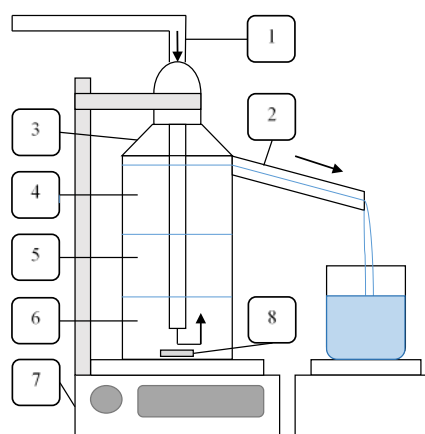


Рис 2. Схема установки для проведения процесса гравитационного обогащения (классификации), где 1 – подача воды, 2 – слив, 3 – кварцевый реактор, 4 – взвесь легкой фракции, 5 – взвесь средней фракции, 6 – взвесь тяжелой фракции, 7 – магнитная мешалка, 8 – мешалка.

Таблица 3. Результаты гравитационного обогащения шламов сероцветных и красноцветных песчаников Пижемского месторождения

Фракции	Содержание компонентов в шламе, %	
---------	-----------------------------------	--

	Выход фр., %	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Zr
Шлам сероцветных песчаников (СП)										
Шлам	100	51,43	8,91	18,34	10,50	0,18	0,08	0,64	2,47	0,187
Тяж. фр.	11,0	67,85	16,35	2,12	7,20	0,23	0,06	0,14	0,49	1,477
Ср. фр.	17,4	68,30	13,09	4,10	8,51	0,20	0,06	0,24	0,89	0,160
Легк. фр	71,6	50,35	8,18	19,91	11,59	0,18	0,12	0,70	2,76	0,057
Шлам красноцветных песчаников (КП)										
Шлам	100	51,12	4,90	11,10	20,68	0,44	0,14	0,59	2,14	0,079
Тяж. фр.	13,9	70,97	7,99	2,77	12,94	0,25	0,06	0,20	0,63	0,347
Ср. фр.	23,2	65,16	5,57	5,37	17,10	0,37	0,13	0,33	1,13	0,067
Легк. фр	62,9	48,98	4,70	12,85	23,19	0,48	0,200	0,66	2,54	0,035

Как видно из таблицы 3, при обогащении шламов перспективными для дальнейшего использования являются тяжелая фракция, в которой происходит концентрирование титана и циркония, и легкая, в которую переходят практически все глинистые минералы. Содержание циркония в тяжелой фракции достигает 0,35-1,5% (в пересчете на циркон $ZrSiO_4$ – 0,7-3%), а содержание TiO_2 в ней увеличивается примерно в 2 раза. На рисунке 3 представлены микрофотографии зерен лейкоксона и циркона, присутствующих в тяжелой фракции красноцветных шламов, полученные с помощью светового микроскопа Axio Scope A1 (Германия).

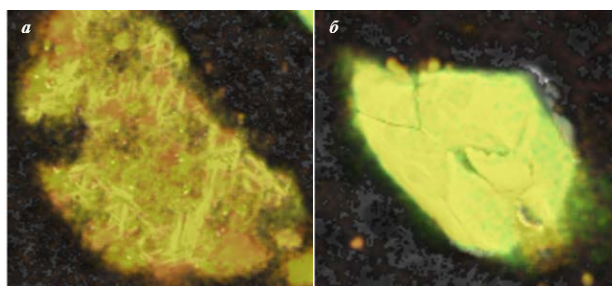


Рис. 3. Микрофотографии титан- (а) и цирконийсодержащих (б) зерен тяжелой фракции красноцветных шламов.

Циркон находится в виде свободных зерен, примесные компоненты располагаются на границе зерна, и, предположительно, представлены глинистыми остатками после отмывки. Содержание кварца в зерне лейкоксона может достигать 33-35%. До химической переработки для извлечения титана и циркония будет целесообразным решение вопросов по доводке тяжелой фракции с предварительным удалением железистых минералов и кварца. Разложение железосодержащих минералов может быть достигнуто с использованием солянокислотной обработки [5].

Дифрактограммы легких фракций сероцветных и красноцветных шламов представлены на рисунке 4.

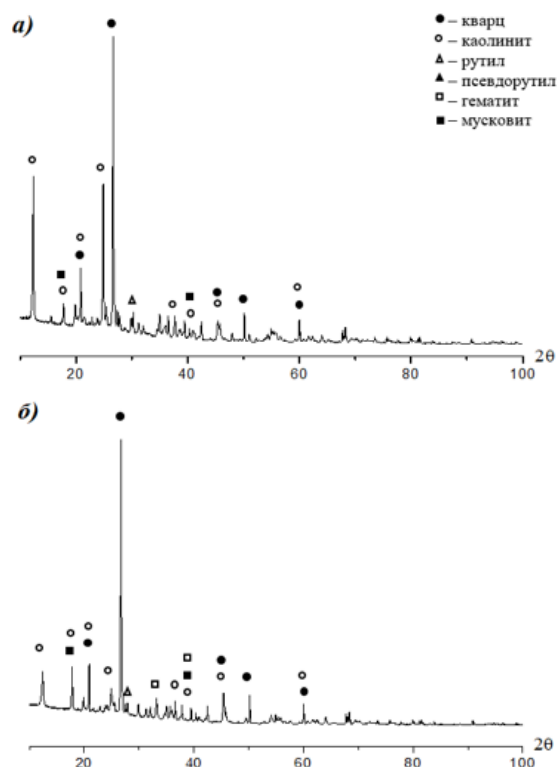


Рис. 4. Дифрактограммы легких фракций сероцветных (а) и красноцветных (б) шламов, полученных при гравитационном обогащении.

Согласно полученным дифрактограммам рисунка 4, основными фазами легкой фракции являются кварц, каолинит и в меньшей степени мусковит. Выход легкой фракции при гравитационном обогащении шламов составляет 63-72 % в зависимости от вида фракции. При доработке соответствующих показателей по составу, её возможно использовать для производства строительных материалов. Известно, что огнеупорные и тугоплавкие глины в зависимости от соотношения в них каолинита и других глинистых (гидрослюда, смектит) и не глинистых (кварц, оксиды железа и титана) компонентов могут быть сырьём для получения керамики, что является наиболее эффективным направлением их практического использования [6].

Заключение

Анализ вещественного состава красноцветных и сероцветных шламов Пижемского месторождения показал их существенное различие, главным образом, по содержанию титана, железа и РЗМ. Процесс гравитационного обогащения шламов с получением тяжелой и легкой фракции продемонстрировал свою эффективность для концентрирования ценных компонентов, прежде всего титансодержащих фаз с последующим их перспективным извлечением из тяжелой фракции и получением глин для производства строительных материалов из легкой фракции.

Список литературы

1. Макеев, А. Б. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман) - объект ближайшего освоения / Материалы XVI Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания, Воронеж, 13–18 сентября 2021 года. – С. 294-296.
2. Разработка крупнейшего в России Пижемского месторождения титана планируется с 2026 года. ТАСС. (Дата обращения: 28.05.2022) URL: <https://tass.ru/ekonomika/10247289>. – Текст: электронный.
3. Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – № 63(3-4). – С. 178-194.
4. Садыхов Г.Б., Макеев А.Б., Копьев Д.Ю. Минералого-технологические особенности титаноносных песчаников Пижемского месторождения // Металлы. – 2021. – № 5. – С. 117-129.
5. Бородина Д.Д., Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В., Тужилин А.С., Садыхов Г.Б. Влияние температуры солянокислотного выщелачивания на фазовое разложение шлама Пижемского месторождения // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды. Сборник материалов Всероссийской VIII конференции, посвященной 60-летию ПАО «Химпром». – 2020. – С. 138.
6. Горбачев Б.Ф., Красникова Е.В. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации // Строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 6-17.

УДК 577.114.7: 577.181.6

Кутова М.К., Красноштанова А.А.

Исследование экстракции фракций белков из люпиновой муки

Кутова Марина Константиновна, студентка 3 курса бакалавриата факультета биотехнологии и промышленной экологии; e-mail: m.kutovaya22@bk.ru

Красноштанова Алла Альбертовна, д.х.н., профессор кафедры биотехнологии.

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

В данной статье был проведен подбор условий, при которых достигается наилучший выход различных фракций белков люпиновой муки в результате многоступенчатой экстракции. Люпиновая мука является богатым источником белков альбуминов и глобулинов, которые широко применяются в пищевой промышленности и разработке функционального питания. Были подобраны наилучшие условия выделения проламинов, альбуминов, глобулинов.

INVESTIGATION OF EXTRACTION OF PROTEIN FRACTIONS FROM LUPINE FLOUR

Kutovaya Marina Konstantinovna, Krasnoshtanova Alla Albertovna.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

In this article, the selection of conditions under which the best yield of various fractions of lupine flour proteins is achieved as a result of multi-stage extraction was carried out. Lupine flour is a rich source of albumin and globulin proteins, which are widely used in the food industry and the development of functional nutrition. The best conditions for the release of prolamins, albumins, globulins were selected.

Keywords: protein extraction, lupine flour, extraction conditions, albumins

Введение

В связи с ростом населения планеты одной из актуальной проблем человечества в настоящее время является недостаток животного белка, поэтому расширение возможностей получения продуктов питания с частичной заменой животного белка растительным уже давно практикуется по всему миру, в том числе и в нашей стране. На данный момент одним из перспективных источников получения биологически ценного растительного белка являются зерна люпина. Люпин (*Lupinus*) – многолетнее или однолетнее растение из семейства бобовых. По содержанию белка может превосходить сою и другие бобовые растения. По данным различных источников содержание белка в данной культуре составляет 38-56%, жиров 5-10%, углеводов до 20%, минеральных веществ 3-4%. Зерна растения также отличаются повышенным содержанием незаменимых аминокислот, в том числе фенилаланина, метионина, треонина [1]. Таким образом, использование люпиновой муки в производстве мясных продуктов может не только повысить количество белка, разнообразить аминокислотный состав, но и снизить содержание жира в них, тем самым повлиять на снижение содержания холестерина.

В настоящее время соя и люпин являются лидерами в производстве комбикормов из-за ценного химического состава и хорошей усвояемости питательных компонентов животными и птицей [2]. Однако в России более предпочтительным является использование люпина, потому что соя является тропическим растением и выращивается в более теплом климате, и нуждается в создании определенных условий роста и подкормки, что делает её экономически невыгодным сырьём. Помимо этого, употребление пищи с добавлением люпина приводит к усиленному росту животных и птиц и благоприятно влияет на их здоровье.

Популярным становится добавление люпиновой муки в производстве пищевых продуктов. Всё чаще на полках магазинов появляются хлебобулочные изделия с пометкой «без глютена». Глютен – белковый компонент злаковых культур, который используется для придания липкости и клейкости тесту. Использование муки бобовых культур, в том числе люпиновой, может помочь людям с непереносимостью глютена употреблять пищу, которую ранее не могли ввиду своей болезни. Разработана рецептура и технологическое производство безглютеновых кексов с использованием муки люпина и его белкового изолята [3]. Также использование данного сырья обогащает хлебобулочные изделия ценными пищевыми компонентами. Анализ литературных данных показал, что хлеб на основе люпиновой муки отличается насыщенным вкусом, запахом, а также дольше не портится [4]. Всё чаще люпиновая мука находит применение в производстве макаронных изделий. Так, в США в рецептуру спагетти вносилась замена пшеничной муки люпиновой до 30%. В ходе эксперимента было установлено, что полученные изделия содержали больше усвояемого белка, чем приготовленные традиционно [5].

Известно, что белки люпиновой муки содержат четыре фракции: проламины (до 1% от общего количества белка), альбумины (до 40%), глобулины (до 35%), глютелины (до 5%) [6]. Альбумины – высокогидратированные белки, хорошо растворимые в воде, в водных растворах солей различной концентрации, разбавленных кислотах и щелочах, образующие осадок при добавлении спирта. Глобулины – слабогидратированные белки, растворимые в водных растворах нейтральных солей слабой и умеренной концентрации, разбавленных кислотах и щелочах, но не растворимые в воде. Проламины – белки, растворимые в спирте умеренной и высокой концентрации, слабых растворах кислот и щелочей, но не растворимые в воде,

солевых растворах. Глютелины – белки, не растворимые в воде, солевых растворах и спиртах [7]. Целью данного исследования является подбор наилучших условий проламинов и солерастворимых фракций белков в результате многоступенчатой экстракции из муки люпина.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования была взята люпиновая мука производства ООО «Компаньон Сити». В целях повышения эффективности экстракции белка мука была отмыта от крахмала по методике [8] с последующим высушиванием на воздухе. Оценку качества отмывки муки от крахмала проводили по реакции с йодом. Содержание сырого протеина определяли методом Кьельдаля. Концентрацию белков в растворах определяли спектрофотометрически микробиуретовым и биуретовым методами [9].

Экспериментальная часть

Перед началом исследования мука была отмыта от крахмала 3 раза, для этого к 10 граммам муки приливалось 100 мл воды, полученная суспензия непрерывно перемешивалась в течение 30 минут, после чего осадок отделялся центрифугированием и высушивался на воздухе. Определено содержание сырого протеина методом Кьельдаля, которое составило 42,19%. На первом этапе эксперимента проводился подбор условий экстракции проламинов. В качестве экстрагента был выбран 96-ый раствор этанола, поскольку данная фракция хорошо растворима в спиртовых растворах, а другие белки – нет. Сначала определяли гидромодуль, при котором достигается наибольший выход проламинов, для этого к 0,5 граммам навески муки добавляли 3, 4, 5 мл этанола. После чего была определена наилучшая температура экстракции. Гидромодуль варьировали от 7 до 9, т.к. при меньшем гидромодуле образовывалась неразделяемая вязкая масса, температуру варьировали от 40 до 60°C вследствие летучести экстрагента, а также возможной деструкции белка. Экстракцию проводили в течение 90 минут при перемешивании. Выход белка в этом и последующих исследованиях рассчитывали по отношению к содержанию сырого протеина в отмытой муке. Результаты эксперимента приведены на рисунках 1 и 2.

На приведенных гистограммах видно, что наибольший выход белка при гидромодуле 8 и температуре 50 °С – 3,3%. Дальнейшее увеличение гидромодуля нецелесообразно, поскольку при практически неизменной степени извлечения значительно возрастает расход этилового спирта. Кроме того, получаемые экстракты характеризуются низкой концентрацией белка, что усложняет его дальнейшее выделение. Для последующих исследований были выбраны следующие условия – гидромодуль 8, температура – 50 °С. Далее было проведено изучение динамики экстракции проламинов, результаты которого представлены на рис.3. В качестве экстрагента был также использован 96-ый раствор этанола при

гидромодуле 8, процесс проводили при температуре 50 °С.

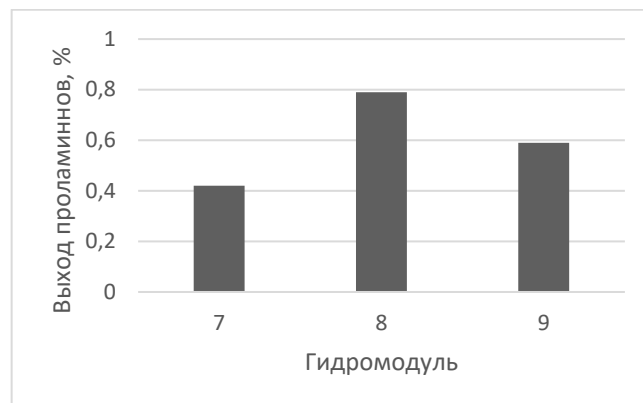


Рис.1. Зависимость выхода проламинов от гидромодуля экстракции

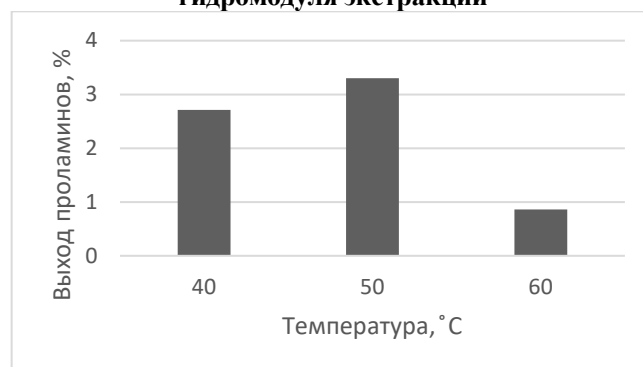


Рис.2. Зависимость выхода проламинов от температуры экстракции

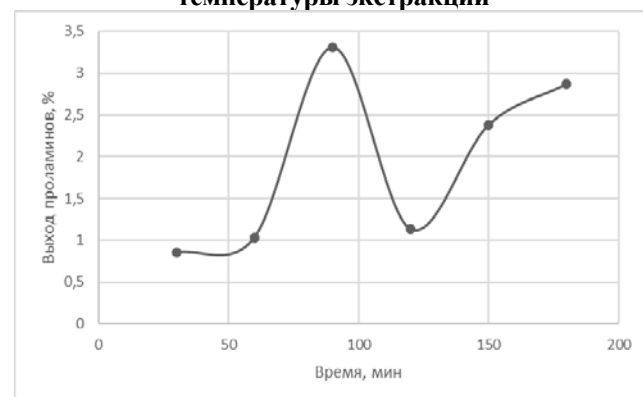


Рис.3. Зависимость выхода проламинов от времени экстракции

Экстракцию проводили в течение 3х часов, и по графику видно, что в течение 90 минут выход белка увеличивается, также виден отчетливый максимум – наилучшее время выделения проламинов составляет 90 минут. При 120 минутах наблюдается минимум, что можно объяснить погрешностью определения микробиуретового метода. Дальнейшее увеличение времени эксперимента нецелесообразно, поскольку это не приведет к сильному увеличению выходу проламинов и появлению второго максимума. На 90 минуте экстракции достигается максимальная концентрация проламинов – 1,7 г/л, выход относительно содержания сырого протеина в муке – 3,31%.

На втором этапе проводили подбор условий экстракции альбуминов. Исходя из литературных данных, в качестве экстрагента выбран 1-ый раствор

хлорида натрия, поскольку альбумины и глобулины хорошо растворимы в воде, солевых растворах, неконцентрированных кислотах и щелочах, в качестве твёрдой фазы – осадок после экстракции проламинов. Сначала был подобран гидромодуль. К навескам муки 1 г добавляли по 5-12 мл соли, экстракцию проводили в течение 90 минут при непрерывном перемешивании. Зависимость выхода альбуминов от гидромодуля представлена на рисунке 4.

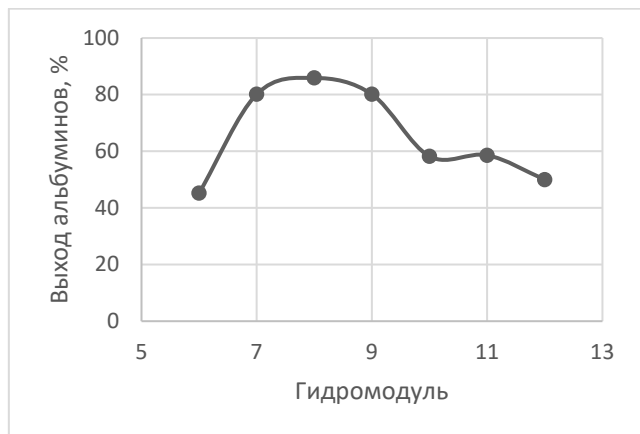


Рис.4. Зависимость выхода альбуминов от гидромодуля экстракции.

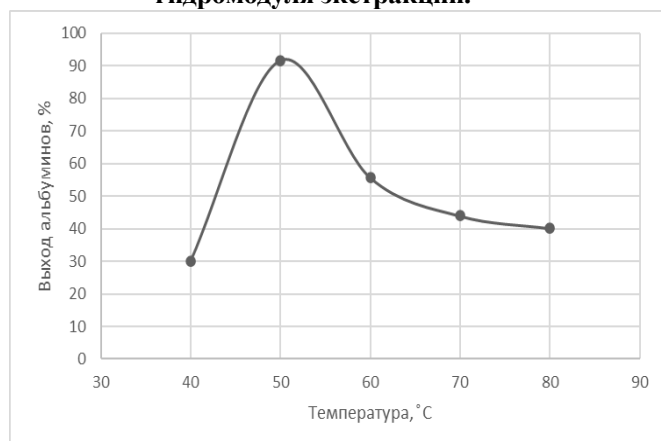


Рис.5. Зависимость выхода белка от температуры экстракции

Согласно графику увеличение выхода белка происходит до 120 минут, после чего уменьшается. При времени 120 минут достигается максимальная концентрация белка – 38,6 г/л, выход альбуминов составил протеина – 91,6% относительно содержания сырого протеина в образце.

Заключение

В результате исследования были подобраны наилучшие условия выделения проламинов: температура – 50°C, гидромодуль - 4, время – 90 мин, однако из-за низкого содержания данной фракции белков в муке, их выделение нецелесообразно, кроме того проламины являются наиболее аллергенной фракцией белков, поэтому для данного исследования неинтересны. Наилучшими условиями экстракции альбуминов являются температура – 50°C, гидромодуль – 8, время 120 минут. Поскольку при выделении альбуминов выход белка составлял от 40

Поскольку получаемые экстракты характеризуются высокой концентрацией белка, гидромодуль подбирали в диапазоне от 5 до 12. Анализируя результаты эксперимента, можно сделать вывод о том, что помимо альбуминов в экстракте содержатся и глобулины, поскольку их общий наибольший выход при гидромодуле 8 составил 85,9% от содержания сырого протеина в муке.

При выбранном гидромодуле экстрагента провели исследование экстракции фракции альбуминов и глобулинов от температуры в интервале 40-80°C. Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.

Из полученных данных видно, что максимальный выход белков равный 90% наблюдается при температуре 50°C, а при дальнейшем ее повышении выход снижается вследствие деструкции белка. После подбора наилучших гидромодуля и температуры исследовали динамику экстракции альбуминов. Процесс осуществляли в присутствии 1%-го раствора хлорида натрия в течение 3 ч при непрерывном перемешивании. Результат эксперимента приведен на рисунке 6.

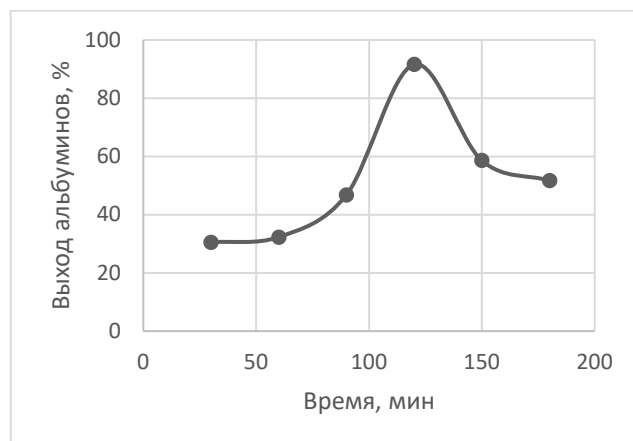


Рис.6. Зависимость выхода белка от времени экстракции

до 91% от общего содержания сырого протеина в муке можно сделать вывод о том, что экстракт содержит не только альбумины, но и глобулины, поэтому их дальнейшее выделение стоит проводить из общего экстракта. В качестве метода выделения глобулинов можно предложить осаждение в изоэлектрической точке, альбуминов – осаждение спиртом из полученного после выделения глобулинов супернатанта.

Список литературы

- Афоница Е., Яговенко Т. Биохимические свойства зерна белого люпина// Комбикорма. – 2018. – № 3. – С. 66-68.
- Штеле, А. Л. Кормовая ценность белого люпина для высокопродуктивной птицы// Белый люпин. – 2014. – № 1. – С. 15-21.

3. В. Н. Красильников, В. С. Мехтиев, М. Л. Доморошенко [и др.] Использование люпина узколистного при изготовлении безглютеновых кексов // Кондитерское производство. – 2013. – № 2. – С. 12-17.

4. Морозова, Е. В. Разработка технологии хлебобулочных изделий повышенной пищевой ценности с применением люпиновой муки // Современные тенденции развития науки и производства : Сборник материалов III Международной научно-практической конференции, Кемерово, 21–22 января 2016 года / Западно-Сибирский научный центр; Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева. Том III. – Кемерово: Общество с ограниченной ответственностью "Западно-Сибирский научный центр", 2016. – С. 133-135.

5. Руцкая, В. И. Опыт использования люпина и продуктов его переработки в пищевой промышленности (Обзор) / В. И. Руцкая, Н. В. Гапонов // Зернобобовые и крупяные культуры. – 2021. – № 1(37). – С. 83-89. – DOI 10.24412/2309-348X-2021-1-83-89.

6. Труфанова, Ю. Н. Люпин - перспективный источник полноценного пищевого белка // Технологии производства пищевых продуктов питания и экспертиза товаров: Сборник научных статей материалы Международной научно-практической конференции, Курск, 02–03 апреля 2015 года / Ответственный редактор: Горохов А.А.. – Курск: Закрытое акционерное общество «Университетская книга», 2015. – С. 171-173.

7. Ганеева Л.А. Биохимия. Практикум: Учебное пособие по курсу «Медицинская биохимия» /Л. А. Ганеева, Л.И. Зайнуллин, З.И. Абрамова, Н. Х. Тенишева. — Казань: ИСБ, 2015. — 176 с.

8. Шульц Л. В., Красноштанова А. А. Оптимизация процесса экстракции белка из кукурузной муки //Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV. – 2020. – С. 19

9. Белодед А.В. Химия биологически активных соединений. Практикум: учебное пособие/ А. В. Белодед. - М.:РХТУ им. Д.И. Менделеева, . - 87 : а-ил.- Библиогр.: с. 87. – 2017

УДК 621.039+620.9:504

Прутских М.С., Рожкова Т.В., Ермоленко Б.В.

Сравнительная оценка потенциалов атомной и возобновляемой энергетики

Прутских Максим Сергеевич, аспирант 2 года обучения факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: maxim.prutskikh@yandex.ru;

Рожкова Татьяна Владимировна, студентка 1 курса магистратуры факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева;

Ермоленко Борис Викторович, к.т.н., доцент факультета биотехнологии и промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

Проанализировано современное состояние атомной энергетики, описаны её преимущества в сравнении с использованием традиционных источников ископаемого органического топлива. Проведено сравнение с возобновляемыми источниками энергии, а также предложен инструмент для эколого-экономического анализа применения ядерных и возобновляемых источников энергии с помощью расчёта энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов использования энергетических источников различных видов.

Ключевые слова: атомная энергетика, ветроэнергетика, солнечная энергетика, потенциал, электроэнергетический, теплоэнергетический, топливный, ресурсосберегающий, экологический, экономический, эколого-экономический, информационно-вычислительная система

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE POTENTIALS OF NUCLEAR AND RENEWABLE ENERGY

Prutskikh M.S., Rozhkova T. V., Ermolenko B.V.,

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

The current state of nuclear energy is analyzed, its advantages are described in comparison with the use of traditional sources of fossil fuels. A comparison with renewable energy sources is made, and a tool is proposed for the environmental and economic analysis of the use of nuclear and renewable energy sources by calculating the energy, resource-saving, environmental and economic potentials of using various types of energy sources.

Keywords: nuclear power, wind power, solar power, potential, electric power, thermal power, fuel, resource-saving, ecological, economic, ecological-economic, information-computing system

Атомная и возобновляемая энергетика - прекрасные альтернативы имеющимся на данный момент традиционным источникам энергии. В настоящее время из возобновляемых источников энергии наибольшее распространение получили солнечная энергия и энергия ветра. Согласно отчёту о функционировании ЕЭС России в 2022 году выработка электроэнергии на атомных электростанциях (АЭС) составила 223371 млн кВт*ч, ветровые электростанции (ВЭС) выработали 5500 млн кВт*ч, солнечные (СЭС) - 2109 млн кВт*ч.

Главным преимуществом АЭС является практическая независимость от источников топлива. Примерно 1 килограмм урана с обогащением до 4% при полном выгорании выделяет энергию, эквивалентную энергии 100 тонн каменного угля или 60 тонн нефти. Помимо этого, по данным Росатома, за 2022 год выработка энергии атомными электростанциями вместо ее производства генерирующими установками, использующими ископаемое органическое топливо, предотвратила выбросы в атмосферу около 109 млн т. CO₂-эквивалента парниковых газов (примерно 9,4 кг CO₂-экв/кВт*ч), что свидетельствует о высокой климатической безопасности АЭС. Одним из главных аргументов в пользу применения атомной энергетики по сравнению с ветром и солнцем – это постоянство выработки электроэнергии, которое позволяет реагировать на перепады в напряжении и нагрузке и не

зависит от внешних факторов, что отражается в значении коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) – около 90%. Однако, у АЭС есть свои недостатки. В первую очередь – это радиофобия. Несмотря на повышенные требования безопасности тяжелые последствия возможных аварий остаются главным фактором недоверия к АЭС. С точки зрения экологии весомым недостатком является тепловое загрязнение при больших расходах технической воды, однако стоит отметить, что подобная проблема может быть решена созданием искусственных водохранилищ или градирен. По данным базы информационной системы о ядерных энергетических реакторах (PRIS) на 2022 год, общая электрическая мощность действующих в мире атомных электростанций (АЭС) достигла 394 ГВт, выработка электроэнергии составила 2653,1 ТВт*час (9,8 % от общей выработки), 422 ядерных реакторов (энергоблоков) на 192 АЭС снабжают электрической и тепловой энергией потребителей в 31-й стране мира, являясь одним из значимых источников энергии. К странам, входящим в первую пятерку по производству электроэнергии на АЭС относятся США, КНР, Франция, Россия и Южная Корея. Влияние высокой степени морального и физического износа реакторов старых поколений на эффективность и безопасность их работы привели к необходимости замены этого оборудования новым или модернизированным. Так к началу 2023 года 56 энергоблоков имели статус строящихся, а 201

энергодблок был выведен из эксплуатации. Осуществляется строительство и новых атомных электростанций. Создание и эксплуатация АЭС в различных странах мира ограничено имеющимися у них возможностями в производстве или импорте топливного урана. Доля объемов его производства и размеров запасов урана, оцениваемая по первым 10 странам мира: Казахстан – 45% и 15% соответственно, Австралия - 12% и 28%, Намибия – 10% и 7%, Канада – 8% и 9%, Узбекистан – 7% и 2%, Нигер – 5% и 5%, Россия – 5% и 8%, Китай - 4% и 4%, Украина – 1% и 2%, Индия – 1% и 1,6% [1].

К ключевым аргументам против развития атомной энергетики обычно относят: риски масштабных аварий, зависимость от поставщиков топливного урана, высокую стоимость энергетических объектов (около 7500 \$/кВт), длительность строительства (порядка 10 - 13 лет), существование проблемы утилизации отработанного ядерного топлива, невозобновляемость урана как энергетического ресурса, отношение общественности к этому виду энергии.

Позитивными факторами, способствующими появлению новых атомных электростанций и замене устаревшего оборудования более современными реакторами, являются: отсутствие в процессе эксплуатации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, включая парниковые газы, высокая плотность энергии, снижающая затраты на приобретение и доставку топлива, надежность и устойчивость энергоснабжения, близость коэффициента использования установленной мощности к 90%. Перечисленные выше достоинства АЭС обусловили процесс замещения тепловых электростанций, работающих на ископаемом органическом топливе, атомными. Здесь в качестве их главных конкурентов выступают основные виды возобновляемых источников энергии - ветровые, солнечные и гидро.

В настоящий момент применение возобновляемых источников энергии постоянно увеличивается. Согласно Renewable Capacity Statistics 2023 мощности выросли на 295 ГВт, 60% из новых мощностей были введены в эксплуатацию в Китае. Общая мощность всех электростанций на основе возобновляемых источников энергии составила 3372 ГВт и увеличила долю в общей мировой энергосистеме до 40,2%. Почти 90% новых мощностей - это ветровые и солнечные электростанции. Солнечная и ветровая энергетика выросли за 2023 год на 191 ГВт и 75 ГВт. По прогнозам международного сообщества, в ближайшие годы солнечная и ветровая энергетика обойдут гидроэнергетику по показателям установленной мощности. Международное энергетическое агентство опубликовало отчет, согласно которому в 2023 году инвестиции в возобновляемую энергетiku, атомную энергетiku будут в соотношении 1,7:1, в пользу альтернативных видов энергии. Также в числе прочего в нем зафиксирован тот факт, что впервые инвестиции в солнечную энергетiku превысят инвестиции в добычу нефти. Основные растущие рынки: Азия, Европа, Северная и Южная Америка. Большинство европейских

стран уже заявили о своих масштабных целях по достижению климатически нейтрального производства электроэнергии к 2050 году. В передовых странах уже сейчас доля энергии, которая получается с помощью ВИЭ составляет более 50%. Успехи в 2022 году в Российской Федерации в этой области сравнительно невелики. Установленная мощность ВИЭ составила всего 5,78 ГВт, часть проектов была заморожена. Прирост мощностей оказался совсем незначительным – было введено в эксплуатацию всего 420 МВт. На данный момент по установленной мощности солнечной и ветровой энергетики Россия отстает от большинства продвинутых в этой отрасли стран в десятки раз, а от Китая - в 170 раз [2,3,4].

При эксплуатации возобновляемых источников энергии не осуществляются выбросы в атмосферу парниковых газов и других загрязняющих веществ (как и на АЭС) и также не происходит ее теплового загрязнения. Однако, как и у атомных электростанций, у данного вида ВИЭ имеются не только достоинства. Один из самых часто упоминаемых недостатков – это нестабильность генерации энергии, а именно зависимость ее от внешних условий – недостаточной скорости ветра или уровня инсоляции, которые могут препятствовать выработке необходимого количества электроэнергии в рассматриваемый момент времени и приводить к низким значениям КИУМ. В связи с этим необходимы решения, которые бы учитывали нестабильность в работе таких электростанций, а также позволили бы упростить выбор направления инвестирования средств в новые объекты возобновляемой энергетики в разных точках страны, тем самым ускорив переход к углеродно-нейтральной экономике.

Для решения этой проблемы при инвестиционном проектировании новых электростанций в районах их потенциального размещения необходимо проводить сравнительный эколого-экономический анализ эффективности применения ядерных и возобновляемых источников энергии. Информационной основой для обоснования выбора направлений инвестирования средств может служить разработанная нами система энергетических, ресурсосберегающих, экологических и экономических потенциалов использования энергетических источников различных видов. Введены понятия и предложены методы оценки потенциалов:

- энергетических по выработке энергии ВИЭ - электроэнергетических (кВт·ч/г), теплоэнергетических (Гкал/г), топливных (т.у.т./г);
- ресурсосберегающих по экономии топлива при использовании ВИЭ - природного газа (1000 м³/г), угля разных месторождений (т/г), мазута разных марок (т/г), дизельного топлива разных марок (т/г), пресной воды (1000 м³/г);
- экологических по предотвращению загрязнения окружающей среды - выбросами загрязняющих веществ в атмосферу (т/г, т СО-экв./г, т СО₂-экв./г), сбросами загрязняющих веществ в водные объекты (т/г, т TiO₂-экв./г), в результате размещения отходов (т/г, т IV кл.оп.-экв./г);

– экономических по изменению финансовых затрат – инвестиционных экономических (руб.), экономических ресурсосбережения (руб./г),

экономических эксплуатационных (руб./г), эколого-экономических (руб./г).

В общем виде, укрупненная блок-схема алгоритма оценки всех видов потенциалов представлен ниже на рисунке 1.



Рис. 1. Основные этапы расчёта потенциалов альтернативных источников энергии

В рассматриваемом случае, если при проведении анализа ориентироваться только на равенство годового количества энергии, производимой атомной, ветровой или солнечной электростанциями с учетом величины их коэффициентов использования установленной мощности, то между значениями энергетических, ресурсосберегающих, экологических и эколого-экономических потенциалов разных объектов генерации различия отсутствуют. Величины остальных экономических потенциалов будут разными вследствие имеющихся отличий в затратах на капитальное строительство и в значениях КИУМ. Учет разницы в продолжительности процесса строительства атомных и ветровых (солнечных) электростанций, в среднем около 10 лет, позволяет оценить дополнительный вклад в энергетические, ресурсосберегающие и экологические потенциалы солнечных (ветровых) энергетических установок в результате их функционирования в период строительства АЭС. В это время происходит замещение ими традиционных источников энергии, и потенциалы этого замещения, деленные на нормативный срок окупаемости капитальных вложений, добавляются к перечисленным выше годовым потенциалам.

Для оценки потенциалов различных видов источников энергии на кафедре промышленной экологии РХТУ разработана информационно-вычислительная система (ИВС). ИВС позволяет работать с исходной информацией, имеющей случайный характер, – метеорологической информацией о скоростях ветра и инсоляции (ветровая и солнечная энергетика) и с детерминированными исходными данными – показателями образования различных видов отходов в разных административно-территориальных

единицах страны (энергетическое использование отходов), характеристиками источников низкопотенциального тепла, гидроэнергетическими характеристиками рек, энергетическими показателями атомных и традиционных тепловых электростанций.

Система готовит информацию для проведения эколого-экономического обоснования вариантов формирования региональных программ развития альтернативной энергетики, выбора направлений инвестирования средств в строительство энергетических объектов, использующих ядерные, возобновляемые и традиционные источники энергии, инвестиционного проектирования распределенных систем энергоснабжения в различных точках страны.

Список литературы

1. The Database on Nuclear Power Reactors // IAEA. – 2023. URL: <https://pris.iaea.org/PRIS/home.aspx> (дата обращения: 17.05.2023).
2. Инвестиции в солнечную энергетику впервые превысят инвестиции в добычу нефти в текущем году // RenEn – 2023. URL: <https://renen.ru/investitsii-v-solnechnuyu-energetiku-vpervye-prevysyat-investitsii-v-dobychu-nefti-v-tekushhem-godu/> (дата обращения 25.05.2023)
3. Renewable capacity statistics 2023 // IRENA – 2022- 69 pp. URL: <https://www.irena.org/Publications/2023/Mar/Renewable-capacity-statistics-2023> (дата обращение: 15.05.2023).
4. Российская ассоциация развития возобновляемой энергетики (АРВЭ) опубликовала данные о развитии сектора в Российской Федерации в прошлом году // С.О.К. – 2023. URL: https://www.c-o-k.ru/market_news/itogi-razvitiya-vie-v-rossii-v-2022-godu (дата обращения: 16.05.2023).

**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

№ 12 (274)

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